

## SUR LA STABILITÉ THERMIQUE DES ÉTALONS ANALYTIQUES. VI\*

CLÉMENT DUVAL

avec la collaboration technique de  
Mlles COLETTE WADIER ET YVETTE SERVIGNE*Laboratoire de Recherches Micro-analytiques, École Nationale Supérieure de Chimie, Paris (France)*

Poursuivant l'étude thermogravimétrique et spectrophotométrique des substances utilisables comme étalons en analyse volumétrique, nous présentons aujourd'hui nos résultats avec 12 nouvelles substances, à savoir: l'acide nitrilotriacétique, le thiosulfate de strontium, le nitrite de sodium, l'acide phosphomolybdique, le paraperiodate de sodium, le persulfate de potassium, le chlorure d'aluminium, le pyrosulfate de sodium, l'alun d'aluminium et d'ammonium, le sulfate de fer(II), le sel de Mohr, l'alun de fer ammoniacal.

Les courbes de thermolyse ont été réalisées comme d'habitude par voie photographique et par voie graphique, sur 200 mg environ de substance et avec une vitesse de chauffe de 300° par heure. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés par la méthode des poudres (au besoin en les agglomérant avec un peu de vaseline) sur un spectromètre Perkin-Elmer 12C, équipé avec un prisme de sel gemme.

*Acide nitrilotriacétique*

L'acide nitrilotriacétique est parfaitement sec et se montre stable jusqu'à 286° (Fig. 1). La décomposition se produit subitement et le creuset est vidé complètement à 638°.

Le spectre infrarouge, à côté de la bande très forte du carboxyle à 1742  $\text{cm}^{-1}$ , indique 722 (aF), 730 (aF), 745 (aF), 865 (F), 902 (TF), 966 (TF), 1010 (TF), 1074 (aF), 1206 (aF), 1238 (aF), 1335 (F)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Thiosulfate de strontium*

Le produit qui nous a servi comme point de départ, cristallisé au-dessus de 50°, retient 1 molécule d'eau qui disparaît très lentement entre 70 et 180° (Fig. 2), plus rapidement ensuite; il faut compter que le départ complet de l'eau n'est pas effectué avant 240° mais alors le sel se dissocie; du soufre se dégage et le palier sensiblement horizontal obtenu entre 350 et 507°, correspond à un mélange de sulfate, de sulfite et de sulfure en évolution. Au-dessus de cette dernière température, le gain d'oxygène devient important et l'on arrive au sulfate de strontium sans sulfure dès 700°. En conclusion, pour faire une liqueur titrée avec cet étalon, on ne dépassera pas 170° pour le séchage du sel.

\* Pour le cinquième mémoire de cette série, voir *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957) 545.

Le spectre infrarouge de ce sel avait déjà été examiné par DUVAL ET LECOMTE<sup>1</sup>. Dans la région de 6 à 15  $\mu$ , nous relevons les bandes très fortes: 1019, 1113 et 1166  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Nitrite de sodium*

Le nitrite de sodium sec, blanc, non hygroscopique, extrait d'un flacon neuf, se montre rigoureusement stable jusqu'à 538°. Commence alors une décomposition lente se prolongeant jusque vers 750°, puis plus rapide entre 792 et 956° et vers 1000°, il reste l'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$ . Nous ne sommes donc pas d'accord avec OSWALD<sup>2</sup> qui indique 320° pour le début de la dissociation, ni avec RAY<sup>3</sup> qui indique vers 500° une transformation en nitrate; le gain de poids correspondant n'est pas accusé sur notre courbe (Fig. 3).

Dans la région du sel gemme, ce sel donne une bande forte déjà connue pour 825  $\text{cm}^{-1}$ ; MILLER ET WILKINS<sup>4</sup> donnent 831 (m). Dans l'eau, nous trouvons la bande très forte 1240 et faible 1338  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Acide phosphomolybdique*

L'acide phosphomolybdique (produit Merck) ne possède pas, comme l'on sait, un degré d'hydratation fixe quoique FINKENER<sup>5</sup> indique la composition  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 58\text{H}_2\text{O}$ . Le produit de départ contenait environ 36 $\text{H}_2\text{O}$ . De son côté DUPUIS<sup>6</sup> a préparé un acide phosphomolybdique contenant 32 molécules d'eau. Parfois le produit de départ en contient un nombre supérieur à 58 molécules et sans aucun accident dans la courbe de thermolyse pour cette teneur en eau. Il en résulte que l'on ne peut pas peser cet acide tel qu'il sort du flacon. Toutefois, lorsqu'on le chauffe à 116°, on arrive à la composition  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  qui se maintient jusqu'à 412°. Là commence la déshydratation et de 477 à 757° s'étend le palier du corps anhydre pour notre vitesse de chauffe. Alors commence la sublimation de l'anhydride molybdique qui s'effectue rapidement au-delà de 802°. On possède donc deux formes de pesée: produit à 3 $\text{H}_2\text{O}$  et produit anhydre, pour ce corps (Fig. 4).

