

50376
1959
2

50376
1959
2

T H E S E S

Présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Pour

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

Par

Madame Eliane FRUCHART



Ingénieur ENSCL

Licenciée ès Sciences

1ère Thèse : Contribution à la connaissance de l'évolution thermodynamique des sulfates heptahydratés de la série magnésienne et de leurs solutions solides

2ème Thèse Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 mars 1959 devant la Commission d'Examen

M. H. LEFEBVRE Président

Mlle M.L. DELWAULLE

MM. G. TRIDOT

A. MICHEL

} Examineurs

A mon Maître

Monsieur André MICHEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Respectueuse et profonde gratitude

A MES PARENTS

Témoignage de Reconnaissance

A MON MARI

Témoignage d'Affection

Nous prions notre Maître , Monsieur André MICHEL , Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS , de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à nos recherches , les conseils et les encouragements qu'il nous a constamment prodigués .

Nous prions Monsieur le Doyen LEFEBVRE , Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille , de bien vouloir accepter l'expression de notre déférente gratitude pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné et l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre jury de thèse .

\ Qu'il nous soit permis d'adresser nos vifs remerciements à Monsieur TRIDOT , Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille pour son parrainage auprès du C.N.R.S.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur DUHAMEL , Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lille , pour ses conseils nombreux et avisés ; à Monsieur LENSEN , Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lille pour nous avoir fait profiter de son expérience ; à Madame CHOAIN pour son dévouement inlassable ; à Madame DELFOSSE pour sa constante sollicitude et à nos camarades de laboratoire : Mme LESAGE , MM. DURAND , FRUCHART , LORTHIOIR , OSDOIT et POIX pour leur amicale collaboration .

- INTRODUCTION -

Les sulfates de la série magnésienne de formule globale SO_4M , $7 \text{ H}_2\text{O}$, M étant un métal divalent , évoluent thermiquement en perdant leur eau de cristallisation avant que le sulfate anhydre ne se décompose et donne l'oxyde . Cette évolution a été décrite dans un bon nombre de mémoires mais d'une part les particularités qu'offre chaque sulfate n'ont pas été suffisamment précisées , d'autre part , il semble nécessaire de relier ces particularités à une variable caractérisant le métal

Des études font aussi allusion à des possibilités de solutions solides entre sulfates de la série magnésienne , mais les documents relatifs à cette question sont très peu nombreux, sporadiques . Or , l'existence de telles solutions solides contenant 2 ou 3 métaux différents , pouvait permettre de préparer des phases mixtes qui, par déshydratation et décomposition thermique, conduiraient à des oxydes mixtes du type spinelle , par exemple .

Dans le but d'accorder à ces deux problèmes des documents nouveaux et précis , nous avons repris l'étude de l'évolution thermique des sulfates de la série magnésienne et abordé

l'examen des solutions solides que peuvent former ces sulfates heptahydratés .

Notre travail sera exposé d'après le plan suivant :

Chapitre **I** Etude des sulfates heptahydratés de la série magnésienne .

Chapitre **II** Préparation et étude de solutions solides de sulfates heptahydratés de la série magnésienne .

- CHAPITRE I -

ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES SULFATES HEPTAHYDRATES

DE LA SERIE MAGNESIENNE

Bien des travaux concernant les sulfates de la série magnésienne : les uns décrivent l'évolution thermique à température constante , d'autres étudient la cristallisation d'une solution saturée de sulfate à une température donnée , d'autres enfin ont établi leurs caractères physiques . Par contre , il n'existe que très peu d'études de l'évolution thermique que subissent les sulfates heptahydratés lorsqu'ils sont soumis à une élévation lente et progressive de la température .

Mme DEMASSIEUX et FEDOROFF (1) ont étudié la déshydratation des sulfates heptahydratés de Ni , de Mg , de Fe , de Zn et de Co par l'analyse thermopondérale en utilisant une vitesse de chauffage de 30° C à l'heure . Mme DEMASSIEUX a ensuite étudié avec Mme MALARD (2) la décomposition des sulfates de Ni et de Co à une vitesse plus grande de 150° C/heure . CHIHARA et SEKI (3) ont appliqué à l'étude de l'évolution thermique des

sulfates heptahydratés l'analyse thermique différentielle en employant des vitesses de chauffage de l'ordre de 36° à 90° C/heure .

Ces études de l'évolution thermique des sulfates heptahydratés ont été menées en ne mettant en oeuvre qu'une seule méthode : analyse thermopondérale ou analyse thermique différentielle . Or , il est rare que l'emploi d'une seule technique permette de rassembler des indications suffisantes pour élucider d'une manière complète le problème ; par contre , la comparaison des résultats donnés par plusieurs méthodes thermiques est toujours extrêmement féconde surtout si l'évolution dans l'état solide est contrôlée par les rayons X .

C'est parce que nous pensions que ces études avaient pu laisser échapper certains termes de l'évolution que nous nous sommes proposés de reprendre cette étude en mettant en oeuvre simultanément l'analyse thermopondérale et l'analyse thermique différentielle , méthodes dont les résultats seraient contrôlés par un examen des clichés de rayons X des produits obtenus . Dans ce chapitre , nous exposerons successivement la préparation de nos produits de base , des détails techniques relatifs à l'analyse thermopondérale et à l'analyse thermique différentielle avant de résumer les résultats obtenus sur chacun des sulfates étudiés .

