

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

CLÉMENT DUVAL

avec la collaboration technique de

COLETTE WADIER

*Laboratoire de Recherches microanalytiques, Paris (France)\*\**

(Reçu le 2 mars 1960)

Dans cette huitième série, nous présentons une étude thermogravimétrique et spectrophotométrique relative aux douze corps suivants: acétate de baryum, acétate de plomb, nitrate de plomb, nitrate de potassium, chlorure de magnésium, nitrate d'ammonium, citrate d'ammonium, nitrate de cobalt, nitrate d'uranium, téréphthalate de sodium, sulfure de sodium, palmitate de potassium.

Toutes ces substances ont été chauffées sur la thermobalance à enregistrement photographique, avec échauffement linéaire de 300° par heure et avec des poids de substance de l'ordre de 200 mg. Les spectres infrarouges ont été réalisés sur poudre, avec vaseline comme agglomérant, entre 6 et 15  $\mu$ , sur le spectromètre Perkin-Elmer 12C, avec optique de chlorure de sodium.

*Acétate de baryum*

Le produit commercial utilisé, pris dans un flacon déjà ouvert, correspond au monohydrate; il n'est pas hygroscopique et on peut le peser tel quel. Si l'on voulait prendre le sel anhydre, il conviendrait de porter cet hydrate en thermostat vers 105°. La déshydratation s'effectue normalement entre 72 et 96°; le sel anhydre reste à peu près stable jusqu'à 240°; il perd lentement du poids jusqu'à 480° et le départ d'acétone s'effectue jusqu'à 542°. Le résidu, à poids constant, est constitué par le carbonate de baryum suivant une réaction très classique qui semble remonter à Chenevix (Fig. 1).

Le spectre infrarouge nous permet de mesurer les fréquences suivantes: 931 (F), 1021 (F), 1053 (aF), 1347 (f), 1419 (F), 1542 (TF)  $\text{cm}^{-1}$ .

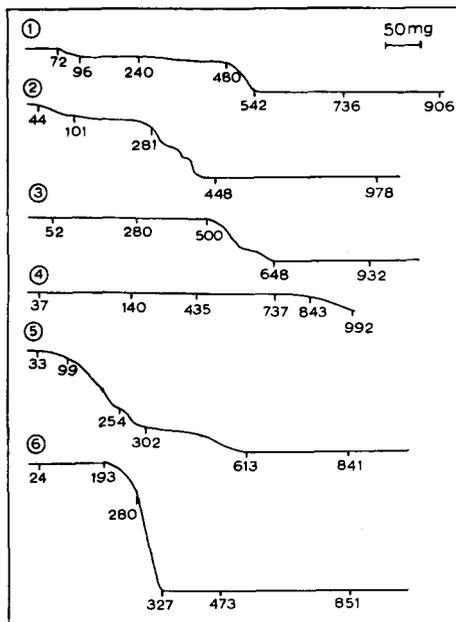
*Acétate de plomb*

Ce sel signalé avec 3 molécules d'eau pour les usages analytiques, nous en a accusé un peu moins si l'on tient compte du poids du résidu (environ 2.3  $\text{H}_2\text{O}$ ). De toute façon, on ne peut guère l'utiliser pour faire une pesée directe car il se déshydrate dès la température ordinaire (Fig. 2) et la perte d'eau est déjà sensible à 44°. Sa déshydratation se poursuit jusque vers 100° mais le produit anhydre ne fournit pas de palier horizontal. Sa dissociation est achevée à 448°; au-delà nous réalisons le palier sensiblement horizontal de l'oxyde de plomb  $\text{PbO}$ .

\* Pour le septième mémoire de cette série, voir *Anal. Chim. Acta*, 20 (1959) 263.

\*\* Adresse: 11, rue Pierre Curie, Paris, 5°.

Le spectre infrarouge nous a permis d'enregistrer et de mesurer les fréquences suivantes: 933.5 (aF), 1020 (aF), 1051 (f), 1337 (aF), 1405 (F), 1550 (TF)  $\text{cm}^{-1}$ .



Figs. 1-6.

#### *Nitrate de plomb*

Le nitrate de plomb cristallise anhydre. Sa courbe de thermolyse indique qu'il est stable jusqu'à 280°, puis la dissociation s'amorce lentement jusqu'à 500°; elle s'accélère ensuite et à 648°, on obtient le palier horizontal de l'oxyde PbO (Fig. 3). Pour faire une liqueur titrée il est donc possible de peser le nitrate de plomb tel quel, en le prélevant du flacon.