Le spectre infrarouge réalisé sur poudre, avec le produit Merck à 36 $\text{H}_2\text{O}$  environ, nous montre une bande très large allant de 791 à 832  $\text{cm}^{-1}$  et 5 bandes très fortes pour 899, 959, 982, 1061, 1626  $\text{cm}^{-1}$ . L'interprétation en a déjà été donnée par DUVAL ET LECOMTE<sup>7</sup>.

#### *Paraperiodate de sodium*

Ce sel de formule  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ , d'accord avec RAMMELSBERG<sup>8</sup>, est anhydre et stable jusqu'à 207° où commence une décomposition lente donnant naissance à: de l'eau, de l'oxygène, de l'iodate, de l'iodure et de l'oxyde de sodium. Puis, au-dessus de 821°, l'iodate et l'iodure se subliment (Fig. 5).

Le spectre infrarouge ne nous a donné que des bandes faibles pour 761, 882, 916, 1150, 1206 et 1644  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Persulfate de potassium*

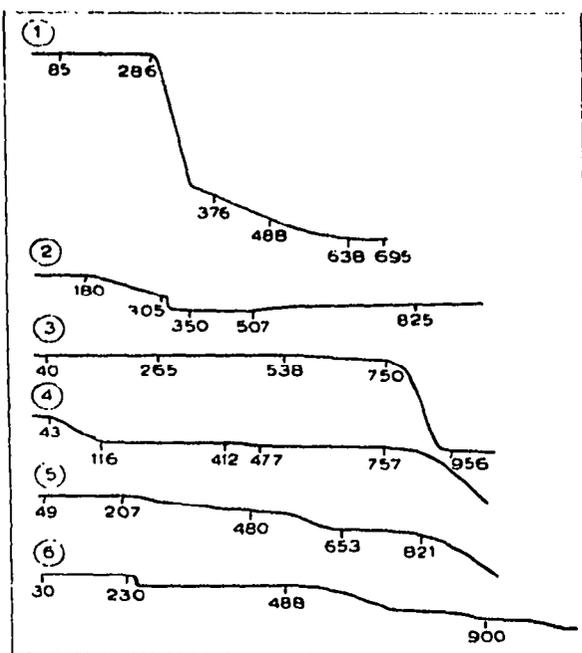
La décomposition thermique a été étudiée par LEVI ET MIGLIORINI<sup>9</sup>. Le persulfate de potassium anhydre ne change pas de poids jusqu'à 230°. Il se décompose alors brusquement avec perte d'oxygène en fournissant du pyrosulfate de potassium, stable

à son tour jusqu'à 488°. Après quoi, une nouvelle décomposition a lieu en anhydride sulfurique et sulfate de potassium, décomposition qui s'achève vers 900° (Fig. 6).

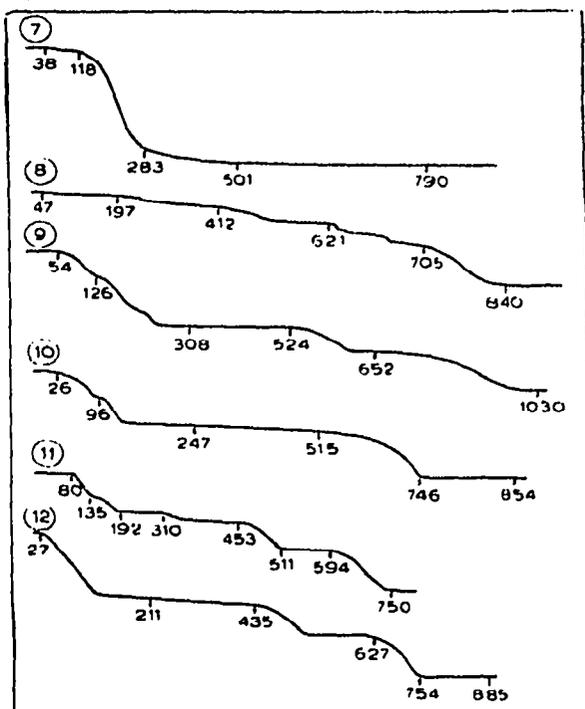
Le spectre infrarouge a déjà été fourni par PASCAL, DUVAL, LECOMTE ET PACAULT<sup>10</sup>; il donne les bandes: 900 (aF), 1059 (TF), 1254 (TF). Ces nombres sont d'accord avec ceux que nous avons reproduits plus récemment, à sec et en solution<sup>11</sup>.