I. PREPARATION DES PRODUITS

Notre étude a porté sur les sulfates heptahydratés de fer , nickel , cobalt , magnésium , zinc , manganèse et chrome. Les sulfates de fer , nickel , cobalt , magnésium et zinc ont été préparés par recristallisation à la température ordinaire de produits Prolabo RP .Le sulfate de manganèse heptahydraté a été préparé par cristallisation à température basse , aux environs de -10°C , d'une solution de sulfate de manganèse .Le sulfate chromeux est préparé à partir d'acétate chromeux par action de l'acide sulfurique : ce composé est très oxydable et contient toujours de petites quantités de sulfate chronique.

L'excès d'eau que pouvaient contenir les produits recristallisés a été éliminé par séchage des cristaux au moyen de papier filtre et maintien pendant le temps nécessaire au contact du même sulfate anhydre dans un dessiccateur .

2. ANALYSE THERMOPONDÉRALE

La méthode thermopondérale a été mainte fois décrite ainsi que la thermobalance du type Chevenord à enregistrement photographique que nous avons employée . Nous préciserons seulement quelques détails .

La mesure de la température se fait par un couple Pt-Pt rhodié dont la soudure chaude se trouve dans le four au niveau

de l'échantillon . Le galvanomètre permet une lecture au 1/10 de division, à 2 degrés près . A cette erreur s'ajoute celle du Pointé sur la courbe d'étalonnage du couple . Si bien que l'erreur globale correspond à $\pm 4^{\circ}\text{C}$. Dans les zones de faible température , entre 20° et 100°C , la mesure est précisée par l'emploi d'un thermomètre à mercure .

Au point de vue de la sensibilité en poids il faut préciser que 10 cm 5 d'élongation correspondent à 100 mg . Le poids de l'échantillon est choisi de façon à avoir une déviation maximum sur la courbe enregistrée . Il est de l'ordre de 3 à 400 mg

Les températures de transformation, comme l'a montré VALLET (4), varient avec la vitesse de chauffe , avec la masse du corps utilisé et la forme du creuset . L'allure du chauffage est en effet un facteur primordial dans les études thermopondérales . Deux choses sont à régler avec soin : la première est la vitesse de chauffage , la seconde la régularité de la montée de la température . Un hydrate peut en effet passer inaperçu s'il est instable , lorsque la vitesse de chauffe est trop grande ; on ne peut cependant difficilement descendre au dessous de 20°C/heure tout en gardant une montée régulière . La vitesse de chauffe employée le plus couramment sera de 36°C/heure : quelques essais ont été réalisés à une vitesse beaucoup plus faible : 7°C/heure .

La méthode thermopondérale ne fournira pas les températures d'équilibre des transformations mais celles qui

correspondent à l'évolution d'un hydrate dans les conditions de travail , conditions qui sont la vitesse de chauffage, la nature de l'atmosphère . Si ces conditions restent les mêmes au cours des expériences , il sera possible d'effectuer une comparaison entre les différents sulfates examinés .

Les premiers essais furent effectués avec des coupelles de porcelaine ordinaire de 2 mm 5 de diamètre . Les températures relevées pour un phénomène de déshydratation donné , à l'analyse thermique différentielle furent supérieures à celles que révélait la thermobalance . Or , les vitesses de chauffage étaient les mêmes dans l'un et l'autre appareil (36° C /heure) . Aussi avons nous pensé qu'il y avait une influence de la vitesse d'élimination de la vapeur d'eau au moment de la déshydratation . Dans le cas de l'analyse thermique différentielle , le sulfate heptahydraté se trouve dans un tube long et étroit : la diffusion des gaz ne se fait que lentement : la vapeur d'eau reste au contact du produit . Il y a équilibre, ou presque, de pression de vapeur d'eau de part et d'autre de la surface libre . Cet équilibre est très loin d'être réalisé à la thermobalance où l'atmosphère sèche du four de grande capacité assure une diffusion très rapide . Pour nous confirmer dans cette opinion , nous avons employé des coupelles de très faible ouverture présentant par rapport au poids de l'échantillon utilisé une section comparable à celle du porte-échantillon de l'analyse thermique différentielle . Des paliers plus nets ont été observés,