Le spectre infrarouge, réalisé sur poudre, est tout à fait en accord avec celui de MILLER ET WILKINS<sup>1</sup> et présente dans la région étudiée les quatre bandes suivantes: 725.5 (F), 806.5 (aF), 838 (aF), 1369 (F), plus un épaulement au voisinage de 1306  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Nitrate de potassium*

Ce sel est anhydre et stable depuis la température ordinaire jusqu'à 737° au moins. Toutefois, un examen minutieux de la courbe (Fig. 4) semble indiquer une légère dissociation portant sur 1/200 du poids soumis à l'expérience dès 140°. La décomposition ne devient appréciable que vers 843°. Rappelons, en accord avec divers auteurs, qu'il se forme du nitrite de potassium et des vapeurs nitreuses et que le passage par le point de fusion situé vers 339° ne se signale par aucune dissociation nette.

Le spectre infrarouge, déjà mesuré par de nombreux auteurs, en particulier par MILLER ET WILKINS<sup>1</sup>, nous a présenté, dans la région précitée, les deux bandes fortes fondamentales à 825 et 1394  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Chlorure de magnésium*

Ce corps déliquescent, soumis à une recristallisation, contient 5,6 molécules d'eau qu'il commence à perdre dès la température ordinaire. Il est donc impossible de confectionner une liqueur titrée par pesée directe et, de plus, la déshydratation ne conduit pas à un palier du sel anhydre (Fig. 5) parce qu'avec nos conditions opératoires, la vapeur d'eau libérée produit la décomposition et on arrive au palier de l'oxyde de magnésium MgO à partir de 613°.

Le chlorure de magnésium hydraté ne donne pas et ne doit pas donner de spectre infrarouge dans la région du chlorure de sodium, à l'exclusion de la bande caractéristique de l'eau.

### *Nitrate d'ammonium*

Ce sel, vendu anhydre, a été séché préalablement dans le dessiccateur avec anhydride phosphorique car on sait que l'eau intervient dans la vitesse et la température de décomposition. Lorsque le flacon a été ouvert plusieurs fois, il est bon de porter le sel à une température inférieure à 193° car il se montre hygroscopique. C'est à cette dernière température que la sublimation et la décomposition en vapeur d'eau et oxyde azoteux commencent à se faire sentir et cette dernière s'accélère brusquement vers 280° en accord avec d'autres auteurs, pour s'achever, d'une manière nette, vers 327° (Fig. 6). Le palier qui suit est relatif au poids du creuset vide.

On sait que ce sel peut exister sous cinq modifications cristallines dont les spectres infrarouges sont différents. Le produit pur pour analyses, que nous avons utilisé, présentait deux bandes fortes relatives à NO<sub>3</sub> pour 837 et 1370 cm<sup>-1</sup> et une bande relative à NH<sub>4</sub> pour 1405 cm<sup>-1</sup>.

### *Citrate d'ammonium*

Le citrate diammonique que nous avons utilisé (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> était anhydre et bien sec. Il s'est montré stable jusqu'à 161°; après quoi, la décomposition et la combustion se produisent sans accident; le creuset est vide vers 630°; les dernières traces de carbone sont longues à brûler (Fig. 7).

Le spectre d'absorption infrarouge accuse les bandes suivantes, bien marquées et assez fortes: 833, 892, 922, 1090, 1110, 1210, 1240, 1297, 1365 et 1435 cm<sup>-1</sup>.

### *Nitrate de cobalt(II)*

Ce sel est très déliquescent et contient ordinairement plus de 6 molécules d'eau. Il est à peu près impossible d'en faire une liqueur titrée par pesée directe car il se déshydrate d'une façon continue et perceptible dès 34°. La dissociation ne se distingue pas de la déshydratation avec notre vitesse de chauffe et se ralentit beaucoup aux approches de 290° (Fig. 8). Un palier légèrement oblique s'étend jusque vers 700°, température au-dessus de laquelle, on obtient l'oxyde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

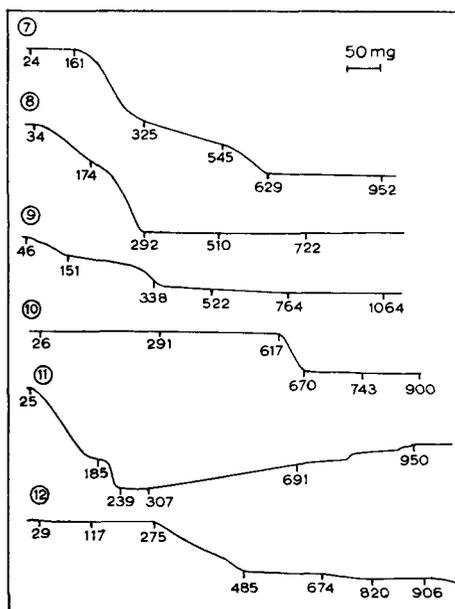
Le spectre infrarouge, réalisé sur un produit beaucoup plus sec, nous a donné les bandes: 837.2 (F), 1380 (F) cm<sup>-1</sup>.

