

N^o D'ORDRE :
20

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN-JACQUES MORAND

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU NITRATE D'AMMONIUM
ET DE SES SOLUTIONS SOLIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 décembre 1954 devant la Commission d'examen.

MM. HENRI LEFEBVRE *Président.*
JEAN ROIG } *Examinateurs.*
ANDRÉ MICHEL }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1955

UNIVERSITÉ DE LILLE. FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen..... LEFEBVRE, Professeur de Chimie appliquée et Chimie de la houille.

Assesseur ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielles.

Doyens honoraires... } CHATELET.
PRUVOST.

Professeurs honoraires... } BEGHIN.
CAU.
CHAPELLON.
CHAUDRON.
CHAZY.
CORDONNIER.
DEHORNE.
DOLLE.
FLEURY.
* GALLISSOT.
MAZET.
NORMANT.
PARISELLE.
PASCAL.
PAUTHENIER.
SWYNGEDAUF.
WIEMANN.

Professeurs... } ARNOULT..... Radioélectricité générale.
CORsin..... Paléobotanique.
DELWAULLE Mlle Chimie P.C.B.
DECUYPER..... Mathématiques appliquées.
DUPARQUE..... Géologie et minéralogie.
GERMAIN Jean... Chimie générale et chimie organique.
HOCQUETTE..... Botanique générale et appliquée.
KAMPE DE FERIET.. Mécanique des fluides.
LAMOTTE..... Zoologie générale et appliquée.
LELONG Mme.... Calcul différentiel et intégral.
MICHEL..... Chimie minérale.
ROIG..... Physique générale.
WATERLOT..... Géologie houillère
ZAMANSKY..... Analyse supérieure et calcul des probabilités.
N..... Mécanique rationnelle et mécanique expérimentale.
N..... Chimie et physico-chimie industrielles.

Professeurs sans chaire.. } BONTE..... Géologie appliquée.
BONNEMAN-
BEMIA..... Chimie appliquée.
DEHORS..... Physique industrielle.
HEIM DE BALSAC.. Zoologie.
SAVARD..... Chimie générale.

Maitres de conférences... } BROCHARD..... Physique.
DREYFUSS..... Géologie.
KOURGANOFF... Astronomie.
LEBÈGUE..... Chimie agricole et Botanique P.C.B.
MARTINOT-
LAGARDE..... Mécanique des fluides.
PERÈS..... Physique.
N..... Physique théorique.

Chargé de cours } GERMAIN..... Mécanique rationnelle et mécanique expérimentale.

Chef du Secrétariat... } Mme BOUCHEZ.

Nous prions notre Maître, M. André Michel, Professeur de Chimie Minérale à la Faculté des Sciences de Lille et de Métallurgie à l'E. N. S. C. de Lille, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à nos recherches et les conseils qu'il nous a constamment prodigués.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos vifs remerciements à M. Chaudron, Professeur en Sorbonne, Directeur de l'E. N. S. C. de Paris, pour son parrainage auprès du C. N. R. S.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à M. le Doyen Lefebvre, Directeur de l'E. N. S. C. de Lille, pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné et l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre jury de thèse.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à M. Duhamel, Assistant à la Faculté des Sciences de Lille, pour ses conseils, nombreux et éclairés; à Mme Choain, à nos camarades de laboratoire, MM. Lensen, Drain, Bridelle et Fruchard, qui nous ont permis de travailler dans une ambiance très sympathique.

Nous tenons également à adresser nos remerciements à la Société Anonyme d'Explosifs et de Produits chimiques pour ses conseils et son aide matérielle.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU NITRATE D'AMMONIUM ET DE SES SOLUTIONS SOLIDES

Par J. MORAND

INTRODUCTION

Le nitrate d'ammonium est un composé de grande importance industrielle : c'est par centaines de tonnes qu'il est produit chaque jour. De nombreuses techniques de fabrication ont été mises au point qui visent à présenter le nitrate sous une forme bien adaptée à ses applications et à éviter les graves inconvénients qui résultent de la prise en masse.

Le nitrate d'ammonium est aussi un sel qui attire le physico-chimiste ; il possède en effet de nombreuses transformations dont les caractères apparaissent très différents. Comme tous les sels d'ammonium, le nitrate présente des transitions dues au groupe NH_4 , mais on ne peut rendre ce groupe complexe responsable de toutes les transformations. Nous avons repris l'étude des transformations du nitrate d'ammonium dans le but d'en élucider le mécanisme.

Etudier le nitrate pur, ne nous aurait apporté que la confirmation des documents recueillis par nos devanciers. Nous avons recherché des faits nouveaux en étudiant les solutions solides qu'il peut donner par substitution de l'un de ses ions. Ces tentatives ont parfaitement réussi quand nous avons cherché à substituer l'ion NH_4 par un ion monovalent, mais le groupe NO_3 n'a pu être remplacé. L'examen par rayons X et l'analyse thermique différentielle des solutions solides sur NH_4 ont montré que les températures des différents points de transition réagissaient différemment du fait de la substitution : c'est ce qui nous a permis d'expliquer certains mécanismes de transformation.

Notre travail sera exposé en trois chapitres distincts :

I. — Etude par analyse thermique différentielle des transformations du nitrate d'ammonium pur.

II. — Etude de quelques solutions solides du nitrate d'ammonium.

III. — Interprétation du mécanisme de transformation du nitrate d'ammonium.

Un appendice résumera quelques renseignements sur les associations moléculaires que le nitrate d'ammonium donne avec le métaphosphate de sodium et avec certains colorants comme l'acide Magenta.

CHAPITRE PREMIER

Etude par analyse thermique différentielle des transformations du nitrate d'ammonium pur.

Introduction. — Parmi les sels d'ammonium, le nitrate semble au point de vue physicochimique se distinguer par le grand nombre des transformations qu'il présente entre -60°C et 170°C , température de sa fusion.

TABLEAU

Modifications	V	IV	III	II	I
Zone de stabilité	$\begin{matrix} < -16^{\circ} \\ \text{ou} < -18^{\circ} \end{matrix}$	$\begin{matrix} -16^{\circ} \text{ à } 32^{\circ} \\ -18^{\circ} \text{ à } 32^{\circ} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 32^{\circ} \text{ à } 82^{\circ} \\ 33^{\circ} \text{ à } 82^{\circ} \end{matrix}$	$82^{\circ} \text{ à } 125^{\circ}$	$\begin{matrix} 125^{\circ} \\ \text{à } 170^{\circ} \end{matrix}$
Système cristallin	Quadratique (1) ou hexagonal (5)	Orthorhombique (5) (6)	Monoclinique (pseudo-quadratique (1) ou orthorhombique) (5)	Quadratique ou hexagonal	Cubique
Paramètres en Å	$\begin{matrix} a = b = 5,75 \\ c = 15,9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} a = 5,75 \\ b = 5,45 \text{ (5)} \\ c = 4,96 \\ \text{ou} \\ a = 4,92 \\ b = 5,43 \text{ (6)} \\ c = 5,73 \end{matrix}$	$\begin{matrix} a = 7,06 \\ b = 7,66 \\ c = 5,80 \end{matrix}$	$\begin{matrix} a = b = 5,75 \\ c = 5,00 \end{matrix}$	$a = 4,40$

Grâce à des études déjà anciennes, datant de la période 1905-1923 (1 à 4) et à des recherches récentes (5 et 6) le tableau de ses transformations peut être ainsi dressé (tableau ci-dessus). Il ressort de ce tableau

que le nitrate présente 5 modifications allotropiques que l'on désigne couramment par les chiffres I, II, III, IV et V. La variété qui cristallise du sel fondu à 170° est cubique (forme I). Elle se transforme vers 125° dans la forme II qui serait quadratique ou hexagonale. Il lui succède aux environs de 82° une variété III (orthorhombique ou monoclinique) qui vers 32° donne la forme IV orthorhombique stable jusque vers — 16°, température où apparaît la forme V (quadratique ou hexagonale).

Les études anciennes ont été faites par des méthodes très différentes : il en résulte un léger désaccord pour les valeurs des températures des différentes transformations. F. Wallerant (1) a déterminé les températures caractéristiques du nitrate d'ammonium par observation au microscope du faciès des cristaux, faciès qui se modifie lors du passage d'une forme à une autre. Behn (2) ainsi que Cohen et Kooy (3) ont utilisé l'analyse thermodilatométrique : le nitrate était immergé dans un liquide ne le dissolvant pas (essence de térébenthine) contenu dans un dilatomètre à tige, et l'on suit ainsi de façon précise la variation du volume total en fonction de la température. Ces auteurs signalent dans leurs comptes rendus d'expérience un fait particulièrement intéressant : le passage III → II se fait avec contraction. Hendricks et ses collaborateurs (5) ont étudié le nitrate d'ammonium au moyen du microscope pétrographique muni d'une plaquette chauffante, les températures étant repérées par un couple thermoélectrique. Il convient également de signaler l'étude de Bridgmann (4) déterminant l'influence de la pression sur les températures des points de transformation.

Des discordances apparaissent aussi dans la détermination du système cristallin : Hendricks (5) et Wallerant (1) sont en désaccord pour les structures des formes IV, III et II. Notons également que pour la forme IV orthorhombique, Hendricks (5) et West (6) proposent des systèmes de paramètres légèrement différents mais inversés en ce qui concerne les valeurs de *b* et *c*.

Malgré ces divergences de détail, les différentes transformations semblaient bien établies : mais l'on ne s'était guère inquiété d'en interpréter le mécanisme. Cependant, les études récentes sur les halogénures d'ammonium (7) apportaient des faits nouveaux : la possibilité de transformation par changement de position des tétraédres (NH₄) ou transition par rotation. Nous avons entrepris nos recherches avec l'idée que d'une part le groupe (NH₄), d'autre part le groupe (NO₃) pouvaient, étant donné leur symétrie propre, provoquer par leur déplacement des transformations cristallines. Mais il fallait avant toute spéculation accumuler les faits très précis relatifs à ces transformations. Ceux-ci nous ont été donnés par l'analyse thermique différentielle et l'examen aux rayons X.

Étude des transformations par analyse thermique différentielle. — La meilleure technique d'étude des transformations allotropiques est basée sur l'analyse thermique qui consiste à examiner en fonction du temps la variation de la température d'un corps auquel on fournit des quantités de chaleur constantes pendant des temps successifs égaux. De façon à avoir une méthode plus sensible, on opère généralement en analyse thermique différentielle : on compare alors la température du corps à celle d'un étalon convenablement choisi.

Appareillage. — Nous avons utilisé l'appareil classique Saladin-Le Châtelier muni d'un enregistreur de coordonnées. Cet appareil fournit directement sur des plaques photographiques 13/18, en fonction de la température T d'un étalon, la différence $T - t = \Delta T$ entre la température de l'étalon et celle t de l'échantillon, étalon et échantillon étant placés dans la zone homogène d'un four chauffé électriquement. Pour avoir une grande sensibilité, nous avons employé, au lieu des couples habituels en Pt/Pt-Rh, des couples thermoélectriques constitués au moyen de fils d'alliages spéciaux au Ni/Cr : ATE et BTE d'Imphy.

Nous avons adapté l'appareil à l'étude particulière du nitrate d'ammonium :

1) Nous devons explorer une zone de température allant de la température ordinaire jusqu'à 170° , température de fusion du nitrate. Un couple simple ATE-BTE avec sa soudure plongeant dans l'étalon nous fournit la température d'expérience. En le schuntant convenablement nous pouvons étaler l'intervalle de température sur les 18 cm de l'axe d'abscisses des courbes réalisées. Un étalonnage préalable nous permet de graduer cet axe en repérant les déviations en fonction de la température.

2) Choix de l'étalon. L'étalon doit être convenablement choisi et ne posséder, dans le domaine de température exploré, aucune transformation. Le carbonate de soude anhydre répondant bien à cette exigence a été utilisé. Sa chaleur spécifique de $0,275 \text{ cal/g}$ est proche de celle du nitrate que l'on peut fixer vers $0,400$. Les valeurs données dans le Gmelin (8) pour les chaleurs spécifiques des différentes formes sont comprises entre $0,407$ et $0,535$.

Pour réaliser une symétrie thermique, les masses des échantillons étalon et témoin sont prises dans un rapport inverse des chaleurs spécifiques. Nous avons donc opéré constamment avec les quantités suivantes de produit : $1,5 \text{ g}$ de nitrate d'ammonium et 2 g de carbonate de soude. Ces deux sels ont leurs conductibilités suffisamment voisines pour qu'il n'en résulte aucun déséquilibre thermique.

3) Le couple différentiel ATE//BTE//ATE a l'une de ses soudures plongeant dans l'échantillon et l'autre dans l'étalon. Il nous fixe la

différence $\Delta T = T - t$. Cet écart ΔT aux différents points de transformation est important et très repérable, les chaleurs latentes étant notables. Le tableau suivant donne les chaleurs de transformation exprimées en calories par gramme et mesurées par différents auteurs.

Changements de phases	Hendricks (5)	Bridgmann (4)	Wallerant (1)	Behm (2)
V \rightarrow IV				- 1,62
IV \rightarrow III	- 5,02	- 4,66	- 4,99	
III \rightarrow II	- 5,3	- 3,98	- 3,87	
II \rightarrow I	- 11,86	- 12,95	- 12,24	

La transformation IV \rightarrow III, qui absorbe dans les 5 cal par gramme, crée ici, dans les conditions d'expérience un effet endothermique d'environ 7,5 cal et nous obtenons sur nos courbes enregistrées des anomalies d'environ 11 mm de hauteur donc parfaitement visibles.

4) De manière à avoir un échauffement régulier lors des expériences, le chauffage du four est réalisé au moyen d'un rhéostat automatique. La température s'élève ainsi jusque 170° en 3 heures avec une vitesse sensiblement constante de 1 degré par minute.

5) La plus grande partie de nos essais a été réalisée à température supérieure à la température ordinaire. Il convient toutefois de noter les particularités de montage lors des essais à basse température. Après un étalonnage du couple température, nous avons enregistré des courbes lors du réchauffement progressif de l'ensemble étalon-échantillon préalablement refroidi à - 60° par un mélange neige carbonique-acétone.