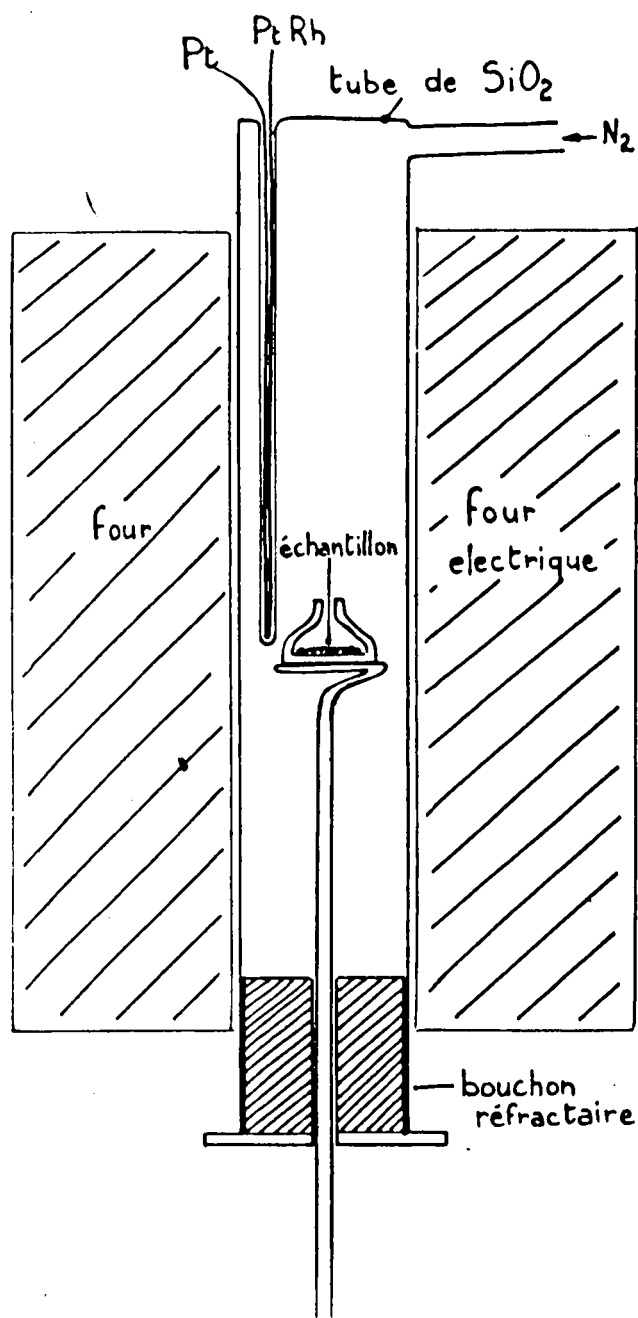


Figure 1

les températures s'accordent mieux avec celles de l'analyse thermique différentielle . Nous emploierons donc une capsule de large base mais de faible ouverture ; cette forme a , en outre, l'avantage de garantir une température homogène dans un échantillon .

Lors de l'étude de produits oxydables , l'appareil qui ne permet pas de réaliser une atmosphère contrôlée a été modifié légèrement : un tube de silice de gros diamètre fermé à une extrémité est introduit dans le four . Un tube de silice soudé permet l'introduction du couple et l'arrivée du gaz . L'autre extrémité de ce tube laisse passer le support de l'échantillon: elle est fermée par un bouchon d'alumine (fig. I) . Nous utilisons une atmosphère d'azote : ce gaz est purifié de l'oxygène qu'il peut renfermer en passant sur de la tournure de cuivre portée vers 800° , puis sur la poudre ^{de fer} chauffée vers 500° . Un tube rempli de chlorure de calcium anhydre absorbe l'eau que pourrait contenir le gaz . La purge de l'appareil est assez longue , mais les résultats obtenus prouvent l'efficacité du montage .

3. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

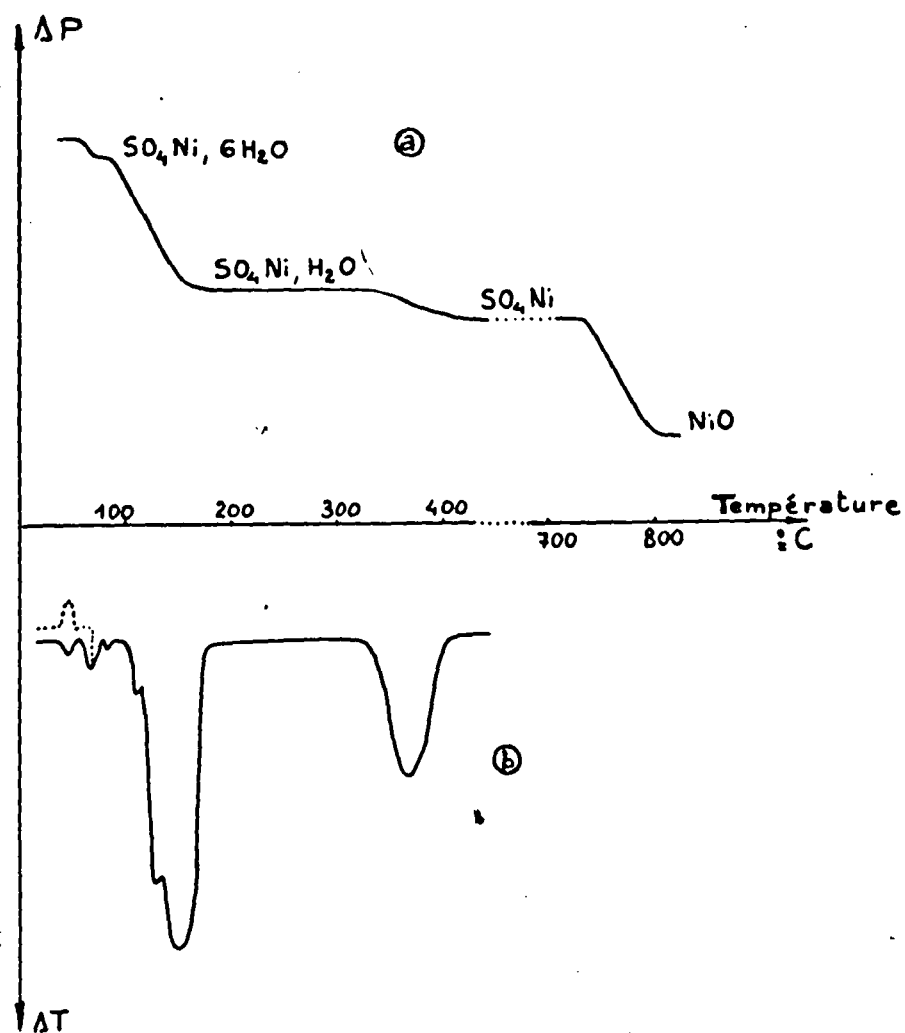
L'appareil utilisé pour les analyses thermiques différentielles est du type Saladin Le Châtelier à enregistrement photographique . La mesure des températures se fait à l'aide de

couples ATE - BTE de force électromotrice plus grande que celle des couples Pt - Pt rhodié . L'enregistrement photographique utilise des plaques 13 x 18 . Nous avons étalonné l'axe des abscisses (températures) de manière à avoir des sensibilités différentes . Suivant le shunt employé une déviation de 18 cm (déviation maximum) correspond à 200° , 450° ou 650°C. Nous emploierons une sensibilité en rapport avec la zone de température explorée .