#### Chlorure d'aluminium

Le chlorure d'aluminium extrait d'un flacon neuf possède la formule  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Toutefois, la manipulation nécessaire pour le mettre dans le creuset lui fait gagner un peu d'humidité dont la perte jusqu'à 38° est signalée sur la courbe de thermolyse (Fig. 7). L'hexahydrate paraît stable entre 38 et 118°; après quoi, une hydrolyse et une déshydratation conduisent à l'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , assez rapidement jusqu'à 500°, puis



Figs. 1-6.



Figs. 7-12.

excessivement lentement après. Vers 800° l'opération paraît terminée. PARRAVANO ET MONTORO<sup>12</sup> indiquent que cette transformation est complète à 1180°, mais il n'en est rien avec notre mode de chauffage.

Les six molécules d'eau sont assurément de constitution et conduisent à une bande extrêmement large entre 808 et 858  $\text{cm}^{-1}$  et à une bande fine à 1626  $\text{cm}^{-1}$  (qui est peut-être due à l'humidité captée par le corps au moment de confectionner la cuve).

#### Pyrosulfate de sodium

Le produit que nous avons eu entre les mains se présentait sous forme de plaques quelque peu hygroscopiques qu'il n'est pas recommandé de peser à la sortie du flacon.

Bibliographie p. 25

La stabilité se manifeste jusque vers 197° (contrairement au sulfate acide de sodium NaHSO<sub>4</sub>, qui n'est pas un étalon mais que nous avons examiné par comparaison; il perd de l'eau dès 43°). Le pyrosulfate, au-dessus de 197° perd de l'anhydride sulfurique jusque vers 800° et à partir de 840° apparaît le palier horizontal du sulfate neutre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'équation:



n'a pas été vérifiée d'une manière rigoureuse et le point de fusion mesuré sur un échantillon sorti d'un flacon neuf est 147° (en désaccord avec les nombres trouvés par CAMBI ET BOZZA<sup>13</sup>, qui donnent 400.9° et qui indiquent aussi qu'à cette température le produit n'est pas dissocié) (Fig. 8).

Le spectre infrarouge dans la région du sel gemme, s'accorde assez bien avec celui des corps renfermant l'ion du type X<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et accuse les bandes: 856 (F), 895 (f), 1040 (aF), 1060 (aF), 1074 (f), 1166 (TF), 1245 (TF) cm<sup>-1</sup>.

#### *Alun d'aluminium et d'ammonium*

Il est permis de lui supposer la formule NH<sub>4</sub>[Al(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O, par analogie avec la formule expérimentale donnée pour l'alun de chrome. Toutefois, il faut le remarquer, cet alun est assurément un complexe plus imparfait dans le cas de l'aluminium que dans le cas du chrome. La courbe de thermolyse est reproduite sur la Fig. 9 jusqu'à 1030° et nous en avons recommencé des fractions pour interpréter commodément la nature des produits apparus suivant les paliers. Ceci dit, l'alun à 12H<sub>2</sub>O dont 6 à l'état d'eau de cristallisation, est stable jusqu'à 54°. Il perd la totalité de son eau jusque vers 310°, en 3 étapes qui ne sont d'ailleurs pas très nettement séparées avec notre vitesse de chauffe, c'est-à-dire d'abord la perte des 6 molécules d'eau de cristallisation jusque vers 126°, puis la perte de 4 molécules d'eau combinée à l'acide sulfurique jusque vers 170°, enfin la perte de 2 molécules d'eau disposées aux extrémités de l'axe quaternaire de l'octaèdre de Werner. Il faut noter tout de suite que le produit figurant suivant le palier presque horizontal entre 308 et 524°, n'est pas le sel double (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, mais plutôt un complexe du type NH<sub>4</sub>[Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. En effet, le sulfate d'ammonium, d'après des expériences précédentes, aurait déjà disparu par sublimation et dissociation; ainsi pour début de sa décomposition, CASPAR<sup>14</sup> indique 355° et JÄNECKE<sup>15</sup> 357°. Dans notre expérience, le sulfate d'ammonium, par suite de l'ouverture du complexe, s'échappe entre 524 et 620° environ. Il reste alors du sulfate d'aluminium, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, qui commence à se dissocier progressivement vers 652° et l'alumine apparaît dès 1030°.