Avec toutes ces précautions, les courbes obtenues ont été parfaitement lisibles et leurs interprétations très faciles comme le montrent les figures 1, 2, 3, 4 et 5.

Résultats. — Nous avons enregistré un certain nombre de cycles sur des nitrates de différentes sources. Les résultats obtenus, soit avec le nitrate pur (Prolabo), soit avec un produit industriel de la Société de Produits chimiques et Explosifs (usine de Billy-Berclau) qui pourrait contenir quelques impuretés (sels de calcium par exemple) sont en complet accord. Voici les résultats obtenus dans différents cycles :

La figure 1 représente un chauffage jusque 160° environ suivi d'un refroidissement à température ambiante. Il nous montre nettement les trois passages IV → III, III → II et II → I respectivement aux températures de : 32°, 82° et 125°.

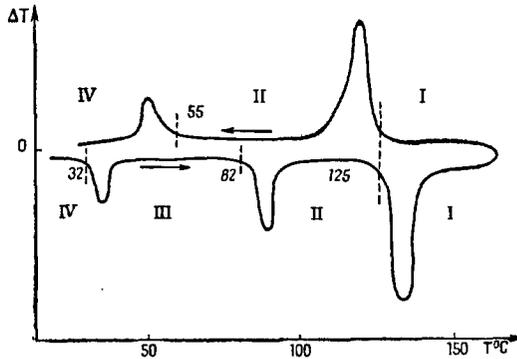


Fig. 1.

respectivement aux températures de : 32°, 82° et 125°. La vitesse de chauffe étant uniforme, nous pouvons comparer les chaleurs latentes de transformation. En admettant que celles-ci soient proportionnelles aux surfaces des anomalies, il apparaît nettement que la chaleur de transformation II → I est de beaucoup plus importante que celle qui correspond

aux premiers passages, faits en bon accord avec les résultats déjà connus.

Au refroidissement, deux transformations seulement apparaissent.

La première est le passage I → II réversible avec faible hystérèse vers 125°. La deuxième anomalie a lieu vers 55° et correspond à un passage direct II → IV comme le montre l'examen aux rayons X de la forme obtenue à température ambiante après refroidissement.

Pour confirmer ce passage direct, nous avons été amenés à réaliser des cycles plus réduits en explorant chaque transformation.

La figure 2 : après un chauffage à 150°, nous avons arrêté le refroidissement vers 60° avant la deuxième anomalie (chauffage et refroidissement figurent au pointillé). Le nouveau chauffage à partir de cette température nous révèle une seule trans-

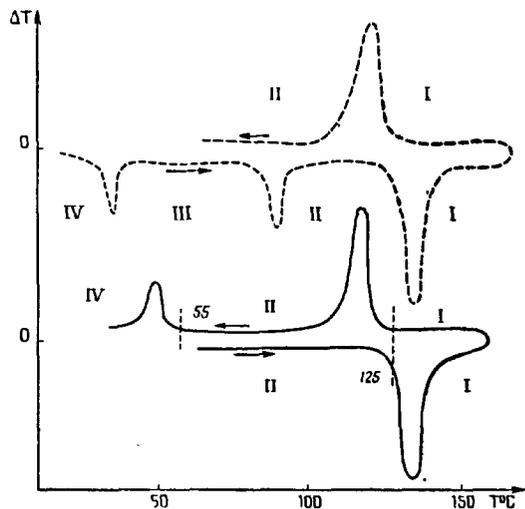


Fig. 2.

formation à 125°. Cette anomalie est semblable en position et en grandeur au passage II → I obtenu dans le cycle n° 1. Il ne se produit aucune transformation vers 82°, température normale du passage III → II. Nous sommes donc vers 60° en forme II, la forme III n'est pas obtenue lors du refroidissement et l'anomalie signalée vers 55° est bien due au passage II → IV.

Nous pouvons constater d'après les deux cycles précédents que vers 100° le nitrate d'ammonium aussi bien au chauffage qu'au refroidissement est en forme II. Aussi dans la figure 3 avons-nous arrêté notre chauffage vers 110°. Nous notons les passages IV → III, et III → II au chauffage tandis qu'au refroidissement une seule anomalie à 55° nous signale le passage II → IV en accord avec les données des cycles n° 1 et n° 2.

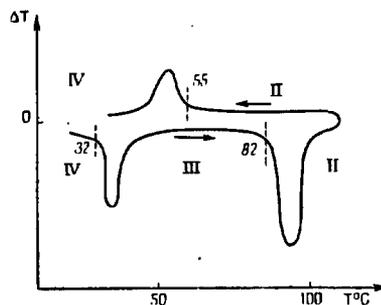


Fig. 3.

La figure 4 est l'enregistrement de la transformation IV → III. Cette transformation réversible se produit avec une légère hystérèse au refroidissement.

Nous avons voulu dans la figure 5 enregistrer le passage V → IV vers -18° ou -16°. Pour ce faire, étalon et échantillon ont été

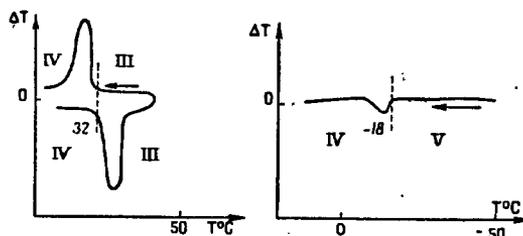


Fig. 4.

Fig. 5.

refroidis vers -60° par un mélange neige carbonique-acétone. Le réchauffage spontané permet de noter un effet endothermique (V → IV) à -18°.

Conclusion. — L'application de l'analyse thermique différentielle aux transformations du nitrate d'ammonium donne donc les résultats suivants :

AU POINT DE VUE, DES TEMPÉRATURES CARACTÉRISTIQUES : Nos résultats

sont en accord avec ceux donnés dans la littérature et déterminés par des méthodes autres que l'analyse thermique différentielle.

Transitions	V → IV	IV → III	III → II	II → I	Méthode d'étude
Températures observées lors des différentes études	— 16°	32°	82°	125°	Optique : Wallerant (1)
	— 18°	32°	83°	126°	Dilatométrique : Behn (2)
	— 18°	32° ₃	84° ₂	125° ₂	Microscope : Hendricks (5)
	— 18°	32°	82°	125°	Analyse thermique différentielle

AU POINT DE VUE DE LA RÉVERSIBILITÉ DES TRANSFORMATIONS. — Un fait nouveau apparaît : c'est lors du refroidissement le passage direct II → IV vers 55°.

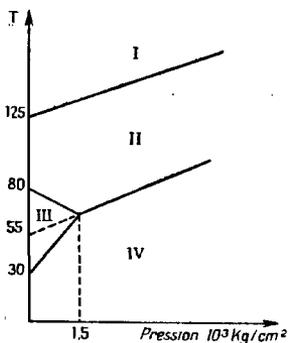


Fig. 6.

c'est lors du refroidissement le passage direct II → IV vers 55°. Il est à signaler que ce passage direct a déjà été observé sous pression supérieure à la pression ordinaire. Bridgmann dans son diagramme (fig. 6) représentant l'influence de la pression sur les points de transformation indique un passage direct IV → II pour des pressions supérieures à $1,5 \cdot 10^3$ kg/cm². On peut remarquer que si nous prolongeons jusqu'à pression ordinaire la droite donnant la température de ce passage en fonction de la pression, nous retrouvons une température de 55°. Ceci confirme bien nos observations.

Avec les seules données acquises jusqu'ici, nous ne pouvons expliquer ce passage direct et les mécanismes des transformations. Nous avons pensé, pour obtenir quelque éclaircissement, à examiner l'action sur les températures caractéristiques de la mise en solution solide d'autres sels dans le nitrate d'ammonium.

CHAPITRE II

Etude de quelques solutions solides
du nitrate d'ammonium.

On est surpris, en consultant la littérature, de constater la rareté des études systématiques des phénomènes de substitutions dans les sels minéraux. On peut cependant citer l'étude des solutions solides des halogénures d'ammonium (9 à 13) : ces études ont conduit à des déductions pleines d'intérêt quant au comportement de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ et au mécanisme des transformations dans les halogénures.

Nous avons pensé que, dans le nitrate d'ammonium, la substitution de l'ion complexe $(\text{NH}_4)^+$ par des ions simples monovalents modifierait les caractères des transformations et apporterait des éléments susceptibles d'en éclairer l'origine. Il nous a semblé aussi que le rôle de l'ion $(\text{NO}_3)^-$ dans les transformations de NO_3NH_4 serait éclairé par une étude des solutions solides où les groupes $(\text{NO}_3)^-$ auraient été substitués par des ions $(\text{XO}_3)^-$.

Le présent chapitre a pour but l'étude de ces solutions solides.

Substitution de l'ion ammonium par l'ion potassium. — Si l'on veut réaliser la substitution des ions $(\text{NH}_4)^+$, il faut choisir des ions monovalents de rayon ionique assez proche de celui de l'ion $(\text{NH}_4)^+$. L'ion K^+ a un rayon ionique suffisamment voisin (voir tableau) de celui de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ et l'on sait que des substitutions de $(\text{NH}_4)^+$ par K^+ ont déjà été réalisées dans le système $\text{NH}_4\text{I} - \text{KI}$ (14). Nous avons préparé les solutions solides du type :



et nous les avons étudiées.

Nature de l'ion . . .	Na+	K+	$(\text{NH}_4)^+$	Rb+	Cs+	Tl+
Rayon ionique Å . . .	0,98	1,33	1,48	1,48	1,65	1,50

Préparation des solutions solides $(\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K})$. — Nous avons obtenu ces solutions solides :

Par cristallisation de solutions. — Des solutions titrées de

NO_3K et NO_3NH_4 ont été préparées. Par mélange de quantités calculées des solutions de ces deux sels et évaporation lente jusqu'à sec, on obtient une phase unique homogène. Les diagrammes obtenus aux rayons X ne révèlent la présence que d'un seul système de raies bien définies, tout au moins jusqu'à une certaine teneur en NO_3K .

Par fusion et cristallisation. — Ces solutions solides peuvent également être préparées par fusion du mélange de ces deux sels à température inférieure à leurs températures de décomposition et refroidissement très lent. Les diagrammes X montrent que les solutions solides obtenues sont homogènes : l'analyse thermique différentielle donne des résultats identiques pour une solution solide de même composition, qu'elle ait été préparée par l'une ou l'autre méthode.

Etude par analyse thermique différentielle. — Les études par analyse thermique différentielle des solutions solides de NO_3NH_4 — NO_3K

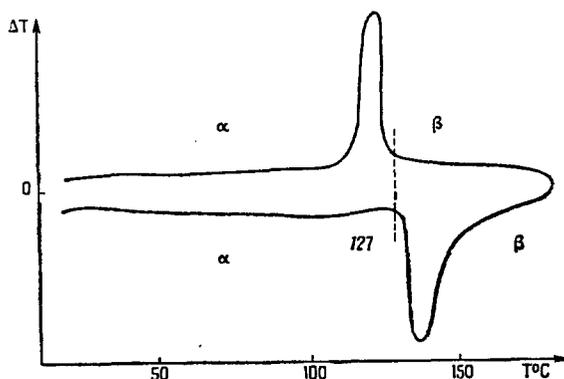


Fig. 7.

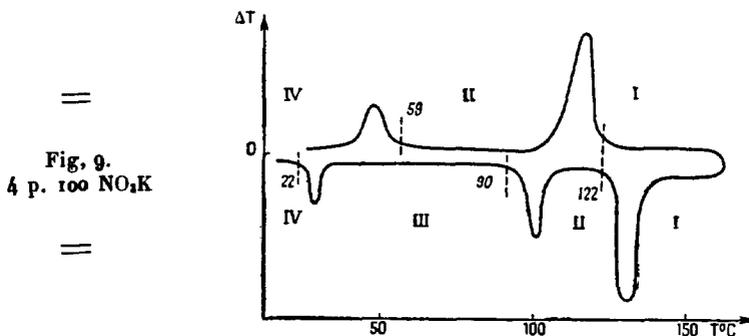
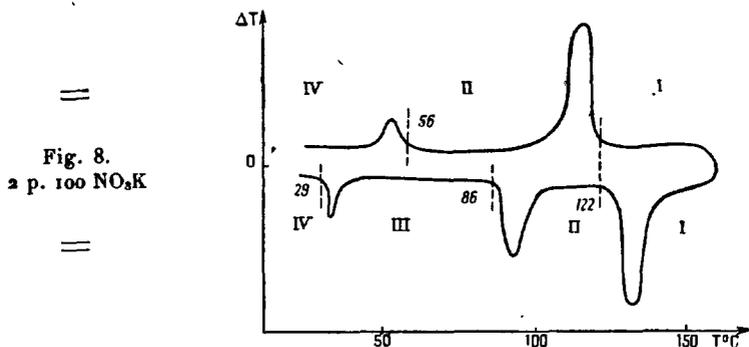
ont été réalisées de la même façon que celle du nitrate pur. L'appareil Saladin-Le Chatelier a été utilisé dans les mêmes conditions qu'au chapitre premier : même vitesse de chauffe, couples thermo-électriques identiques, poids d'échantillon et d'étalon semblables.

Les courbes obtenues sont toutes aussi nettes et leur interprétation aussi facile.

Il nous a paru indispensable de connaître les caractères du nitrate de potassium pur. Ce nitrate présente deux variétés allotropiques : la forme α orthorhombique et la forme β rhomboédrique. Le passage de la forme α à la forme β est réversible et se fait à une température de 127° . Les courbes d'analyse thermique différentielle présentent au chauffage comme au refroidissement une seule anomalie (fig. 7).