L'étalon , du carbonate de sodium anhydre , ne présente aucune transformation dans le domaine de température utilisé . Sa chaleur spécifique (0,275 cal/g) est du même ordre de grandeur que celle des sulfates étudiés (0,350 cal/g en moyenne) . Nous opérons sur des quantités de produit telles qu'il y ait égalité des capacités calorifiques . Les conductibilités thermiques des sulfates et de l'étalon sont d'autre part sensiblement voisines .

Le chauffage du four est réalisé à l'aide d'un rhéostat automatique de façon à avoir un échauffement régulier . La vitesse de chauffage est constante et égale à celle de l'analyse thermopondérale (36° C/heure) .

Nous allons maintenant exposer les résultats obtenus dans l'étude des différents sulfates .



Evolution Thermique de $\text{SO}_4\text{Ni}, 7\text{H}_2\text{O}$

Ⓐ Analyse thermopondérale

Ⓑ Analyse thermique différentielle



Figure 2

A) SULFATE DE NICKEL $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

La littérature (1 - 3) indique que le sulfate de nickel heptahydraté peut donner naissance aux hydrates suivants : $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ qui cristallise sous deux formes , l'une quadratique , l'autre monoclinique , $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}$. HICKSPILL et KIEFFER (5) ont mis en évidence par mesure des pressions de vapeur en fonction de la température , une déshydratation en deux temps du sulfate heptahydraté : cinq molécules d'eau partent d'abord ensemble puis les deux dernières . $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ quadratique (6) $6 \text{H}_2\text{O}$ monoclinique (7) , $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (8) $2 \text{H}_2\text{O}$ (9 - 10) , H_2O (11 - 12) sont signalés soit au cours d'évaporation à température donnée de solutions de sulfate de nickel soit par chauffage de ce sulfate hydraté à température fixe .

a) Analyse thermogravimétrique (Figure 2a)

La courbe enregistrée révèle par des paliers le domaine d'existence des hydrates stables . Ces zones de stabilité , dans nos conditions déterminées , sont données dans le tableau I , 3ème colonne .

Les seuls hydrates stables sont l'hexahydrate et le monohydrate . Sur la courbe enregistrée on remarque que la vitesse de déshydratation augmente au niveau du tétrahydrate (114°) . On constate que , après le départ de 3 molécules

d'eau , l'impression photographique se fait moins intense .
Nous avons employé une vitesse de chauffe plus faible : $7^{\circ}\text{C}/$
heure de façon à voir s'il n'y avait pas alors d'inflexion au
niveau du tétrahydrate .Cet essai n'a apporté aucun fait nouveau.

b) Analyse thermique différentielle (Figure 2b)

La courbe thermique différentielle révèle un grand nombre d'anomalies endothermiques d'amplitude variable .En vue de juger de la nature exacte de ces transformations , une succession d'analyses thermiques différentielles a été exécutée : la température maximum atteinte dans chacune de ces analyses différentielles s'élevant progressivement .On peut ainsi montrer si une anomalie déterminée est ou n'est pas réversible. Le tableau I rassemble nos résultats : il donne en colonne 4, la nature du phénomène , en colonne 5 la température du début de l'évolution , en colonne 6 la température de fin d'évolution , en colonne 7 les caractères de la transformation .

Une seule anomalie réversible , celle qui se situe entre 62° - 72° a été mise en évidence .Le report des températures observées sur la courbe thermopondérale permet de connaître à une température donnée l'état d'hydratation car il y a correspondance entre les températures données par les deux analyses .On constate ainsi les faits suivants :

L'hexahydrate présente une transformation allotropique réversible à 62° : l'amplitude des transformations est la même au chauffage qu'au refroidissement . A 72° se produit le phénomène de fusion aqueuse , le sulfate se dissolvant dans l'eau de cristallisation : l'ampleur de l'anomalie correspondant à ce phénomène est beaucoup plus faible que les précédentes . L'observation directe de ce phénomène nous montre que la masse devient transparente puis il se produit une cristallisation qui conduit à un solide ^{vitreux} . Nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la réversibilité du phénomène au refroidissement ; sans doute le refroidissement lent dans cette zone de température provoque-t-il une recristallisation très lente qui ne se manifeste pas sous forme de pic net dans la courbe .

Après ce phénomène de fusion aqueuse apparaît transitoirement le tétrahydrate à 104° . De 104° à 167° s'accomplit une transformation très endothermique se décomposant en trois parties . Aucune de ces anomalies n'est réversible . Il ne s'agit donc pas de phénomène genre transition : c'est une déshydratation en trois étapes : à 104° se forme le tétrahydrate , à 117° apparaît le dihydrate enfin à 167° le monohydrate . Le monohydrate perd sa molécule d'eau entre 331° et 410° à la suite d'une réaction très lente : l'eau semble fortement retenue par le cristal .

c) Etude aux rayons X

Nous avons pu obtenir des clichés d'un certain nombre d'hydrates du sulfate de nickel .