Nous avons soigneusement vérifié que cette alumine était exempte d'ion SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, que le sulfate d'aluminium était exempt d'ammoniac et que ce corps contenu dans le sel anhydre et dans le sel dodécahydraté correspondait bien aux formules annoncées.

Le spectre infrarouge, qui est d'ailleurs le même pour tous les aluns à 12 molécules d'eau, montre deux bandes très fortes pour 918 et 1017 cm<sup>-1</sup>, relatives au groupement SO<sub>4</sub>.

#### *Sulfate de fer bivalent cristallisé*

Les échantillons parfaitement verts et provenant d'un flacon neuf, ne contiennent pas 7 molécules d'eau mais des quantités voisines de 6 et sur la courbe de thermolyse

(Fig. 10), on observe que la perte de poids se produit dès la température ordinaire. Les 6 ou 7 molécules d'eau ne partent pas d'un seul coup et l'allure de la courbe dépend beaucoup de la vitesse de chauffage. On peut dire, en gros, que 3 molécules d'eau partent entre 26 et 96°, déjà avec oxydation partielle, que 3 autres molécules disparaissent entre 100 et 140° (quelques auteurs avant nous avaient donné 110-120 ou 160°). Le départ de la dernière molécule se fait en même temps qu'une altération profonde ne conduisant ni au sulfate de fer(II) anhydre, ni à un sulfate de fer(III) anhydre, sans toutefois qu'il y ait de palier très net. SAITO<sup>16</sup>, par chauffage linéaire de 1° par minute, avait donné 540-550° pour le domaine d'existence de ce sulfate basique, qui pourrait s'écrire  $2\text{SO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , corps déjà signalé. Il perd alors l'anhydride sulfurique et au-dessus de 720° commence le palier qui correspond à l'oxyde salin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig. 10).

Le spectre infrarouge montre naturellement la bande très forte pour  $1103 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la triple dégénérée du groupement  $\text{SO}_4$ , une bande large entre 812 et  $828 \text{ cm}^{-1}$ , puis des bandes beaucoup plus faibles pour 887, 988, 1016 et  $1150 \text{ cm}^{-1}$ .

### Sel de Mohr

Le sel de Mohr sorti du flacon ne montre pas de perte d'humidité sur aucun de nos enregistrements. Il ne faut pas dépasser 80° pour le sécher. La perte des 6 molécules d'eau est compliquée par un léger départ d'ammoniac et une oxydation du fer, de sorte qu'entre 192 et 310°, on aboutit à  $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$  correspondant en quelque sorte à l'alun anhydre, triple opération qui s'effectue jusque vers 453°. Il est impossible d'obtenir des paliers rigoureusement horizontaux. Entre 453 et 511° et entre 2 molécules du corps  $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ , s'échappe une molécule de sulfate d'ammonium; il reste alors, sur un nouveau palier s'étendant de 511 à 594°, du sulfate de fer(III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , qui n'est jamais rigoureusement pur. Alors commence la dissociation bien connue :



mais comme on n'opère ni dans le vide, ni dans un milieu très réducteur mais dans l'air, le produit final, au-dessus de 750°, est l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Nous avons effectué des dosages répétés de fer correspondant à différentes températures de ce graphique (Fig. 11), mais il faut bien convenir que la thermolyse du sel de Mohr est une opération très compliquée et que les résultats manquent de netteté.

Le spectre infrarouge du sel de Mohr n'accuse pas la présence de la bande très forte de  $1103 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement  $\text{SO}_4$ , mais celle de 980 qui se retrouve chez les sulfates complexes. D'autre part, nous avons deux bandes fortes, l'une à 1385, l'autre à  $1475 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent à l'ammoniac et à l'eau. C'est sans doute à cette dissimulation dans un complexe, que le sel de Mohr doit sa plus grande stabilité vis-à-vis de l'oxygène de l'air.