Les solutions solides NO_3NH_4 — NO_3K fournissent suivant la teneur en NO_3K des courbes d'analyse thermique différentielle d'allure différente. Nous pouvons ainsi résumer les résultats comme suit :

Les solutions solides dont la teneur en NO_3K est inférieure à 6 p. 100 en poids présentent des courbes semblables à celle du nitrate pur (fig. 8 et 9) pour des teneurs respectives du NO_3K de 2 p. 100 et 4 p. 100. Nous y retrouvons les trois transformations au chauffage et les deux anomalies au refroidissement mais à des températures modifiées. On remarque que, si au chauffage, le passage $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ voit sa température s'abaisser de 32° à 29° et 22° pour les teneurs de



2 et 4 p. 100, par contre la température de la transition $\text{III} \rightarrow \text{II}$, s'élève de 82° à 86° et 90° . On constate d'autre part sur les courbes de refroidissement que la température de la transformation $\text{II} \rightarrow \text{I}$, d'ailleurs toujours exactement réversible, s'abaisse de 125° vers 122° . Le passage direct $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ existe toujours au refroidissement et s'élève de 55° à 56° pour 2 p. 100 et 59° pour 4 p. 100. Cette anomalie se rapproche donc du passage $\text{III} \rightarrow \text{II}$.

Pour des teneurs en NO_3K supérieures à 6 p. 100 les solutions solides ne présentent plus que deux anomalies au chauffage et deux au refroidissement (fig. 10 et 11). D'après les résultats précédents qui nous indiquent une chute assez prononcée de la température du passage $\text{IV} \rightarrow \text{III}$, nous pouvons conclure que c'est la forme III qui est stable à la température ordinaire. Un deuxième cycle réalisé immédiatement après un chauffage à 160° suivi d'un refroidissement à

température ambiante, donne les mêmes anomalies et les rayons X confirmeront ces résultats.

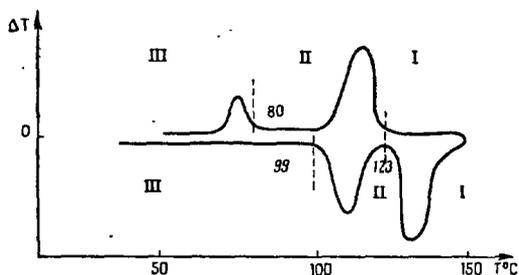


Fig. 10.
6,2 p. 100 NO₃K

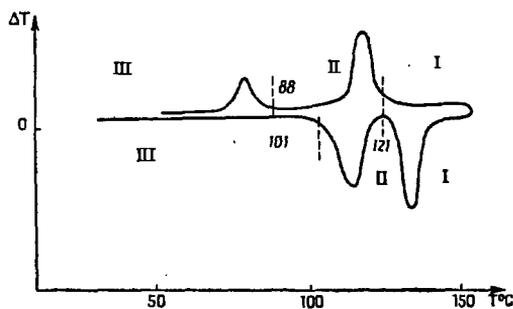


Fig. 11.
10 p. 100 NO₃K

Les différentes anomalies observées sont donc les suivantes :

au chauffage III → II et II → I,
au refroidissement I → II et II → III.

Au chauffage, le passage IV → III a disparu et au refroidissement le passage direct II → IV du nitrate d'ammonium pur est remplacé par un passage II → III non encore rencontré. Ainsi, pour une teneur en NO₃K de 10 p. 100 en poids, nous trouvons un premier passage III → II vers 101°, suivi d'un second réversible vers 121° C (fig. 11). Si nous arrêtons le chauffage vers 110°, c'est-à-dire entre les deux transformations, nous trouvons au refroidissement un passage II → III réversible sans hystérèse (fig. 12).

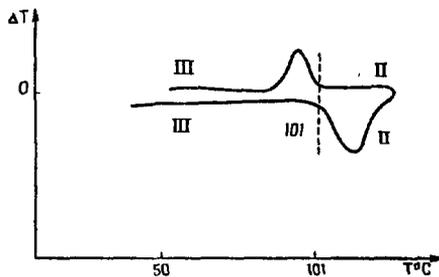


Fig. 12.

Pour ces solutions solides, et ceci est en continuité avec les résultats précédents, si la température du passage III → II continue à s'élever

pour se stabiliser vers 106° , par contre celle du passage II \rightarrow I décroît encore et se stabilise vers 117° .

Dans l'étude du nitrate pur, nous avons réalisé des cycles à basse température de manière à mettre en évidence la transformation V \rightarrow IV vers -18° . Dans les mêmes conditions opératoires, des essais semblables ont été faits avec les solutions solides ($\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$). Nous avons constaté que jusqu'à la teneur de 6,2 p. 100 la température de la transformation V \rightarrow IV s'élève et que l'amplitude de l'anomalie thermique diminue. Pour des teneurs supérieures à 6,2 p. 100 en NO_3K , la transformation V \rightarrow IV a disparu complètement, phénomène analogue à celui que présente le système $\text{NH}_4\text{I} - \text{KI}$ (14).

Conclusion. — La substitution de K^+ à $(\text{NH}_4)^+$ dans le nitrate d'ammonium provoque une variation des températures des points de transition, ce que résumant le tableau ci-après et la figure 13.

On voit que :

1^o La température du passage forme II \rightarrow forme I s'abaisse en fonction de la teneur en ion K^+ et se stabilise vers 117° à partir d'une teneur d'environ 15 p. 100 NO_3K en poids.

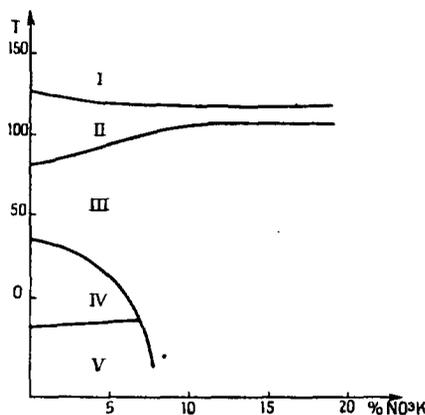


Fig. 13.

TABLEAU

p. 100 NO_3K		Températures des différentes transformations					
p. 100 poids	p. 100 mol.	Au chauffage				Au refroidissement	
		V \rightarrow IV	IV \rightarrow III	III \rightarrow II	II \rightarrow I	I \rightarrow II	II \rightarrow IV
0	0	-18°	32°	82	125°	125°	55°
2	1,60	-17°	29	86	122	122	56
4	3,22	-15°	22	90	122	122	59
6,2	4,87	-13°		99	123	123	80
10	8,19	—		101	121	121	88
14,2	11,69	—		105	117	117	92
20	16,66	—		106	117	117	93
30	25,53	—		»	»	»	»

2^o La transition forme III \rightarrow forme II voit sa température s'élever pour se fixer vers 106° pour des teneurs de 15 à 20 p. 100.

3° La température de la transition IV → III s'abaisse rapidement. Ainsi pour des teneurs supérieures à 6 p. 100, cette température devient inférieure à la température ordinaire. La solution solide ($\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$) se trouve alors à température ambiante en forme III.

4° La température de la transformation V → IV s'élève légèrement et la courbe relative à cette transition rencontre celle du passage IV → III vers 7 p. 100, limitant ainsi le domaine d'existence de la forme IV.

Examen de structure aux rayons X. — Tous les faits observés par les études thermiques différentielles ont été confirmés par des examens de structure aux rayons X (rayonnement monochromatique $\text{CuK } \alpha_1$).

DÉPOUILLEMENT I

Solutoin solide $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$ à 20 p. 100 NO_3K

Forme III

N°	Intensité trouvée	<i>d</i> mesurée	Indice des plans	<i>d</i> calculée
1	F	3,855	111	3,868
2	F	3,351	120	3,360
3	TF	3,211	210	3,206
4	TF	3,207	021	3,196
5	MF	2,913	121	2,913
6	F	2,805	211	2,806
7	F	2,607	220	2,595
8	F	2,397	130	2,401
9	TF	2,308	022	2,312
10	MF	2,239	202	2,240
11	M	2,016	320	2,005
12	M	1,645	213	1,655
13	f	1,545	223	1,554
14	M	1,508	133	1,506
15	M	1,488	303	1,494

Les valeurs des paramètres tirées de ce dépouillement sont :

$a = 7,062 \text{ \AA}$ $b = 7,601 \text{ \AA}$ $c = 5,807 \text{ \AA}$

N. B. — Notation des intensités : TF = très forte ; F = forte ; M = moyenne ; MF = assez forte ; f = faible.

a) Jusqu'à une teneur de 5 p. 100 en NO_3K , les clichés indiquent la présence de la forme IV orthorhombique à température ordinaire.

b) Pour des teneurs supérieures, les clichés révèlent une nouvelle forme : la structure III orthorhombique. Nous avons dépouillé les

clichés obtenus pour des teneurs en NO_3K de 6,2 p. 100 et 20 p. 100. Les diagrammes sont semblables et les dépouillements sont en accord avec le tableau relatif aux intensités des plans les plus diffractants donnés par Hendricks (5). Nous indiquons ici le dépouillement type de ces solutions solides en forme III.

On constate, par comparaison avec les résultats donnés par T. H. Goodwin et J. Whestone (15), qui ont établi la structure de la forme III pure à 42° , que les paramètres sont plus faibles. Ceci correspond sans nul doute à l'action de l'ion K^{+1} qui a un diamètre plus petit que l'ion $(\text{NH}_4)^{+1}$: 1,33 au lieu de 1,48 Å. Voici les valeurs en Å des paramètres du nitrate pur donnés par Goodwin et Whestone et ceux des solutions solides à 6,2 et 20 p. 100 de NO_3K .

Forme III pure	Sol. solide à 6,2 p. 100	Sol. solide à 20 p. 100
$a = 7,14$	$a = 7,101$	$a = 7,062$
$b = 7,65$	$b = 7,626$	$b = 7,601$
$c = 5,83$	$c = 5,822$	$c = 5,807$

c) Pour des teneurs supérieures à 30 p. 100, nous trouvons à côté du diagramme de la forme III, un système de raies caractéristiques de la structure du nitrate de potassium en forme (α). La limite de solubilité de NO_3K dans NO_3NH_4 est donc dépassée.

L'étude aux rayons X confirme bien le diagramme $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$ établi par analyse thermique et permet de fixer la limite de solution solide aux environs de 20 p. 100.

Conclusion. — Les résultats que nous fournissent les deux méthodes d'investigation : analyse thermique différentielle et examen de structure aux rayons X, employées pour l'étude des solutions solides ($\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$) peuvent se résumer ainsi :

a) La solubilité de NO_3K dans le nitrate d'ammonium est limitée à 20 p. 100 en poids environ.

b) Le domaine de stabilité de la forme IV est fermé. Etant donnée la pente négative très forte de la courbe relative au passage $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ on peut penser que le domaine de la forme V est, lui aussi, fermé.

c) L'action de la substitution des $(\text{NH}_4)^+$ par K^+ est très différente sur la température de transformation : très forte sur la transformation $\text{IV} \rightarrow \text{III}$, elle apparaît faible sur les passages $\text{III} \rightarrow \text{II}$ et $\text{II} \rightarrow \text{I}$.

Des essais semblables avec NO_3Na ont été voués à l'échec : l'ion Na^+ ne peut se substituer à $(\text{NH}_4)^+$.

Substitution de l'ion ammonium par l'ion rubidium. — L'introduction du rubidium dans la maille du nitrate d'ammonium par substitution sur le groupement ammonium s'est faite comme dans le cas du potassium. Les solutions solides, qu'elles soient obtenues par voie

humide ou par voie sèche, se révèlent identiques par examen aux rayons X et par analyse thermique différentielle.

Jusqu'à une teneur d'environ 30 p. 100 en poids l'examen aux rayons X ne révèle la présence que d'une seule phase. Au delà de cette teneur une seconde phase apparaît : c'est le nitrate de rubidium.

Quelle que soit la teneur de ces solutions solides, les courbes d'analyse thermique différentielle sont identiques à celles du nitrate d'ammonium pur. Nous retrouvons les trois anomalies au chauffage et les deux au refroidissement à des températures rigoureusement semblables. Une seule différence apparaît sur les cycles thermiques réalisés entre -60° et la température ambiante : le passage $V \rightarrow IV$ a disparu à partir de 10 p. 100. La forme IV a donc son domaine étendu vers les basses températures.

On voit que :

a) L'action du Rb^+ est très différente de celle du K^+ . Il n'y a aucune modification de la température des transformations $IV \rightarrow III$, $III \rightarrow II$ et $II \rightarrow I$, ni de celle du passage direct $II \rightarrow IV$. Ceci provient, sans nul doute, du fait que le rayon ionique du Rb^+ est identique à celui du $(NH_4)^+$ (1,48 Å). La substitution des ions $(NH_4)^+$ par des ions Rb^+ ne modifie en rien l'organisation du réseau du nitrate d'ammonium pur.

b) Les ions Rb^+ font disparaître la transformation $V \rightarrow IV$ alors qu'ils ne déplacent pas les températures des autres transformations, le passage $V \rightarrow IV$ apparaît très différent des autres et nous expliquerons ceci dans le chapitre suivant.

Substitution de l'ion ammonium par l'ion thallium. — Ces solutions solides ont été préparées comme dans le cas de la substitution par K^+ ou Rb^+ .

Etude par analyse thermique différentielle. — Les courbes d'analyse thermique différentielle permettent de classer ces solutions solides en plusieurs groupes (fig. 14 à 20).

Pour des teneurs assez faibles en NO_3Tl , allant jusque 12 p. 100 en poids environ, les courbes présentent trois anomalies au chauffage et deux au refroidissement, comme dans le cas du nitrate pur (fig. 14, 15, 16). La température du passage $IV \rightarrow III$ reste constante à 32° ; celles des transitions $III \rightarrow II$ et $II \rightarrow I$ s'abaissent : abaissement fort pour la transition $III \rightarrow II$ dont la température tombe de 82° à $67^{\circ}5$ pour une teneur en NO_3Tl de 9,55 p. 100 et abaissement faible pour la transition $II \rightarrow I$ toujours réversible.

La température du passage direct $II \rightarrow IV$ au refroidissement s'abaisse et cette anomalie se rapproche de la zone de température où se situe le passage $IV \rightarrow III$ (tableau ci-contre).