L'heptahydrate s'altère vite à l'air en perdant partiellement son eau de cristallisation . Un broyage à la température ordinaire suffit à amorcer cette déshydratation . Pour éviter le mélange d'heptahydrate et d'hexahydrate comme il s'en produit toujours lorsque l'on broie de l'heptahydrate , nous avons broyé au mortier d'agate des cristaux de sulfate à 7 H₂O , ces cristaux et le mortier lui-même étant refroidis dans la glace . C'est cet échantillon ainsi préparé qui , protégé , a été examiné aux rayons X . Le sulfate de nickel à 7 H₂O cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 11,75 \text{ \AA} \qquad b = 12,05 \text{ \AA} \qquad c = 6,76 \text{ \AA}$$

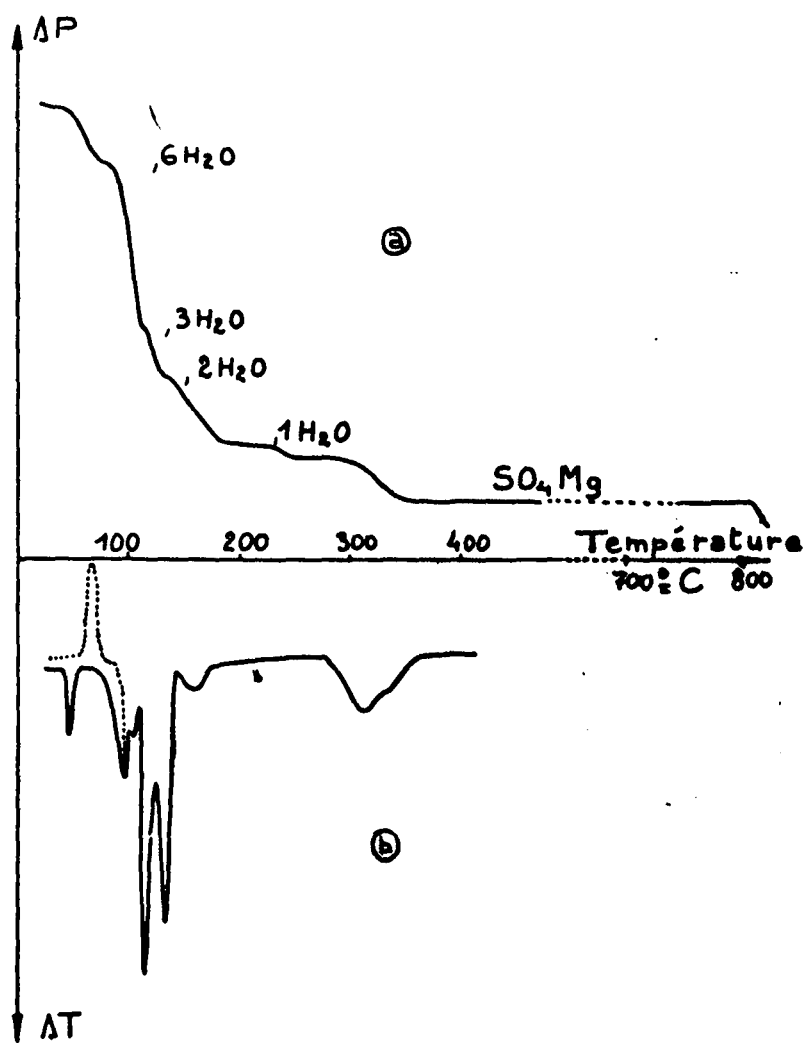
valeurs qui sont en accord convenable avec les chiffres de WESTENBERG (13) qui donnent : $a = 11,86 \text{ Kx}$, $b = 12,08 \text{ Kx}$, $c = 6,81 \text{ Kx}$ et ceux de BEEVERS et LIPSON (7) qui donnent : $a = 11,8 \text{ Kx}$, $b = 12,0 \text{ Kx}$, $c = 6,80 \text{ Kx}$.

Nous avons obtenu également les clichés de diffraction correspondant à l'hexahydrate monoclinique (forme β) et au sulfate anhydre. Les sulfates à 4 et 2 H₂O sont très instables et très difficiles à isoler . Les essais que nous avons tentés nous donnent la superposition de l'hexahydrate sous sa forme β et d'une autre forme cristalline .

Nous avons essayé de préparer ces hydrates à l'état pur par synthèse : des mélanges de sulfate anhydre et d'eau en quantités calculées correspondent à celles du tétrahydrate et du dihydrate, enfermés en ampoule scellée, ont été chauffés à diverses températures dans une jaquette thermostatique. Les résultats diffèrent suivant la température choisie, la durée de chauffage et la composition du mélange. La comparaison des clichés de rayons X des produits obtenus avec ceux des hydrates stables à 6 H₂O et 1 H₂O met en évidence l'existence de raies supplémentaires. Les clichés du dihydrate et du tétrahydrate s'apparentent à celui du monohydrate : il y a lieu de noter une légère modification d'intensité des raies et l'apparition de quelques raies supplémentaires fines et faibles, caractéristiques des deux hydrates intermédiaires. Il semblerait que la structure se conserve presque inchangée lorsque l'évolution fait passer le sulfate tétrahydraté à l'état monohydraté.

d) Conclusion

Le schéma de l'évolution du sulfate de nickel à 7 H₂O peut se résumer sur le tableau suivant :



Evolution Thermique de $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Ⓐ Analyse thermopondérale.

Ⓑ Analyse thermique différentielle.