### *Nitrate d'uranyle*

Le nitrate d'uranyle est un sel hexahydraté bien sec, mais il se montre à peine plus stable que le nitrate de cobalt(II). En effet, il commence à se déshydrater dès 46°;

on ne peut pas faire la distinction entre la perte d'eau et la décomposition (Fig. 9). Toutefois, vers 350°, la vitesse diminue quand on approche du résidu  $\text{UO}_3$ , lequel perd à son tour de l'oxygène et dès 760°, on aboutit à l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Il est permis de faire une liqueur titrée avec le sel extrait d'un flacon neuf.

A côté des bandes fortes de 943 et 1034  $\text{cm}^{-1}$  relatives à  $\text{UO}_3$ , nous avons enregistré dans le spectre infrarouge, deux autres bandes fortes, l'une à 839, l'autre à 1350  $\text{cm}^{-1}$ .



Figs. 7-12.

### *Téréphtalate de sodium*

Ce sel est stable au moins jusqu'à 300° et se montre anhydre. La perte de poids qu'il éprouve ensuite jusqu'à 617° est vraiment minime mais la décomposition se produit brusquement entre 617 et 670°. Le carbone résiduel brûle extrêmement lentement et vers 840° le creuset est vide (Fig. 10).

Le spectre infrarouge permet d'enregistrer les maxima suivants: 746 (F), 760 (f), 826 (F), 895 (f), 1023 (f), 1397 (TF), 1566 (TF)  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Sulfure de sodium*

Le sulfure de sodium incolore utilisé, contient à peu près 9 molécules d'eau lorsqu'on le sort du flacon pour la première fois, mais il est très hygroscopique. Il est difficile d'en faire directement une liqueur titrée car sa déshydratation commence vers 30°. La courbe tracée (Fig. 11) indique que le produit anhydre donne un palier à peu près horizontal entre 240 et 307°; après quoi, la courbe remonte à peu près linéairement et vers 950°, on arrive au sulfite de sodium qui n'est pas rigoureusement pur. Ce sel ne donne pas de spectre infrarouge dans la région du chlorure de sodium.

### *Palmitate de potassium*

Le palmitate de potassium, légèrement humide tel que nous l'avons utilisé, devient

sec et montre un poids constant de 40 à 275°. À cette température la décomposition s'amorce et s'effectue progressivement jusqu'à 485°; alors le carbone brûle lentement et le creuset est vide à 820° (Fig. 12). Il faudra donc sécher ce corps, d'aspect savonneux, avant sa pesée.

Le spectre infrarouge permet d'enregistrer les bandes suivantes: 913 (aF), 1010 (f), 1095 (f), 1379 (aF) et 1437 (F)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### RÉSUMÉ

Nous avons tracé la courbe de thermolyse et donné le spectre d'absorption infrarouge sur solide, de douze substances pouvant servir comme étalons. L'acétate de plomb, le chlorure de magnésium, le nitrate de cobalt(II) et le sulfure de sodium ne peuvent être pesés directement pour confectionner une liqueur titrée.

#### SUMMARY

Description of the thermolysis curves of 12 substances; determination of their i.r. absorption spectra in order to examine whether or not they are suitable as standards. It was found that lead acetate, magnesium chloride, cobalt(II) nitrate, and sodium sulphide cannot be weighed directly for the preparation of a standard solution.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Beschreibung einer Untersuchung von Standardsubstanzen auf deren Eignung als solche auf Grund von IR Spektren und thermolytischem Verhalten. Bleiacetat, Magnesiumchlorid, Kobaltnitrat und Natriumsulfid können nicht direkt gewogen werden zur Herstellung von Normallösungen.

#### BIBLIOGRAPHIE

<sup>1</sup> F. A. MILLER ET C. H. WILKINS, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 1255.

*Anal. Chim. Acta*, 23 (1960) 257-261

## ACID ALIZARIN BLACK SN METALLOCHROMIC INDICATOR FOR CALCIUM

R. A. CLOSE\* AND T. S. WEST

*Chemistry Department, The University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham (Great Britain)*

(Received March 26th, 1960)

The development which made ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) a reagent of practical significance was undoubtedly the evolution by SCHWARZENBACH, BIEDERMANN AND BANGERTER of the complexometric water-hardness determination based on the use of Eriochrome Black T and Murexide as visual indicators<sup>1</sup>. However, many newer indicators have been proposed for this determination and a recent examination has shown that with these, results may vary markedly<sup>2</sup>. Unquestionably, in dilute calcium solution, one of the most clear-cut end-points is obtained with the tris-hydroxy bis-azo dyestuff Acid Alizarin Black SN (C. I. Mordant Black 25). One of the peculiar features of this indicator, however, is that it gives a much sharper

\* Present address: The Clayton Aniline Company, Manchester.