TABLEAU

Teneur NO ₂ Tl p. 100 poids	Températures des différentes transformations						
	Au chauffage				Au refroidissement		
	IV → III	O	III → II	II → I	I → II	II → IV	O
0	32°		82°	125°	125°	55°	
4,83	32		80	125	125	51	
7,30	31		76	122	122	49	
9,55	32		67	115	115	45	
12,68	32	37,5	58	113	113	36	37,5
	IV → II						
15	32	37,5		109	109	32	37,5
17,90	32	37,5		105	105	32	37,5
21		37,5		105	105		37,5

Fig. 14 :
4,83 p. 100 NO₂Tl

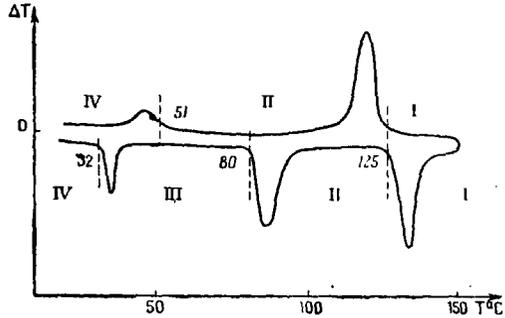


Fig. 15 :
7,30 p. 100 NO₂Tl

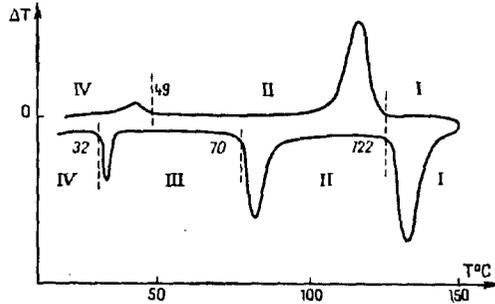
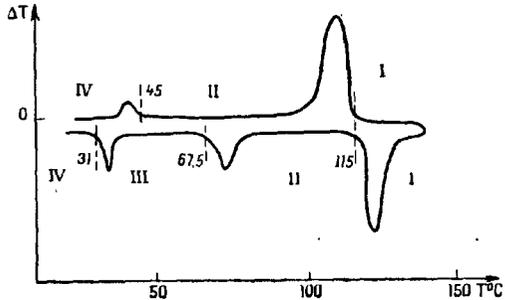


Fig. 16 :
9,55 p. 100 NO₂Tl



Pour des teneurs comprises entre 12 et 15 p. 100, la variation des températures caractéristiques va continuer, mais sur la courbe obtenue pour une solution solide à 12,68 p. 100 NO_3Tl , on observe au chauffage, en plus des transformations $\text{IV} \rightarrow \text{III}$, $\text{III} \rightarrow \text{II}$ et $\text{II} \rightarrow \text{I}$, une anomalie nouvelle. Cette

anomalie, que nous appellerons O, réversible, de faible importance, se place au chauffage vers $37^{\circ}5$ (fig. 17).

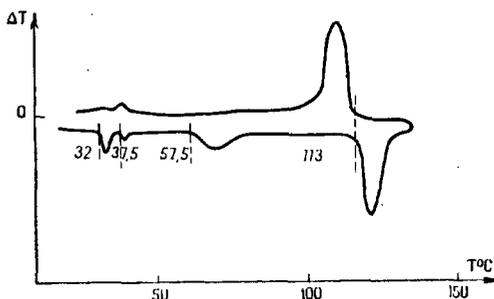


Fig. 17 : 12,68 p. 100 NO_3Tl

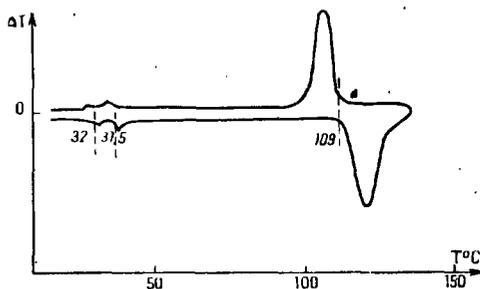


Fig. 18 : 15 p. 100 NO_3Tl

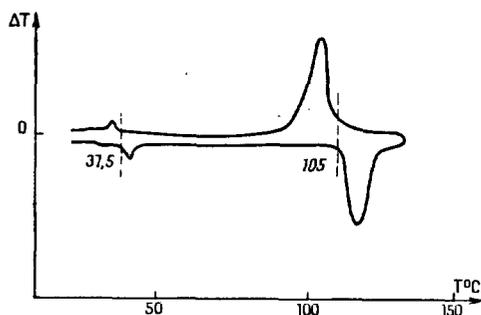


Fig. 19 : 17,90 p. 100 NO_3Tl

Pour des teneurs de 15 à 18 p. 100, les courbes ne présentent plus de transitions $\text{III} \rightarrow \text{II}$ au chauffage. Ce fait est en continuité avec ce que nous avons constaté précédemment. Pour de telles teneurs en NO_3Tl les passages $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ et $\text{III} \rightarrow \text{II}$ sont groupés en un passage $\text{IV} \rightarrow \text{II}$ direct maintenant réversible du passage direct $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ au refroidissement (fig. 18, 19).

Comme pour la solution solide de teneur 12,68 p. 100, les courbes présentent aussi l'anomalie supplémentaire O, vers $37^{\circ}5$. Si nous examinons les courbes pour des teneurs de 15 à 18 p. 100, nous pouvons comparer les amplitudes de ces deux premières anomalies (réversibles toutes deux). Quand la teneur en NO_3Tl croît,

la première anomalie diminue en amplitude et tend à disparaître tandis que la seconde augmente.

Pour une solution solide de teneur 21 p. 100, la courbe d'analyse thermique ne présente plus que deux transformations seulement : celle

désignée par O et II → I, toutes deux d'ailleurs réversibles (fig. 20).

Nous avons aussi étudié, par analyse thermique différentielle, les solutions solides ($\text{NO}_3\text{Tl} - \text{NO}_3\text{NH}_4$) à base NO_3Tl . Le NO_3Tl pur possède deux points de transformations dont les températures sont respectivement de 75° pour le passage orthorhombique-hexagonal et de 145° pour le passage hexagonal-cubique (Bridgmann (16)). Cette dernière forme stable à haute température du NO_3Tl est d'ailleurs isomorphe de la forme I du NO_3NH_4 cubique centré; les paramètres sont très proches :

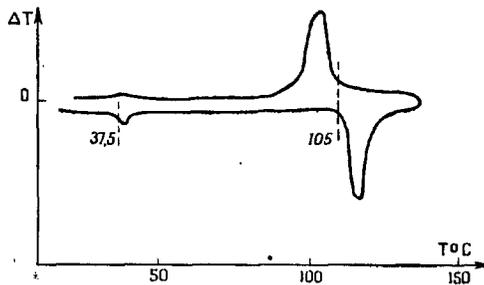


Fig. 20. 21 p. 100 NO_3Tl .



$$a(\text{NO}_3\text{Tl}) = 4,31 \text{ \AA}$$

$$a(\text{NO}_3\text{NH}_4) = 4,40 \text{ \AA}$$

La substitution d'ions $(\text{NH}_4)^{+1}$ aux ions Tl^{+1} dans la maille du NO_3Tl abaisse la température de ces points de transformations jusque 100° et 38° environ pour un taux d'addition de 70 p. 100 de NO_3NH_4 .

Etude par diffraction aux rayons X et interprétation. — Nous allons interpréter les phénomènes observés en faisant appel aux données que nous fournissent les clichés de rayons X.

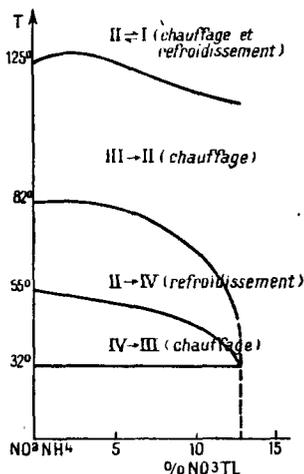


Fig. 21.

Pour des teneurs inférieures à 12,8 p. 100 de NO_3Tl , les clichés obtenus aux rayons X révèlent la présence d'une seule phase : la solution solide ($\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{Tl}$) en forme IV. L'introduction d'ions Tl^{+1} en substitution aux ions $(\text{NH}_4)^{+1}$ ne modifie pas la température du passage $\text{IV} \rightarrow \text{III}$, mais celles de $\text{III} \rightarrow \text{II}$ et $\text{II} \rightarrow \text{I}$. Au refroidissement, nous ne retrouvons pas ces mêmes anomalies. Comme pour le nitrate pur, les solutions solides présentent un passage direct $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ dont la température s'abaisse en fonction de la teneur en NO_3Tl . En utilisant les résultats fournis par cette première catégorie de solutions solides, il

nous est possible de représenter l'influence du thallium sur les températures de transformations du nitrate d'ammonium (fig. 21).

En extrapolant, pour des teneurs supérieures, la courbe donnant la température du passage III \rightarrow II, nous constatons que celle-ci s'incline fortement de manière à fermer les domaines d'existence des formes III et IV. La forme stable à température ordinaire devient donc, pour des taux d'addition supérieurs à environ 13 p. 100, la forme II.

Nous constatons également qu'à la limite il y a réversibilité entre le passage IV \rightarrow II au chauffage (IV \rightarrow III et III \rightarrow II sont alors groupés) et le passage direct II \rightarrow IV au refroidissement.

Pour des teneurs supérieures à 18 p. 100 environ, les rayons X révèlent la présence d'une phase dont le diagramme est identique à celui de la forme II (voir dépouillement n° 2 : 21 p. 100 NO₃Tl). En particulier les intensités correspondent bien avec celles indiquées par Hendricks (16) et Zeits (17). La structure est quadratique à faces et bases centrées comme l'indiquait Hendricks (5) et non hexagonale comme le préconisait Wallerant (1). Les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= b = 5,660 \text{ \AA} \\ c &= 4,870 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Pour des teneurs supérieures à 21 p. 100 NO₃Tl, les rayons X révèlent la présence de raies supplémentaires que nous attribuons à une solution solide à base NO₃Tl.

La présence sur les courbes d'analyse thermique différentielle de la transformation supplémentaire O vers 37°5 confirme cette hypothèse de la présence d'une solution solide à base NO₃Tl. Cette transformation voit sa température s'élever d'ailleurs pour des additions croissantes en NO₃Tl. Elle correspond à la transformation orthorhombique hexagonale du NO₃Tl pur à 75°, dont la température s'abaisse jusque vers 38° par des additions croissantes de NO₃NH₄.

Nous pouvons interpréter de la façon suivante les phénomènes présentés par les solutions solides pour des taux d'addition compris entre 12,8 p. 100 et 18 p. 100. Les rayons X montrent que dans ce domaine coexistent deux phases : l'une correspond à la forme IV et l'autre à la forme II. La forme II qui prend sélectivement les ions Tl⁺ commence à apparaître vers 13 p. 100 et la IV a disparu vers 18 p. 100. L'addition en NO₃Tl croissant, la quantité de forme II stable à température ordinaire augmente tandis que celle de IV diminue. Pour une teneur d'environ 20 p. 100 nous arrivons à la forme II seule dont nous avons donné plus haut le diagramme. En plus du passage normal et réversible II \rightarrow I vers 110°, nous observons donc, avec l'anomalie O, une seconde anomalie due au passage IV \rightarrow II réversible dont l'importance va d'ailleurs en diminuant pour disparaître vers 20 p. 100.

Substitution de l'ion ammonium par l'ion cæsium. — Ces solutions solides ont été préparées comme les précédentes. Les résultats obtenus par analyse thermique différentielle sont réunis dans le tableau ci-dessous. On peut remarquer que l'action de l'ion Cs^{+1} est

TABLEAU

Teneur NO_3Cs p. 100 poids	Températures des différentes transformations				
	Au chauffage			Au refroidissement	
	IV → III	III → I	II → I	I → II	II → IV
0	32°	82°	125°	125°	55°
2,75	32	80	125	125	45
3,35	32	67,5	125	125	37
3,60	32	40	125	125	32
5	32	38	123	123	32
10,80	32	38	113	113	32
17			105	105	

identique à celle de l'ion Tl^{+1} : seule la différence de rayon ionique influe sur le taux de substitution. La température de la transforma-

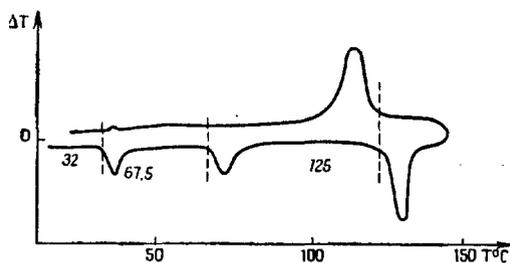


Fig. 22 : 3,35 p. 100 NO_3Cs .

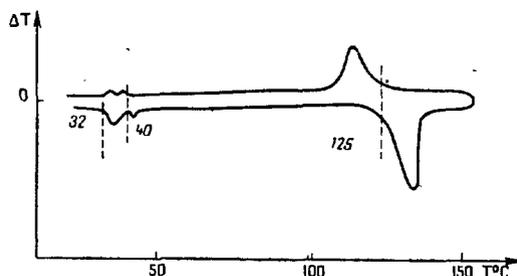


Fig. 23 : 3,60 p. 100 NO_3Cs .

tion III \rightarrow II s'abaisse ainsi plus rapidement et la forme II devient ainsi stable à température ordinaire dès que le taux de substitution atteint 4 p. 100. Nous n'observons pas d'anomalie supplémentaire O comme dans le cas des additions de NO_3Tl . Le NO_3Cs ne possède en effet qu'une transformation à 161°S : hexagonal \rightarrow cubique, dont la température ne s'abaisse que jusque 85° dans les solutions solides $\text{NO}_3\text{Cs} - \text{NO}_3\text{NH}_4$ à base NO_3Cs (fig. 22 à 27).