Figure 3

On peut constater qu'à côté des hydrates anciennement définis et bien connus, viennent se placer de nouveaux hydrates qui constituent des étapes fugitives, sans doute, mais des étapes certaines dans l'évolution thermique du sulfate de nickel heptahydraté. On constate ainsi que la chaleur de déshydratation faible pour la première molécule est bien plus forte pour les autres molécules d'eau.

B) SULFATE DE MAGNÉSIUM $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

La littérature indique que le sulfate de magnésium heptahydraté peut donner naissance à : $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (I-3), $2,5 \text{H}_2\text{O}$ (I), $2 \text{H}_2\text{O}$ (I-3), H_2O (I-3), $0,5 \text{H}_2\text{O}$ (I). $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ monoclinique (I4-I5) ou orthorhombique (7), $5 \text{H}_2\text{O}$ triclinique, $4 \text{H}_2\text{O}$ monoclinique (I4), $2 \text{H}_2\text{O}$, $5/4 \text{H}_2\text{O}$ (I6) et H_2O ont été trouvés par évaporation à température fixe de solutions de sulfate de magnésium ou chauffage de ce sulfate hydraté à température donnée.

a) Analyse thermopondérale (Figure 3a)

La courbe enregistrée permet de relever les températures correspondant à divers degrés relativement stables d'hydratation : les résultats sont groupés dans le tableau II, colonne 3.

La courbe thermopondérale met en évidence l'existence de l'hexahydrate par un palier très net, l'existence du trihydrate par une inflexion, du dihydrate par une inflexion de la courbe;

le monohydrate se signale très nettement par un palier qui s'étale en donnant un corps contenant $0,75 \text{ H}_2\text{O}$; enfin le sulfate anhydre stable apparaît . La décomposition du sulfate anhydre n'intervient que vers 800° pour donner l'oxyde MgO .

Il faut signaler qu'au niveau du pentahydrate un léger changement dans la vitesse de déshydratation intervient ce qui fait penser à une existence fugitive de $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.

b) Analyse thermique différentielle (Figure 3b)

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II qui donne en colonne 4 la nature du phénomène , en colonne 5 et 6 les températures de début et de fin d'évolution , en colonne 7 les caractères de la transformation .

Toutes les transformations sont endothermiques ; la deuxième , qui correspond à un changement de forme allotropique du sulfate de magnésium hexahydraté est réversible . A la fin de la deuxième anomalie , le produit semble fondre dans son eau de cristallisation ce qui entraîne l'existence d'une nouvelle anomalie réversible , mais l'effet calorifique est nettement moindre au refroidissement et présente une forte hystérèse . A la suite de cette transformation , apparaît le pentahydrate qui présente une décomposition fortement endothermique . Cette décomposition se subdivise en trois stades : entre 108° et 127° , se forme le trihydrate ; entre 127° et 149° le dihydrate , entre 149° et 178° le monohydrate . Enfin le monohydrate se déshydrate

lui même en donnant le sulfate anhydre entre 285° et 362° : il semble se produire intermédiairement un hydrate à $0,75 \text{ H}_2\text{O}$.

c) Etude aux rayons X

Nous n'avons eu aucune difficulté pour obtenir le cliché de diffraction du sulfate de magnésium heptahydraté car la première évolution , le passage à l'hexahydrate se produit vers 48° .

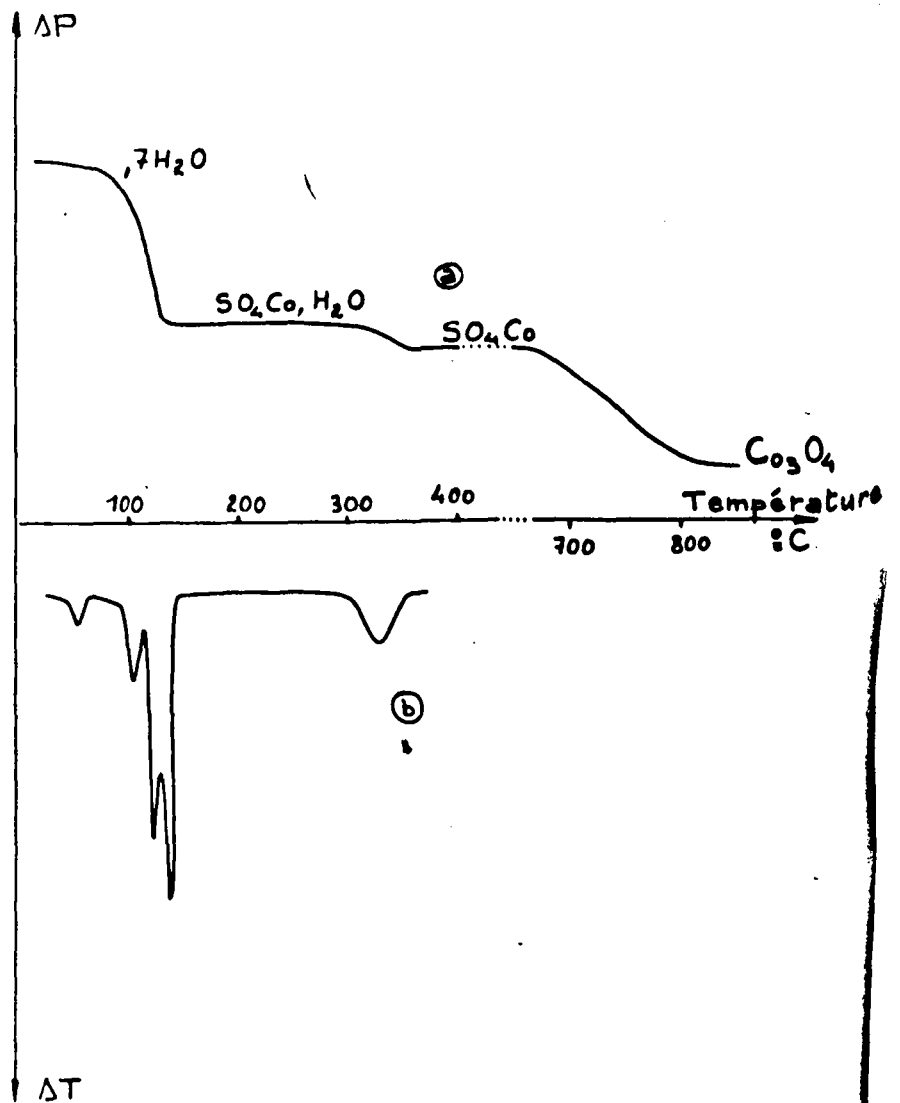
L'heptahydrate cristallise dans le système orthorhombique et le calcul donne les paramètres suivants : $a = 11,869 \text{ \AA} \pm 0,005$
 $b = 11,937 \text{ \AA} \pm 0,005$; $c = 6,846 \text{ \AA} \pm 0,005$ en bon accord avec les valeurs trouvées par WESTENRINK (13) ($a = 11,91 \text{ Kx}$, $b = 12,02 \text{ Kx}$, $c = 6,87 \text{ Kx}$) ceux de CARDOSO (17) ($a = 11,94$ $b = 12,03$, $c = 6,865$) et de BARNES et HUNTER (18) ($a = 11,88$, $b = 12,01$, $c = 6,86$) .