### Alun de fer et d'ammonium

L'alun de fer et d'ammonium est un corps que l'on ne peut peser directement car il perd de l'eau dès la température ordinaire. Par suite, dans l'hypothèse de la formule  $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nous n'observons pas comme dans le cas de l'alun de chrome, trois paliers successifs pour le départ des 6 molécules d'eau de cristallisation, des 4 molécules d'eau combinée au soufre et des 2 molécules d'eau du complexe.

Cette eau part d'une manière continue jusque vers 211°. Là commence un palier rectiligne mais non horizontal, s'accordant assez bien avec la formule de l'alun anhydre,  $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ , puis au-dessus de 435°, ce nouveau complexe se détruit à son tour, perdant du sulfate d'ammonium et nous tombons, comme dans le cas précédent, sur le sulfate de fer(III), se dissociant pour conduire à l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig. 12). Nous avons d'ailleurs tracé par comparaison, la courbe de dissociation du sulfate de fer(III) et, dans ce dernier cas, si la dissociation commence bien vers 600°, elle ne s'achève que plus haut, à 770° au lieu de 750°, avec la même vitesse de chauffe.

Le spectre infrarouge montre encore nettement que ce sel est un complexe ; d'ailleurs, sa couleur et les expériences de migration d'ions l'indiquaient déjà. La bande forte de  $1103 \text{ cm}^{-1}$  du groupement  $\text{SO}_4$  a disparu ; elle est remplacée par deux bandes fortes à 993 et  $1063 \text{ cm}^{-1}$ . Signalons encore d'autres bandes fortes à 1373 et 1450 dues à l'ammoniac et à l'eau et des bandes très faibles à 871, 887, 1137, 1174 et  $1216 \text{ cm}^{-1}$ .

### RÉSUMÉ

Nous avons étudié 12 substances pouvant servir d'étalons en analyse volumétrique, en insistant surtout sur la pyrolyse de 3 sels de fer.

### SUMMARY

Twelve substances, which can be used as standards in volumetric analysis were studied, special attention being paid to the pyrolysis of the three iron salts among these substances.

### ZUSAMMENFASSUNG

Es werden 12 Substanzen beschrieben, die bei der Mass-analyse als Standarde verwendet werden können, darunter 3 Eisensalze, deren Veränderungen durch Pyrolyse besonders betrachtet werden.

### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> R. DUVAL ET J. LECOMTE, *Compt. rend.*, 213 (1941) 998.
- <sup>2</sup> M. OSWALD, *Ann. chim.*, [9] 1 (1914) 100.
- <sup>3</sup> P. RÂY, *J. Chem. Soc.*, 87 (1905) 183.
- <sup>4</sup> F. A. MILLER ET C. H. WILKINS, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 1255.
- <sup>5</sup> R. FINKENER, *Ber.*, 11 (1878) 1638.
- <sup>6</sup> T. DUPUIS, *Thèse*, Paris, 1954, p. 16.
- <sup>7</sup> C. DUVAL ET J. LECOMTE, *Bull. soc. chim. France*, 14 (1947) 101 et 276.
- <sup>8</sup> C. RAMMELSBERG, *Ann. Physik u. Chem. (Poggendorf)*, 134 (1868) 374.
- <sup>9</sup> M. G. LEVI ET E. MIGLIORINI, *Gazz. chim. ital.*, 36 (1906) 599 et 38 (1908) 583.
- <sup>10</sup> P. PASCAL, C. DUVAL, J. LECOMTE ET A. PACAULT, *Compt. rend.*, 233 (1951) 118.
- <sup>11</sup> C. DUVAL, *Compt. rend.*, 240 (1955) 1646.
- <sup>12</sup> N. PARRAVANO ET V. MONTORO, *Atti. accad. naz. Lincei, Rend.*, [6] 7 (1928) 885.
- <sup>13</sup> L. CAMBI ET G. BOZZA, *Ann. chim. appl.*, 13 (1923) 224.
- <sup>14</sup> C. CASPAR, *Ber.*, 53 (1920) 821.
- <sup>15</sup> R. JÄNECKE, *Z. anorg. Chem.*, 33 (1920) 279.
- <sup>16</sup> H. SAITO, *Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ.*, 16 (1927) 49.

Reçu le 23 mai 1958