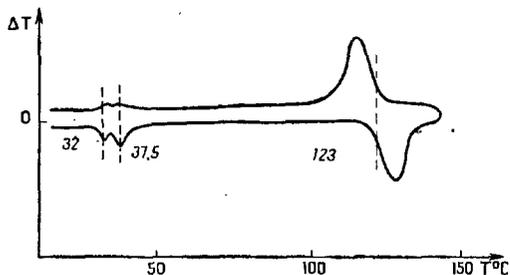
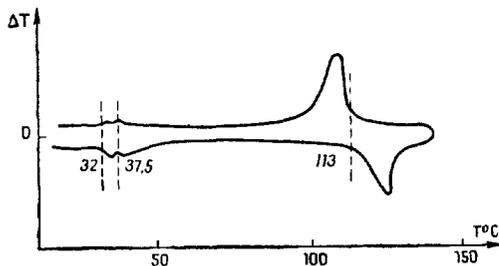
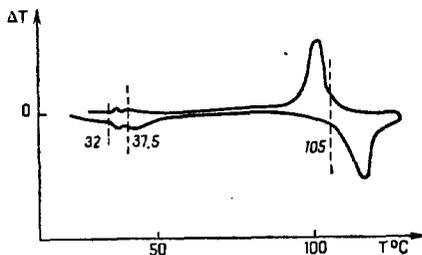
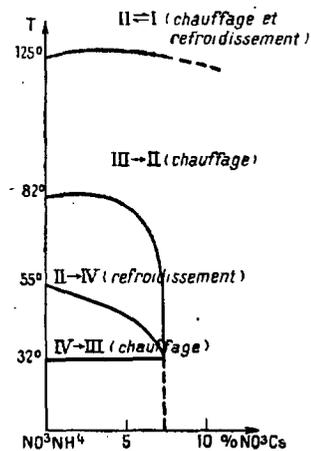
Fig. 24 : 5 p. 100 NO_3Cs .Fig. 25 : 10,80 p. 100 NO_3Cs .Fig. 26 : 20 p. 100 NO_3Cs .

Fig. 27.

DÉPOUILLEMENT II

Solution solide $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{Tl}$ à 21 p. 100 NO_3Tl

Forme II.

N°	Intensité trouvée	<i>d</i> mesurée	Indice des plans	<i>d</i> calculée
1	F	3,091	111	3,092
2	F	2,834	200	2,830
3	m	2,547	120	2,531
4	m	2,448	002 ou 201	2,435
5	m	2,247	121 ou 102	2,245
6	m	2,005	220	2,001
7	f	1,853	121 ou 221	1,851
8	f	1,798	130	1,791
9	f	1,676	131	1,680

Essai de substitution sur le groupe $(\text{NO}_3)^-$. — Nous avons pensé, pour élucider le rôle de l'ion $(\text{NO}_3)^-$ dans les transformations du nitrate d'ammonium, à faire une étude des solutions solides où les groupes $(\text{NO}_3)^-$ auraient été remplacés par des ions $(\text{XO}_3)^-$. Ces solutions solides seraient alors de la forme :



Essai de substitution des ions $(\text{NO}_3)^-$ par $(\text{ClO}_3)^-$ et $(\text{IO}_3)^-$. — Des additions de ClO_3NH_4 ou ClO_3K à des taux d'environ 10 p. 100 ne modifient en rien le NO_3NH_4 . Nous retrouvons les mêmes transformations aux mêmes températures et la même forme IV stable à température ordinaire. Pour des teneurs supérieures, on distingue les diagrammes superposés de la forme IV et de ClO_3NH_4 ou ClO_3K . La substitution des ions $(\text{NO}_3)^-$ par des ions ClO_3^- n'est donc pas possible.

Ceci peut s'expliquer par la différence de structure des ions $(\text{NO}_3)^-$ et $(\text{ClO}_3)^-$. Alors que les ions $(\text{NO}_3)^-$ ont une structure plane (sp^2) en triangle équilatéral, les ions $(\text{ClO}_3)^-$ sont en structure tétraédrique (p^3).

L'encombrement des ions $(\text{ClO}_3)^-$ est d'ailleurs de beaucoup supérieur à celui des ions $(\text{NO}_3)^-$ et une telle substitution amènerait un trop grand déséquilibre dans le réseau ionique du nitrate d'ammonium.

De même, la substitution des $(\text{NO}_3)^-$ par $(\text{IO}_3)^-$ s'est révélée impossible. Les ions $(\text{IO}_3)^-$ ont en effet une structure tétraédrique semblable à celle des $(\text{ClO}_3)^-$ et ils ne peuvent donc prendre place dans le réseau de NO_3NH_4 en remplacement des $(\text{NO}_3)^-$ plans.

Essai de substitution des ions $(\text{NO}_3)^-$ par des ions $(\text{CO}_3)^{2-}$. — Ces essais n'ont donné aucun résultat. Les ions $(\text{CO}_3)^{2-}$ ont bien une structure identique à celle des ions $(\text{NO}_3)^-$ et les dimensions sont presque les mêmes, donc les encombrements très peu différents.

L'impossibilité de substitution vient du caractère basique des carbonates CO_3Na_2 , $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$, CO_3K_2 qu'on ne peut mélanger sans réaction au nitrate d'ammonium à réaction acide ; il en est de même pour $\text{CO}_3\text{H}_2\text{NH}_4$.

Essai de substitution par les ions $(\text{PO}_3)^-$. — Nous n'avons pas non plus obtenu de solutions solides et là aussi la raison de l'échec est à rechercher dans la structure différente des ions $(\text{PO}_3)^-$ et $(\text{NO}_3)^-$. Ces ions métaphosphates forment en effet dans l'état solide des chaînes de tétraèdres (PO_4) ayant deux oxygènes communs avec les groupes voisins. Le groupe $(\text{PO}_3)^-$ n'est pas du tout comparable au groupe $(\text{NO}_3)^-$, ce qui nous explique l'impossibilité de substitution.

Conclusions générales du chapitre II. — 1° L'ion $(\text{NH}_4)^+$ dans NO_3NH_4 peut être substitué par un autre ion monovalent à condition que les rayons ioniques ne soient pas par trop différents : Na^+ par exemple, trop petit, ne peut remplacer $(\text{NH}_4)^+$. Les caractères des solutions solides dépendent du rayon de l'ion qui règle la variation des températures des transformations ; nous utiliserons ces données dans le chapitre III.

2° L'ion $(\text{NO}_3)^-$ n'a pu être substitué. Tous les ions complexe $(\text{XO}_3)^-$ que nous avons envisagés n'ont pu se substituer au groupe $(\text{NO}_3)^-$ dans la maille du NO_3NH_4 soit à cause d'une différence de structure, soit à cause d'un encombrement ionique par trop différent de celui de $(\text{NO}_3)^-$, soit pour des raisons chimiques.

3° L'étude de ces solutions solides de substitution apporte un certain nombre d'éléments de connaissance des transformations du nitrate d'ammonium. Nous pouvons ainsi attribuer les différentes transformations soit à l'ion $(\text{NO}_3)^-$, soit à l'ion $(\text{NH}_4)^+$. En effet le rayon ionique de l'ion Rb^+ est identique à celui de $(\text{NH}_4)^+$, $R = 1,48 \text{ \AA}$. Ainsi les ions Rb^+ introduits en solution solide occupent dans la maille élémentaire du nitrate d'ammonium le même volume que les ions $(\text{NH}_4)^+$ qu'ils ont remplacés et les distances interioniques restent les mêmes. Les températures des passages $\text{IV} \rightarrow \text{III}$, $\text{III} \rightarrow \text{II}$ et $\text{II} \rightarrow \text{I}$ n'étant pas modifiées alors qu'elles le sont pour des solutions solides où le substituant possède par exemple un rayon ionique plus faible (K^+ , $R = 1,33 \text{ \AA}$), les transformations à température supérieure à la température ordinaire sont donc dues à l'ion $(\text{NO}_3)^-$. Par contre, la transformation à -18° du nitrate pur, n'existant plus pour les solutions solides ($\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{Rb}$), doit être attribuée à

l'ion $(\text{NH}_4)^+$. Ce passage IV \rightarrow V à basse température doit être dû à un changement de position des tétraèdres $(\text{NH}_4)^+$. Ce réarrangement interne est contrarié par la présence d'ions étrangers et il ne peut se faire. Les solutions solides restent donc en forme IV et l'anomalie IV \rightarrow V n'apparaît pas.

Nous utiliserons tous ces résultats dans la discussion des transformations du nitrate d'ammonium (chap. III).

CHAPITRE III

Interprétation du mécanisme des transformations du nitrate d'ammonium.

L'ion $(\text{NH}_4)^+$ a une symétrie tétraédrique régulière : l'azote se trouve au centre de gravité du tétraèdre. La distance N-H serait d'après Pauling (20) de $1,48 \text{ \AA}$ et l'on pourrait, dans certaines conditions, comme bien des auteurs l'ont fait, assimiler cet ion à une sphère de rayon $1,48 \text{ \AA}$.

Cependant cette assimilation de l'ion tétraédrique à un groupe de symétrie sphérique ne doit pas toujours se faire dans l'état solide. Nagamiya (7) admet que dans la maille cubique ou pseudo-cubique l'ion $(\text{NH}_4)^+$ peut affecter deux positions symétriques l'une de l'autre et insuperposables par translation. Cette disposition existerait à basse température ; la température s'élevant, l'agitation thermique fait disparaître cette organisation en permettant la rotation de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ qui tend progressivement vers la symétrie sphérique : il y a là un mécanisme de « transition par rotation » qui peut intervenir dans tous les sels d'ammonium, le nitrate en particulier.

Dans l'ion $(\text{NO}_3)^-$, l'azote et les trois oxygènes sont liés par covalence. La structure de cet ion complexe est plane, l'azote occupant le centre de gravité d'un triangle équilatéral dessiné par les trois oxygènes. La distance N-O est d'après Wyckoff (21) d'environ $1,24 \text{ \AA}$: comme le rayon de l'oxygène lié par covalence est d'après Pauling (20) de $0,7 \text{ \AA}$, on est conduit à attribuer à l'ion $(\text{NO}_3)^-$, dans le plan contenant le centre de gravité des particules, un rayon d'environ $1,94 \text{ \AA}$. Cet ion plan s'oriente, comme on le sait, aux températures basses et moyennes suivant une direction cristallographique bien déterminée, mais peut, quand la température s'élève, entrer en rotation et affecter une symétrie sphérique ; ces mouvements pourront être à l'origine de transition des nitrates.

Nous allons analyser les caractères des transformations du nitrate d'ammonium et en rendre compte d'après ces données et les résultats de nos essais.

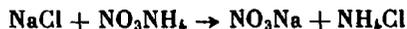
Transformation : forme IV → forme III. — Avant d'étudier le mécanisme possible de cette transformation, il nous a paru nécessaire de trancher le désaccord existant dans le choix des paramètres de la forme IV, Hendricks (5) et West (6) présentant des systèmes de paramètres différents.

Etude structurale de la forme IV. — La forme IV du nitrate d'ammonium est la forme stable à température ordinaire. Elle cristallise à cette température et à partir des solutions aqueuses, en longues aiguilles prismatiques allongées suivant l'axe binaire principal (001), les faces principalement développées ayant comme indice 110 (2-25). Ce faciès cristallin se rencontre fréquemment chez les nitrates à structure orthorhombique, NO_3K , par exemple.

Nous avons étudié la structure de cette forme IV à l'aide des rayons X, en utilisant deux méthodes :

Méthode Debye-Scherrer avec étalon en rayonnement monochromatique.

Nos diagrammes ont été obtenus à l'aide du monochromateur à lame de quartz courbée réalisant un rayonnement rigoureusement monochromatique ($\text{CuK}_{\alpha 1}$). L'étalon choisi a été l'alumine obtenue par calcination à 1200° du nitrate d'ammonium. L'étalon habituel (NaCl) nous donnait des résultats faussés du fait de la réaction :



qui se produisait au sein de la préparation elle-même.

L'hygroscopicité très marquée du nitrate d'ammonium nous a amené à envisager une préparation spéciale de nos échantillons destinés à l'examen. Pour les protéger de l'humidité de l'air, ceux-ci ont été préparés par agglomération avec du collodion. La pâte obtenue est comprimée entre deux plaques de verre de manière à former des pellicules de faible épaisseur, suffisamment minces pour ne présenter qu'une faible absorption aux rayons X. Les clichés nécessitent une pose de 15 à 16 heures, pour une intensité de 5 à 6 mA. Le dépouillement du cliché se fait au microphotomètre et nous obtenons des paramètres à moins de 0,001 Å près. La succession des raies est identique à celle qu'indique Hendricks (5).

La forme IV a une structure orthorhombique. La maille peut être définie par les trois arêtes d'un parallélépipède rectangle. On constate

que Hendricks (5) et West (6) donnent des paramètres sensiblement identiques mais inversés en ce qui concerne les valeurs de a et c .

$$\text{Hendricks } \left\{ \begin{array}{l} a = 5,75 \\ b = 5,45 \\ c = 4,96 \text{ \AA} \end{array} \right. \qquad \text{West } \left\{ \begin{array}{l} a = 4,92 \\ b = 5,43 \\ c = 5,73 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Il fallait lever cette indétermination par la méthode de Bragg en rayonnement monochromatique :

Etude d'un monocristal de NO_3NH_4 par la méthode de Bragg en rayonnement monochromatique :

L'intérêt de cette méthode, on le sait, réside dans la simplicité de la figure de diffraction quand l'axe de rotation est parallèle à un axe de symétrie du cristal. Cette disposition particulière est facile à réa-

*Monochromateur. Etalon A_2IO_3 .
Dépouillement au microphotomètre.*

Forme IV.