d) Conclusion

Le schéma de l'évolution du sulfate de magnésium heptahydraté peut se résumer dans le tableau suivant :

TABIEAU II

Composés	Structure	Zone de stabilité	Transformations			Caractères
			Nature	Températures		
				ini- tiale	fina- le	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Orthorh.	$< 45^\circ$	(déshydra- (tation	48	59	faible chaleur
$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}_\beta$	Monoclin.	71-73,5	(transfor- nation al- (lotronique	90	103	réversib. faible chaleur
$6\text{H}_2\text{O}_\alpha$	Orthorh.		(fusion aqueuse (+Déshydr.	103	108	réversibl. très faibl. effet cal.
$5\text{H}_2\text{O}$	Triclin.	127	(déshydra- tation	108	127	chaleur import.
$3\text{H}_2\text{O}$			(Déshydra- tation	127	149	chaleur import.
$2\text{H}_2\text{O}$		148	(déshydra- tation	149	178	chaleur moyenne
H_2O	Monoclin.	203-229	(déshydra- tation	285	362	chaleur import.
$0,75\text{H}_2\text{O}$		255-304	(déshydra- tation			
SO_4Mg	Orthorh.	347-800	(déshydra- tation			
MgO	Cubique	> 100	(			



Evolution thermique de $\text{SO}_4\text{Co}, 7\text{H}_2\text{O}$.

a) analyse thermopondérale.

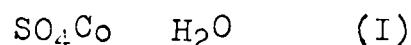
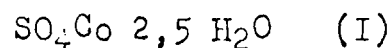
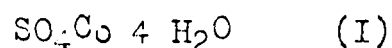
b) analyse thermique différentielle.



Figure 4

C) SULFATE DE COBALT $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

La littérature indique que le sulfate de cobalt heptahydraté peut donner naissance aux hydrates suivants :



Les hydrates obtenus par cristallisation de solutions de sulfate de cobalt à température donnée ou déshydratation de ce sulfate hydraté sont l'hexahydrate (II-I9-20) , le pentahydrate , le tétrahydrate (II) , le trihydrate (2I) , le dihydrate (II) et le monohydrate (IO-II-2I) .

a) Analyse thermopondérale (Figure 4a)

La courbe enregistrée montre l'existence d'intermédiaires stables au cours de l'évolution thermique . Les températures correspondant à ces zones de stabilité sont groupées dans le tableau III colonne 3

Un seul palier se manifeste  celui correspondant au monohydrate . Toutefois une modification de la pente de la courbe se produit pour l'hexahydrate et on peut remarquer une augmentation de la vitesse de déshydratation au niveau du tétrahydrate . La décomposition du sulfate anhydre conduit à

Co_3O_4 qui donnerait CoO à température plus élevée .

b) Analyse thermique différentielle (Figure 4b)

La courbe obtenue peut se résumer dans le tableau III où la colonne 4 indique la nature du phénomène , les colonnes 5 et 6 les températures de début et de fin de transformation , la colonne 7 les caractères de cette évolution .