N°	Intensité	d mesurée	Indice des plans	d calculée
1	F	3,934	011	3,949
2	F	3,09	111	3,091
3	f	2,87	002	2,873
4	F	2,72	020	2,719
5	m	2,48	102	2,492
6	f	2,38	120	2,384
7	F	2,25	210	2,259
8	f	1,97	022	1,974
9	f	1,83	122	1,836
10	f	1,80	013	1,806
11	f	1,63	131	1,632
12	m	1,51	203	1,516

liser ici puisque l'un des axes de symétrie, l'axe 001 du cristal est parfaitement repérable : c'est l'axe de grande croissance suivant lequel s'allongent les aiguilles cristallisant lentement à température ordinaire. C'est dans cette position que nous avons enregistré plusieurs diagrammes en utilisant une pellicule cylindrique. Les clichés présentent des taches alignées suivant des droites symétriques par rapport à la ligne équatoriale. La mesure de l'écartement de ces droites d_1 , d_2 correspond aux plans réticulaires $hk1$, $hk2$ et la connaissance du rayon de la chambre R permettent de calculer c , para-

mètre dans la direction de l'axe de rotation, par application des formules :

$$\operatorname{tg} \mu_1 = \frac{d_1}{2R} \qquad \sin \mu_1 = \frac{\lambda}{c}$$

pour l'ordre 1.

Plusieurs diagrammes nous donnent en moyenne une valeur $c = 5,75 \text{ \AA}$. Cette méthode est suffisamment précise pour nous permettre de faire le choix entre les deux systèmes de paramètres et de préférer celui proposé par West (6). La forme IV du nitrate d'ammonium stable à température ordinaire est orthorhombique avec les paramètres mesurés en \AA :

$$\begin{aligned} a &= 4,967 \\ b &= 5,438 \\ c &= 5,746 \end{aligned}$$

Le dépouillement ci-dessus illustre cette structure et nous pouvons constater le bon accord entre les distances expérimentales et les distances calculées.

Examen du motif cristallin de NO_3NH_4 , IV. — La structure orthorhombique de NO_3NH_4 , IV peut facilement se représenter dans l'espace (fig. 28). Les paramètres b et c étant très proches, les faces (100) sont presque des carrés.

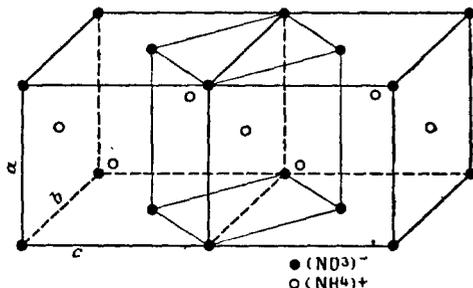


Fig 28.

Les ions $(\text{NO}_3)^-$ occupent les positions : $0,0,0$; $0,1,0$; $1,1,0$; $1,1,1$; $0,1/2,1/2$; $1,1/2,1/2$; et les ions $(\text{NH}_4)^+$ $1/2,1/2,0$; $1/2,0,1/2$; $1/2,1/2,1$; $1/2,1,1/2$.

La figure 30 donne la projection des ions représentés par leurs centres de gravité sur le plan de base (100) ; les ions $(\text{NO}_3)^-$ ayant leur plan de symétrie dirigé suivant (010), se projettent suivant des droites et leurs traces sont figurées par une double flèche.

Nous allons tenter une analogie entre NO_3NH_4 et les sels minéraux du type AB (CsCl, NaCl). Pour ce faire, nous considérerons que l'on

peut décrire la structure de NO_3NH_4 en forme IV en prenant comme maille un solide tel que ABCD, A'B'C'D' (fig. 29) dont voici les caractéristiques en Å :

$$\begin{aligned} a' &= a = 4,967 \\ b' &= 3,95 \\ c' &= 3,95 \end{aligned}$$

les angles du parallélépipède de base valant 90° , $86^\circ 52'$ et $93^\circ 08'$ sont sensiblement droits. Nous obtenons alors un assemblage pseudo-quadratique centré analogue à la structure cubique centrée de CsCl.

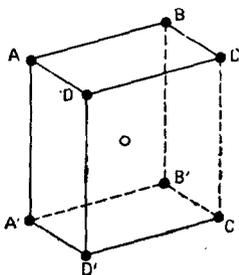


Fig. 29.

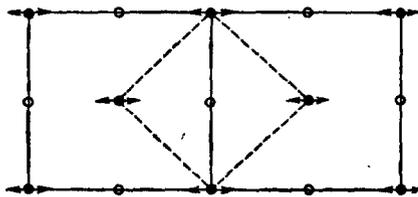
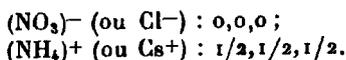


Fig. 30.

Ce pseudo-prisme quadratique peut être assimilé à un cube : le motif devient identique à celui de CsCl :



Dans cette maille les plans des ions $(\text{NO}_3)^-$ sont disposés parallèlement à (011).

Or on sait que l'arrangement CsCl, du type cubique centré, dont la coordinance est de 8, n'est stable que si le rapport du rayon de l'anion au rayon de cation est supérieur ou égal à 0,73.

Admettons que les ions complexes $(\text{NO}_3)^-$ et $(\text{NH}_4)^+$ jouent comme des ions simples et examinons si NO_3NH_4 (forme IV) respecte ce rapport : nous emploierions les valeurs des rayons ioniques cités précédemment. Dans le plan ACC'A' de notation 011 qui contient le plan de symétrie de l'ion $(\text{NO}_3)^-$, on a :

$$\frac{r^c}{r^a} = \frac{r_{(\text{NH}_4)^+}}{r_{(\text{NO}_3)^-}} = \frac{1,48}{1,94} = 0,76$$

Cette valeur est supérieure, quoique très proche, de la limite inférieure (0,73) du rapport caractéristique de la coordinance 8 et nous assure de la possibilité de cet arrangement pour cette forme IV.

Mécanisme de la transformation. — La forme III de NO_3NH_4 est du type NiAs à coordinance 6. Cet arrangement est caractéristique de différents sels analogues de formule générale $\text{R}(\text{MX}_3)$: carbonate du type aragonite et nitrate de potassium. Or pour ces différents sels le rapport r_c/r_a est inférieur à 0,73 : il est de 0,51 pour CO_3Ca , 0,61 pour CO_3Pb , 0,68 pour NO_3K .

On est ainsi amené à penser qu'il se produit un changement de structure cristalline de NO_3NH_4 avec abaissement de la coordinance de 8 à 6.

Une telle transformation, avec diminution du nombre de coordi-

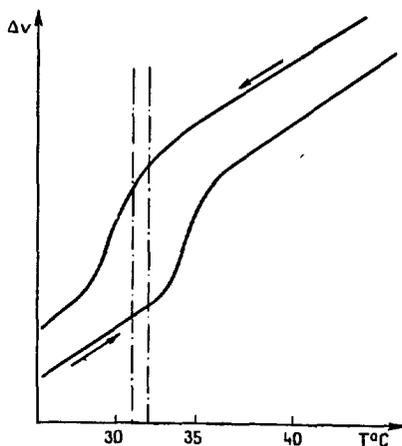


Fig. 31.

nance, entraîne une augmentation des distances interioniques, donc une brusque augmentation de volume au point de transition. On savait que la transformation $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ à 32° se faisait avec expansion. Une anomalie dans ce sens est plutôt rare et nous avons tenu à vérifier ce phénomène par une étude dilatométrique. Nous avons utilisé un dilatomètre à tige où la variation de volume d'une substance solide immergée dans un liquide provoque une variation de volume de ce liquide. La courbe dilatométrique est obtenue en notant la variation du volume

total en fonction de la température. Lorsque le solide étudié présente une transformation, celle-ci se signale par une anomalie de la courbe normalement régulière. Le liquide employé doit évidemment ne pas dissoudre le solide et de préférence le mouiller complètement de manière à n'avoir aucune erreur par bulle d'air.

Dans nos essais, nous avons employé un liquide organique, la tétraline (tétrahydronaphtalène, $T_e = 206^\circ$). La figure 31 représente les courbes dilatométriques observées au chauffage et au refroidissement pour un domaine de température allant de 25° à 45° . Nous constatons :

a) qu'une transformation réversible se produit dans le nitrate vers 31.5° , 32° . C'est évidemment le passage $\text{IV} \rightarrow \text{III}$;

b) que celle-ci a lieu au chauffage avec augmentation de volume.

Cette étude par dilatométrie confirme bien la variation du nombre de coordinance à laquelle nous attribuons le passage $\text{IV} \rightarrow \text{III}$. Ce mécanisme de transformation avec diminution de la coordinance de 8 à 6 n'est d'ailleurs pas rare. Nous le retrouvons pour certains

halogénures d'ammonium qui passent de la coordinance 8 (type CsCl) à la coordinance 6 (type NaCl) aux températures suivantes : NH_4Cl : $184^{\circ}5$; NH_4Br : $137^{\circ}8$; NH_4I : $-17^{\circ}6$. Nous pouvons remarquer que la température de transition diminue quand le rayon de l'anion croît.

Les résultats obtenus dans le chapitre II relatif aux solutions solides dérivant de NO_3NH_4 s'expliquent facilement dans l'hypothèse formulée au sujet de cette transition IV \rightarrow III. Rappelons brièvement les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

Nature de l'ion. . .	NH_4^+	K^+	Tl^+	Cs^+	Rb^+
Rayon ionique . . .	$1,48 \text{ \AA}$	$1,32 \text{ \AA}$	$1,50 \text{ \AA}$	$1,65 \text{ \AA}$	$1,48 \text{ \AA}$
Temp. de IV \rightarrow III. .	32°	$< 32^{\circ}$	$> 32^{\circ}$	$> 32^{\circ}$	32°

Lorsque nous remplaçons l'ion $(\text{NH}_4)^+$ de rayon ionique $1,48 \text{ \AA}$ par l'ion K^+ de rayon plus faible : $1,33 \text{ \AA}$, on peut considérer que, avec le taux de substitution croissant, le rapport r_c/r_a a tendance à diminuer. Ce rapport se rapproche donc de la valeur limite $0,73$ et la température nécessaire pour atteindre le passage IV \rightarrow III diminue. La forme III apparaît ainsi à température plus basse. Il y a diminution du domaine de stabilité de la forme IV et la courbe représentant la variation de la température du passage IV \rightarrow III en fonction de la teneur en NO_3K est décroissante. C'est pourquoi nous arrivons à stabiliser à température ordinaire la forme III.

L'ion Rb^+ qui a exactement le rayon de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ supposé sphérique ne modifie en rien la température de transition et c'est compréhensible.

Lors de la substitution par Tl^+ et Cs^+ qui ont comme rayons ioniques respectivement $1,50 \text{ \AA}$ et $1,65 \text{ \AA}$, le rapport r_c/r_a croît et s'éloigne ainsi de la limite $0,73$: la forme IV reste la forme stable à température ordinaire, quel que soit le taux de substitution.

La forme III issue de la forme IV à la suite d'un changement du nombre de coordinance devrait pouvoir être maintenue à la température ordinaire à la suite d'un phénomène de trempe, d'autant plus que l'hystérèse de la transformation est notable (cf : cycle n° 4, chap. premier).

Nous avons cherché à réaliser une telle trempe : l'ensemble échan-

tillon de nitrate-étalon de carbonate de sodium, muni de ses couples, prêt pour l'analyse thermique est porté à -60° et refroidi brutalement par immersion dans le mélange neige carbonique-acétone. Puis on laisse l'ensemble revenir spontanément à la température ordinaire. Nous n'avons pas constaté l'apparition d'une anomalie exothermique qui aurait accompagné le revenu de la forme III (passage III \rightarrow IV). Si celle-ci avait effectivement été maintenue par trempe, un intervalle de trempe insuffisant, une vitesse de trempe trop faible peuvent expliquer cet échec.

En conclusion, nous pensons que la transition IV \rightarrow III est due à un changement du nombre de coordinance du réseau cristallin.

Transformation forme III \rightarrow forme II. — La transformation III \rightarrow II, on le sait, ne se signale pour NO_3NH_4 qu'au chauffage : au refroidissement, en effet, se produit un passage direct II \rightarrow IV sans apparition de la forme III (chap. III). La transition III \rightarrow II marque le passage de la forme orthorhombique à coordinance 6 à une forme quadratique à coordinance 8.

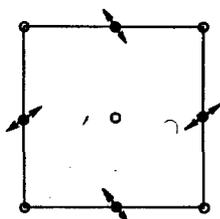
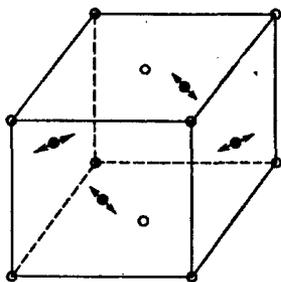


Fig. 32.

La différence essentielle réside dans la disposition des ions $(\text{NO}_3)^-$ dont les plans de symétrie sont alors placés à 45° des faces (voir fig. 32).

Cette transformation semble *a priori* très différente de la transformation IV \rightarrow III. En effet, alors que la transformation IV \rightarrow III est peu sensible aux effets de la substitution, la transformation III \rightarrow II est fortement influencée par le remplacement de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ par un ion monovalent de nature différente. La figure 33 donne en fonction de la teneur (p. 100 mol.) la température du passage III \rightarrow II (au chauffage) pour les solutions solides avec

$\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{Tl}^+$. Or, si l'on examine le tableau I des rayons ioniques, on constate que :

- a) Si $r_{\text{M}^+} < r_{(\text{NH}_4)^+}$, la température du point de transformation croît (cas du K^+) ;
- b) Si $r_{\text{M}^+} = r_{(\text{NH}_4)^+}$, la température de transformation reste fixe à 82° (cas de Rb^+) ;
- c) Si $r_{\text{M}^+} > r_{(\text{NH}_4)^+}$, la température de transformation décroît et ceci d'autant plus vite que l'ion est plus gros (cas de Cs et Tl).

Or des phénomènes analogues existent chez les perchlorates alcalins. On sait que ces sels présentent tous deux variétés allotropiques (*Structur Bericht* (22)). Orthorhombiques à température ordinaire, ils deviennent à température élevée cubiques centrés. Ce changement de système cristallin, sous l'action de la chaleur, qui leur fait acquérir une structure plus simple, est dû à l'accroissement de symétrie de l'ion commun à ce type de sels : l'ion $(\text{ClO}_4)^-$. En effet, à partir d'une certaine température, les tétraèdres $(\text{ClO}_4)^-$ prennent la symétrie sphérique : les oxygènes gravitent à la surface d'une sphère dont le centre fixe est constitué par l'atome de chlore. Nous pouvons constater comme l'a fait Huckel (23) que cette rotation de l'ion ClO_4^- commence à une température d'autant plus basse que l'ion alcalin est plus gros ; le tableau suivant résume les faits :

TABLEAU

Perchlorates	T. de transformation	R_A
ClO_4Na	308°	0,98
ClO_4K	300°	1,33
ClO_4NH_4	240°	1,48
ClO_4Cs	219°	1,65

L'on peut expliquer ce phénomène ainsi. Plus le cation est gros, plus la maille élémentaire est grande et plus le volume laissé pour l'ion $(\text{ClO}_4)^-$ dans l'édifice cristallin est grand : la rotation du groupe ClO_4 est moins gênée par les ions voisins et peut commencer à température plus basse.

Nous admettons que la transformation III \rightarrow II (orthorhombique \rightarrow quadratique) du nitrate d'ammonium pourrait être comparée au passage orthorhombique \rightarrow cubique des perchlorates. Elle serait due, comme l'ont admis Hendricks, Posnjack et Kracek (5) à un changement de position des plans ions $(\text{NO}_3)^-$. Il y aurait non pas acquisition d'une symétrie sphérique mais simple déplacement des plans de symétrie des ions $(\text{NO}_3)^-$ qui viennent se placer à 45° des faces latérales.

Les résultats relatifs aux solutions solides s'accordent bien avec notre hypothèse. En effet, par addition de NO_3K , on constate que les paramètres a , b , c , de la maille élémentaire diminuent : nous remplaçons les ions $(\text{NH}_4)^+$ par des ions K^+ de diamètre plus petit et nous restreignons ainsi le volume de la maille de la forme III. Le

déplacement de l'ion $(\text{NO}_3)^-$ sera gêné et nécessitera une agitation thermique plus grande pour ce faire. Par conséquent, le passage III \rightarrow II se fera à une température plus élevée pour les solutions solides $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$ que pour le nitrate pur : la courbe de variation de la température de cette transformation en fonction de la teneur en NO_3K présente une allure croissante.

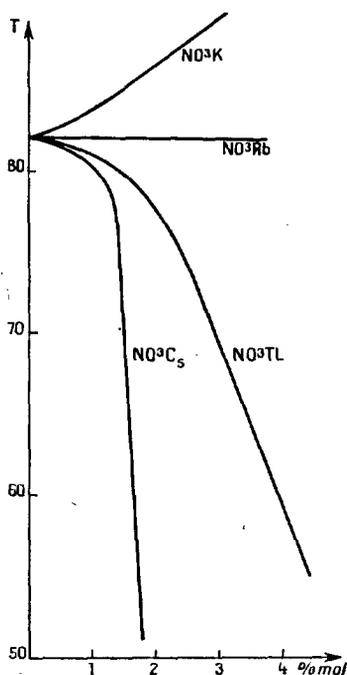


Fig. 33.

Avec les additions NO_3Tl et NO_3Cs , les phénomènes sont inverses puisque nous substituons à l'ion $(\text{NH}_4)^+$ des ions Tl^+ et Cs^+ possédant des rayons ioniques plus grands. Les distances a, b, c , augmentent, la rotation de l'ion $(\text{NO}_3)^-$ sera plus facile. L'agitation thermique nécessaire devra être moins énergique et la température du passage III \rightarrow II sera atteinte plus rapidement. Aussi la courbe s'abaisse-t-elle en fonction de la teneur en ions étrangers. Le déplacement de l'ion $(\text{NO}_3)^-$ est d'autant plus facile et la température du passage III \rightarrow II s'abaisse d'autant plus rapidement que l'ion substituant est plus gros.

Ceci se vérifie bien par nos résultats avec les solutions solides (tableau ci-après). Nous pouvons remarquer que Cs^+ ayant par rapport à $(\text{NH}_4)^+$ un rayon ionique beaucoup plus grand que Tl^+ , la pente de la courbe sera plus grande pour Cs que pour Tl.

TABLEAU

NO_3K			NO_3Tl			NO_3Cs			NO_3Rb		
p. 100 poids	p. 100 mol.	T°	p. 100 poids	p. 100 mol.	T°	p. 100 poids	p. 100 mol.	T°	p. 100 poids	p. 100 mol.	T°
0	0	82	0	0	82	0	0	82	0	0	82
2	1,6	86	5	1,5	80	2,74	1,13	80	10	5,70	82
4	3,22	90	7,3	2,77	76	3,35	1,38	68	20	11,9	82
6,2	4,87	99	9,55	3,08	65	3,58	1,47	40			
10	8,19	101	12,68	4,13	58						

Pour les solutions solides ($\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{Rb}$), la température du passage III \rightarrow II reste fixée à 82° . L'ion substituant Rb^+ a même rayon que $(\text{NH}_4)^+$, occupe le même volume et ne modifie en aucune façon la maille élémentaire du nitrate d'ammonium. Le déplacement des ions $(\text{NO}_3)^-$ se fera donc à la même température quelle que soit l'importance de la substitution (fig. 33).

La forme II est quadratique à faces et bases centrées avec les paramètres suivants : $a = b = 5,660 \text{ \AA}$ (voir dépouillement n° 2, chap. II). Nous pouvons constater que les plans de symétrie des ions $(\text{NO}_3)^-$ sont maintenant placés de manière à faire un angle de 45° avec les faces latérales du prisme quadratique. Cette forme II a un arrangement voisin de celui de CsCl ; lors de ce passage III \rightarrow II la coordinance passe de 6 à 8. Il y a augmentation de densité donc diminution du volume spécifique. Comme pour la transformation IV \rightarrow III, nous retrouvons ce phénomène par examen de la dilatation thermique (fig. 34). L'anomalie de dilatation très nette au chauffage (à 82°) ne se manifeste pas au refroidissement, car la forme III n'apparaît pas (chap. premier).

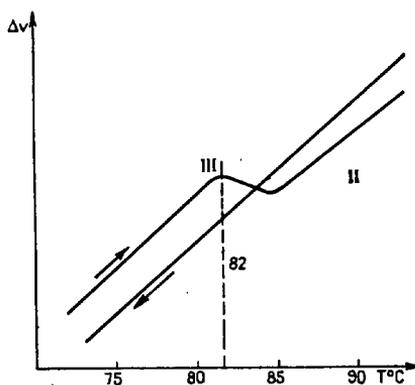
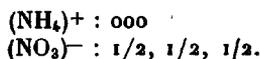


Fig. 34.

Transformation forme II \rightarrow forme I. — Lors de ce passage II \rightarrow I vers 125° , le nitrate d'ammonium passe de la structure quadratique $a = b = 5,660$, $c = 4,870 \text{ \AA}$ à la structure cubique $a = 4,40 \text{ \AA}$. D'après Hendricks (5) le nitrate en forme I présente un arrangement cubique centré type CsCl . Le motif est :



L'ion $(\text{NO}_3)^-$ acquiert lors de ce passage II \rightarrow I une symétrie sphérique(5), les oxygènes tournant dans trois plans orthogonaux autour de l'atome d'azote figurant le centre de la sphère.

Dans la maille élémentaire de la forme II, il est facile de considérer un solide de symétrie cubique (fig. 35) dont les arêtes auraient les valeurs suivantes : $4,87$; 4 et 4 \AA . L'ion $(\text{NO}_3)^-$ devenant sphéri-

que, ces distances s'uniformisent et nous obtenons une structure cubique centrée avec $a = 4,40 \text{ \AA}$.

Nous constatons, par analyse dilatométrique, que ce passage $\text{II} \rightarrow \text{I}$ se fait comme pour $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ avec augmentation de volume. La rotation de l'ion $(\text{NO}_3)^-$ nécessitant un volume plus grand pour l'ion, il est normal que le volume de la maille augmente.

Les substitutions de l'ion $(\text{NH}_4)^+$ ne jouent aucunement sur la température de cette transformation. Cette température s'abaisse toujours de 1° ou 2° quelle que soit la nature de l'ion substituant.

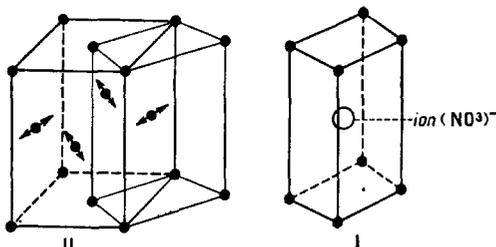


Fig. 35.

Transformation forme II \rightarrow forme IV. — Nous avons vu (chap. premier) que le nitrate d'ammonium présente au refroidissement un passage direct $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ vers 55° . Ce passage direct peut s'expliquer ainsi. D'une part, les domaines de stabilité des formes II, III et IV sont très proches, l'hystérèse thermique les rapprochant encore lors du refroidissement. D'autre part, il y a une grande analogie de structure entre les deux formes II et IV.

La forme IV est orthorhombique avec :

$$a = 4,967 \text{ \AA}$$

$$b = 5,438 \text{ \AA}$$

$$c = 5,746 \text{ \AA}$$

tandis que la forme II est quadratique à faces et bases centrées avec $a = b = 5,660$, $c = 4,870 \text{ \AA}$.

Il n'y a entre ces deux arrangements du type CsCl déformé qu'une différence dans l'orientation des plans des ions $(\text{NO}_3)^-$. Lors du refroidissement le passage $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ se fait par une simple rotation de 45° des plans des ions $(\text{NO}_3)^-$. Il se produit un aplatissement de la maille : la base primitivement carrée ($a = b = 5,660$) devient rectangulaire ($b = 5,438$, $c = 5,746$), fig. 36, et ceci sans que le nombre de coordinance ne varie : il reste toujours de 6.

Les différentes substitutions agissent différemment suivant la valeur du rayon ionique de l'ion substituant.

a) Si l'ion (K^+) est plus petit que l'ion (NH_4^+), la température du passage II \rightarrow IV augmente (voir chap. II). Comme la maille devient plus petite, on comprend que la rotation des plans des ions (NO_3^-) soit plus difficile et se produise à température élevée. Comme la température du passage III \rightarrow II augmente et que celui du passage III \rightarrow IV s'abaisse, le domaine III s'agrandit et on observe alors le passage II \rightarrow III au refroidissement.

b) Si l'ion est plus gros (Tl^+ , Cs^+) la température du passage II \rightarrow IV diminue. Dans ce cas, la maille devenant plus grande, la rotation est cette fois plus facile et elle se fait ainsi à température plus basse.

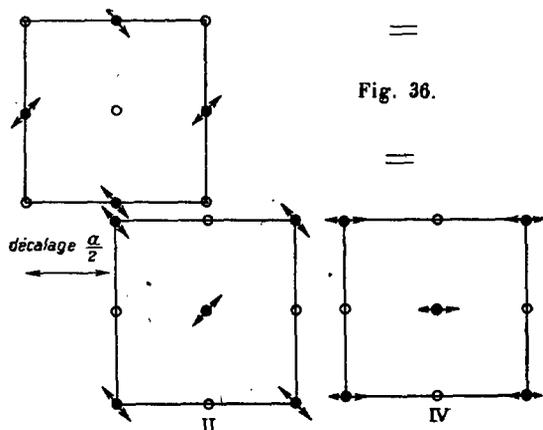


Fig. 36.

Transformation forme V \rightarrow forme IV. — Nous avons constaté, lors de l'étude des solutions solides ($NO_3NH_4 - NO_3Rb$), que seule la transformation V \rightarrow IV à -18° se trouvait affectée par la substitution d'ions Rb^+ à certains ions (NH_4^+) (chap. II). Les températures des transformations IV \rightarrow III, III \rightarrow II et II \rightarrow I ne sont pas modifiées, mais la transformation V \rightarrow IV disparaît. Cette transformation doit être attribuée, comme on l'a déjà supposé, à l'ion (NH_4^+) et peut être comparée aux transitions que présentent bon nombre d'halogénures d'ammonium à basse température : NH_4Cl à 30.25° , NH_4Br à -36.7° , NH_4I à -42° . Comme l'ont décrit certains auteurs (Nagayama, Pauling) ces changements de structure sont dus à un réarrangement du squelette constitué par les ions (NH_4^+). Dans les modifications à basse température les ions (NH_4^+) ont deux orientations stables. A température supérieure à la température de transformation les (NH_4^+) occupent des positions beaucoup moins rigides intermédiaires entre ces deux orientations stables et on les considère alors comme étant entrés en rotation.

Dans les solutions solides formées, ou bien les ions étrangers

introduits Rb^+ , K^+ , gênent ce réarrangement interne des ions $(\text{NH}_4)^+$ qui ne peut plus se faire, ou bien ce réarrangement n'est plus nécessaire du fait que des ions $(\text{NH}_4)^+$ sont remplacés par des ions à symétrie sphérique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le mécanisme complet des transformations du nitrate d'ammonium, mécanisme déduit de l'étude des structures et de l'influence des substitutions sur les ions $(\text{NH}_4)^+$, peut se résumer ainsi :

a) Le passage $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ à $32^\circ 5'$ serait dû à un changement du nombre de coordinance de 8 à 6.

b) Le passage $\text{III} \rightarrow \text{II}$ à 82° est lié à un déplacement particulier du plan des ions $(\text{NO}_3)^-$, déplacement qui entraîne un passage de la coordinance 6 à la coordinance 8.

c) Le passage $\text{II} \rightarrow \text{I}$ serait dû à la mise en rotation complète de ces ions $(\text{NO}_3)^-$ qui atteignent alors la symétrie sphérique.

d) Le passage direct $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ proviendrait et de la proximité des faibles domaines de stabilité des différentes formes IV, III et II et de la parenté de structure des formes II et IV.

e) Le passage $\text{V} \rightarrow \text{IV}$ serait lié à la transformation classique (vibration-rotation) des ions $(\text{NH}_4)^+$.

APPENDICE

Etude de l'influence des additions sur le faciès cristallin du nitrate d'ammonium.

On sait que l'addition de corps étrangers aux solutions de certains sels est susceptible de modifier la cristallisation. Cette modification de faciès a déjà été observée avec le nitrate d'ammonium. Ainsi Lehman (24) a trouvé que le nitrate roséocobaltique modifiait la forme II et Whestone (25), en utilisant divers colorants, a changé le faciès de la forme IV.

Nous avons fait quelques essais en vue de modifier le faciès de NO_3NH_4 , IV, essais que nous résumons ici.

Addition d'agents mouillants et autres composés. — Nous avons essayé de modifier l'habituelle cristallisation en aiguilles du nitrate

d'ammonium IV, par addition d'agents mouillants, en particulier d'alkyl-aryl-sulfonates. Les essais avec une vingtaine d'agents mouillants ont été négatifs. Les additions de colloïdes organiques comme la pectine, qui sont actifs dans certains cas, n'ont pas changé non plus l'habitus des cristaux, quelle que soit la température de cristallisation et quel que soit le pH des solutions.

Addition de métaphosphate de sodium. — Dans l'espoir de modifier la température de ses points de transformations, par formation de solutions solides, nous avons ajouté du métaphosphate de soude lors de la cristallisation du nitrate d'ammonium. Nous avons alors constaté que ce sel, à très faibles teneurs, 1 à 2 p. 100, amène une cristallisation différente de l'habituelle cristallisation en aiguilles. Il y a formation de cristaux tabulaires qui sont plus friables que les aiguilles prismatiques obtenues par cristallisation du nitrate pur.

Nous avons cru d'abord à une solution solide avec substitution d'ions $(NO_3)^-$ par des ions $(PO_3)^-$ et des ions $(NH_4)^+$ par $(Na)^+$, mais ce point de vue est insoutenable car les points de transformation de NO_3NH_4 restent rigoureusement fixes. On penserait à une association moléculaire si ce n'était la faible teneur de l'addition qui modifie le faciès.

Il y a sans doute une liaison entre la structure moléculaire du nitrate d'ammonium et celle du métaphosphate de sodium. Le métaphosphate forme une chaîne à la manière de certains silicates. Chaque ion $(PO_3)^-$ peut se représenter par un tétraèdre aux sommets duquel se trouvent quatre oxygènes, l'atome de phosphore étant placé au centre. Deux des oxygènes sont communs avec deux tétraèdres voisins de manière à réaliser une chaîne d'ions $(PO_3)^-$. La distance $P-O$ étant la somme des rayons ioniques $r_{P^{5+}} + r_{O^{2-}}$, nous avons $P-O = 1,60 \text{ \AA}$ approximativement. L'angle POP étant dans l'espace d'environ 141° , il nous est facile d'obtenir la distance entre les tétraèdres I et II (fig. 37). Nous obtenons une valeur $x = 5 \text{ \AA}$ qui nous rappelle le paramètre $a = 4,967 \text{ \AA}$ du nitrate d'ammonium en forme IV ($a = 4,967$; $b = 5,438$; $c = 5,746 \text{ \AA}$) (chap. II), distance qui sépare deux groupements $(NO_3)^-$ voisins. Il est à noter que l'influence des ions $(PO_3)^-$ ne se manifeste plus lorsque le nitrate est en forme III (solution solide $NO_3NH_4 - NO_3K$ à 20 p. 100 avec $a = 7,062$, $b = 7,601$, $c = 5,807 \text{ \AA}$). Aucune distance ne s'approche de la valeur

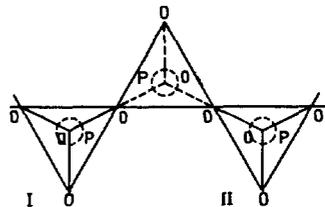


Fig. 37.

$x = 5 \text{ \AA}$. Nous retrouvons alors une cristallisation habituelle en aiguilles prismatiques.

Nous avons étudié un monocristal plat ainsi obtenu par la méthode de Bragg, en rayonnement monochromatique, comme pour la forme IV (chap. III). Alors que les cristaux de nitrate pur sont allongés en longues aiguilles suivant l'axe $c = 5,746 \text{ \AA}$, en présence de métaphosphate, la croissance se fait suivant des plans contenant les axes b et c . L'axe de facile développement c est conservé et les cristaux plats sont d'ailleurs légèrement allongés suivant cet axe.

La croissance suivant l'axe a ne se fait pas. Cet arrêt de croissance pourrait avoir pour cause une adsorption d'ions $(\text{PO}_3)^-$ sur les groupes NO_3^- puisque, comme nous l'avons vu, les distances $(\text{PO}_3)^- \cdot (\text{PO}_3)^-$ et $(\text{NO}_3)^- \cdot (\text{NO}_3)^-$ sont sensiblement identiques. Cet « accolement » ne peut être réalisé avec les solutions solides du nitrate d'ammonium puisque les distances ne sont plus identiques.

Il est à noter que si le métaphosphate d'ammonium a une influence semblable, par contre le métaphosphate de potasse s'est révélé sans action.

Des faits analogues ont déjà été signalés : Raistrick (26) explique que l'absence de précipitation de CO_3Ca lors de la chauffe d'eaux contenant du bicarbonate de calcium est due à l'adsorption d'ions $(\text{PO}_3)^-$. Les chaînes $(\text{PO}_3)^-$ qui peuvent prendre place dans le réseau de CO_3Ca empêche la formation des cristaux, donc du précipité de CO_3Ca .

Addition de colorants. — Parmi les composés organiques essayés, seul le colorant « acide Magenta » a modifié la cristallisation. L'acide Magenta (fuchsine sulfonée) oriente la cristallisation en lamelles très friables, et ceci pour des additions très faibles, de l'ordre de 0,5 p. 100. Ce colorant, dérivé du triphénylméthane, de structure moléculaire complexe, possède des groupements SO_3H^- et M^{2+} qui pourraient exercer une influence électrique sur les radicaux $(\text{NH}_4)^+$ et NO_3^- du nitrate d'ammonium. Dans le but d'approfondir ce phénomène, nous avons étudié l'influence de composés organiques à structures moléculaires plus simples, mais voisines de celle de l'acide Magenta :

- fuchsine basique, c'est-à-dire sulfonée,
- acide benzène sulfonique,
- acide naphthionique,
- acide sulfanilique,
- acide méτανitrobenzolsulfonique.

Tous ces essais ont été négatifs. Aucun de ces corps ajoutés lors d'une cristallisation n'a modifié le faciès des cristaux obtenus. Il semble donc qu'il y ait une relation très particulière entre la struc-

ture de ces deux corps : nitrate et acide Magenta. Il y aurait adsorption du colorant suivant certains plans. Cette adsorption s'opposerait à la croissance suivant l'axe perpendiculaire à ces plans et il s'ensuit un développement en tablettes suivant les deux autres axes. L'examen par la méthode de Bragg d'un monocristal ainsi développé nous indique que la croissance se fait également suivant les axes b et c . Comme avec le métaphosphate de sodium, le développement le long de l'axe a est arrêté.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans notre travail, nous avons étudié, par l'analyse thermique différentielle, l'évolution du nitrate d'ammonium dans une zone de température allant de -60° à 170° . Au chauffage, apparaissent les anomalies endothermiques correspondant aux transitions $V \rightarrow IV$ (-18°), $IV \rightarrow III$ (32°), $III \rightarrow II$ (82°) et $II \rightarrow I$ (125°), en accord avec les données déjà acquises. Lors du refroidissement, la transition $I \rightarrow II$ se produit réversiblement mais il y a un passage direct de la forme II à la forme IV (55°) sans passage intermédiaire par la forme III ; la transformation $IV \rightarrow V$ est, elle aussi réversible.

Nous avons apporté une contribution à la connaissance du mécanisme de ces transformations en étudiant les différentes solutions solides que le nitrate d'ammonium peut donner par substitution d'ions $(NH_4)^{+1}$ par des ions monovalents. La substitution par Na^{+1} est impossible car le rayon ionique ($0,98 \text{ \AA}$) est par trop différent de celui de l'ammonium ($1,48 \text{ \AA}$); par contre, K^{+1} ($1,33 \text{ \AA}$), Cs^{+1} ($1,65 \text{ \AA}$) et Tl^{+1} ($1,50 \text{ \AA}$) se sont substitués facilement et assez largement pour provoquer des déplacements importants des points de transformation du nitrate d'ammonium. Quel que soit le substituant, la transition $II \rightarrow I$ voit sa température abaissée. La substitution par K^{+1} abaisse la température du passage $IV \rightarrow III$: la forme III devient ainsi stable à la température ordinaire. Les additions de Cs^{+1} et Tl^{+1} abaissent fortement la température du passage $III \rightarrow II$ et à la température ordinaire, c'est la forme II qui devient stable. La substitution par Rb^{+1} dont le rayon ($1,48 \text{ \AA}$) est identique à celui de $(NH_4)^{+1}$ ne modifie en rien les points de transformations. L'influence des ions substituants est donc liée à leur différent rayon ionique.

En tenant compte des études antérieures, nous pouvons, grâce à nos résultats, décrire le mécanisme de transformation du nitrate d'ammonium de la manière suivante. La transition $V \rightarrow IV$ (-18°) est due à la mise en rotation des groupes (NH_4) qui, jusqu'à cette température, possédaient, comme dans tous les sels d'ammonium, à

basse température, une orientation fixée dans le réseau. Dans les solutions solides, cette transition verra sa température se modifier, puis elle disparaîtra. La transition IV \rightarrow III est un véritable changement de structure avec variation du nombre de coordinance (de 8 à 6) s'accompagnant d'un phénomène dilatométrique important : le rapport $R(\text{NH}_4)^+/R(\text{NO}_3)^-$ est voisin de la valeur 0,73 qui marque la frontière entre les zones de stabilité du réseau NaCl et du réseau CsCl. Dans les solutions solides, cette transformation sera facilitée ou rendue plus difficile suivant que l'ion substituant sera plus petit (K^+) ou plus gros (Cs^+ et Tl^+) que l'ion $(\text{NH}_4)^{+1}$. Le passage III \rightarrow II est lié à un déplacement des ions $(\text{NO}_3)^-$ dont les plans viennent se placer à 45° des faces latérales. Ce déplacement des ions $(\text{NO}_3)^-$ sera gêné lorsque les ions $(\text{NH}_4)^{+1}$ seront substitués par des ions plus gros, facilité dans le cas contraire. La transition II \rightarrow I est due à la mise en rotation des ions $(\text{NO}_3)^-$ qui atteignent alors la symétrie sphérique. Cette transition sera peu affectée par les solutions solides. Le passage II \rightarrow IV observé au refroidissement s'interprète facilement : les deux formes II et IV ont même nombre de coordinance (8) et les structures sont très voisines. Elles ne diffèrent que par l'orientation des plans $(\text{NO}_3)^-$. Lors du refroidissement, le passage II \rightarrow IV se fait alors directement par une simple rotation de 45° des plans des ions $(\text{NO}_3)^-$. Il se produit un léger aplatissement de la maille, sans que le nombre de coordinance ne varie.

On voit que les modifications des températures caractéristiques du nitrate d'ammonium du fait des substitutions, apportent des documents nouveaux à la connaissance des transformations de ce sel.

Dans l'appendice, nous avons résumé les quelques essais réalisés en vue de modifier le faciès de NO_3NH_4 en forme IV. Seules les additions de métaphosphate de sodium et celles du colorant « acide Magenta » se sont révélées capables de changer en une forme lamellaire le faciès acidulaire ordinaire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) WALLERANT. — *Bull. Soc. Min.*, 1905, **28**, 315; *C. R. Acad. Sci.*, 1900, **142**, 217.
- (2) BEHN. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1908, **80**, 448.
- (3) COHEN et KOOY. — *Akad. Amst. Versl.*, 1923, **32**, 955.
- (4) BRIDGMANN. — *Proc. Am. Acad.*, 1915-1916, **51**, 605.
- (5) HENDRICKS, POSNJACK, KRACEK. — *J. Am. Soc.*, 1932, 2766.
- (6) WEST. — *J. Am. Soc.*, 1932, **54**, 2256.
- (7) NAGAMIYA. — *Compte Rendu du Colloque « Changement de phases »*. *Soc. Chim. Phys.*, Paris, 1952, 251.
- (8) GMELINS. — *Handbuch der Anorg. Chemie*, **23**, 93.
- (9) FLATT, WIEHLM, BURKHARDT. — *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 1600.
- (10) CRENSHAW et RITTER. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1932, B **16**, 143.
- (11) MANDLEBERG et STAVELEY. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 2736.
- (12) HAVIGHURST, MACK, BLAKE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 29.
- (13) PARIS et COCHEY-MUCHY. — *Changement de phases*, 259.
- (14) COCHEY-MUCHY. — *Thèse Lyon*, 1952.
- (15) GOODWIN et WHESTONE. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1455.
- (16) BRIDGMANN. — *Proc. Am. Acad.*, 1915-1916, **51**, 598.
- (17) HENDRICKS, DEMING, JEFFERSON. — *Z. Kristal.*, 1933, A **85**, 143.
- (18) ZINTL, HANCKE. — *Z. Phys. Ch.*, 1935, A **174**, 313.
- (19) FINBAK, HASSEL. — *Z. Phys.*, 1937, **5**, 460.
- (20) PAULING. — *The nature of Chemical Bond*, 1945.
- (21) WYCKOFF. — *Crystal Structures*, 1.
- (22) *Structur Bericht*, 1928-1932, **11**, 72.
- (23) HUCKEL. — *Structural of Chemistry of Inorg. Compounds*, 1951, **11**, 667.
- (24) LEHMAN. — *Z. Kristall*, 1887, **13**, 389.
- (25) WHESTONE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 5.
- (26) RAISTRICK. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 5.



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les transformations magnétiques.

VU ET APPROUVÉ :

Lille, le 6 décembre 1954.

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,

L'Assesseur : ROUELLE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lille, le 14 décembre 1954.

Le Recteur de l'Académie de Lille,

MICHEL SOURIAU.