Toutes les transformations sont endothermiques . L'hexahydrate ne présente pas de transformation allotropique . La fusion aqueuse apparaît dès l'apparition de l'hexahydrate et on peut constater la réversibilité du phénomène au refroidissement par un pic d'amplitude très faible . Le passage de l'hexahydrate au monohydrate absorbe une grande quantité de chaleur.

c) Etude aux rayons X

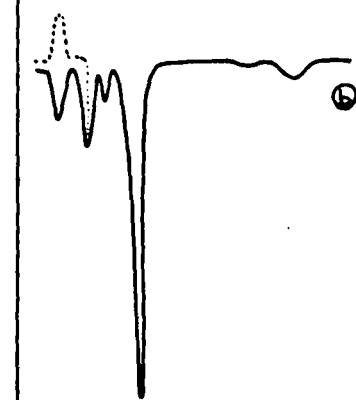
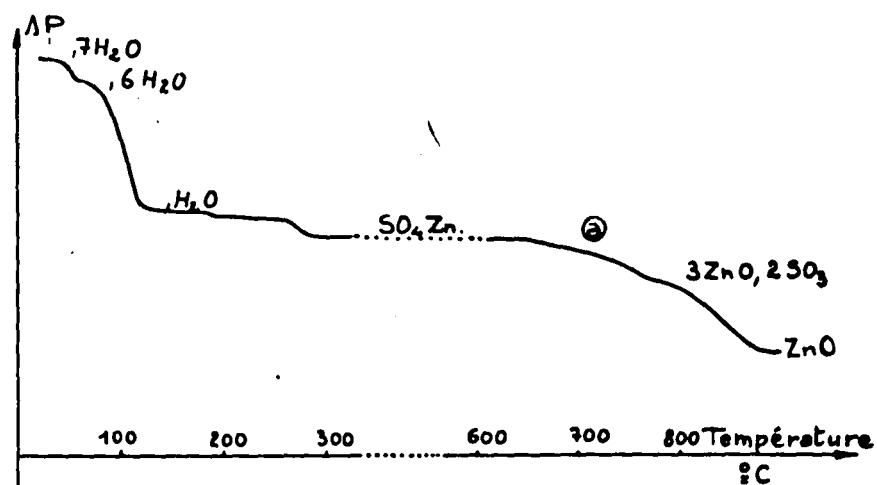
Le sulfate de cobalt heptahydraté cristallise dans le système monoclinique . WESTENBERG (13) indique les paramètres cristallins suivants : $a = 15,45 \text{ Kx}$, $b = 13,08 \text{ Kx}$ $c = 20,04 \text{ Kx}$
 $\beta = 104^{\circ}40'$

d) Conclusion

L'évolution thermique du sulfate de cobalt heptahydraté peut se résumer dans le tableau suivant :

TABIEAU III

Composés	Structure	Zone de stabilité	Transformations			Caractères
			Nature	Températures		
(1)	(2)	(3)	(4)	ini- tiale	finale	(7)
$\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	monoclinique	$< 43^\circ$	(déshydratation	43	54	chaleur faible
$6\text{H}_2\text{O}$			(fusion et déshydratation	93,5	107	chaleur moyenne
$4\text{H}_2\text{O}$			(déshydratation	107	120	chaleur importante
$2\text{H}_2\text{O}$			(déshydratation	120	136	chaleur importante
H_2O			125-298	(déshydratation	296	348
SO_4Co	Orthorhombique	348-679	(			
Co_3O_4	Cubique	> 822	(			



Evolution thermique de $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

① analyse thermopondérale.

② analyse thermique différentielle.



Figure 5

D) SULFATE DE ZINC 7 H₂O

La littérature (1) (3) ne signale comme hydrates apparaissant par déshydratation du sulfate de zinc heptahydraté que l'hexahydrate et le monohydrate . Un certain nombre d'hydrates ont été trouvés par cristallisation de solutions de sulfates de zinc à des températures différentes ou par chauffage à température donnée d'hydrates . Ce sont l'hexahydrate (22-23) , le pentahydrate (24) un hydrate à $7/2$ H₂O (25-26), un dihydrate (27) et le monohydrate .

a) Analyse thermopondérale (Figure 5a)

Nous pouvons grouper dans le tableau IV colonne 3 les intermédiaires relativement stables et les températures définissant leur zone de stabilité .

Des paliers correspondent à l'hexahydrate , au monohydrate , à un hydrate à $0,75$ H₂O et au sulfate anhydre . La courbe montre un léger changement de pente au niveau du pentahydrate .

La décomposition du sulfate anhydre débute vers 610° . L'inflexion à 766° correspond à la composition $3 \text{ ZnO } \frac{2}{3} \text{ SO}_3$. L'oxyde ZnO existe seul à 868° .

b) Analyse thermique différentielle (Figure 5b)

Les transformations , toutes endothermiques peuvent se

résumer dans le tableau IV : en colonne 4 la nature du phénomène , en colonnes 5 et 6 les températures de début et de fin d'évolution , en colonne 7 les caractères de cette évolution .

Le deuxième pic correspond à une transformation réversible ($6\beta \rightarrow 6\alpha$) . La fusion aqueuse se situe après la transformation allotropique de l'hexahydrate : elle est suivie de la recristallisation du pentahydrate . Un refroidissement opéré après fusion aqueuse montre une transformation exothermique présentant une grande hystérèse et correspondant à un effet calorifique plus petit que celui observé au chauffage . Une absorption très grande de chaleur accompagne le passage du pentahydrate au monohydrate . Le pic correspondant à l'apparition de l'hydrate à $0,75 \text{ H}_2\text{O}$ est très petit .

c) Etude aux rayons X

Le sulfate de zinc heptahydraté est difficile à maintenir lors de la préparation de l'échantillon , le passage de l'heptahydrate à l'hexahydrate se faisant à température basse. Les clichés de diffraction obtenus résultent de la diffraction d'un mélange d'heptahydrate orthorhombique (31) et d'hexahydrate monoclinique . Les paramètres cristallins trouvés dans la littérature sont : $a = 11,85 \text{ Kx}$, $b = 12,09 \text{ Kx}$, $c = 6,83 \text{ Kx}$

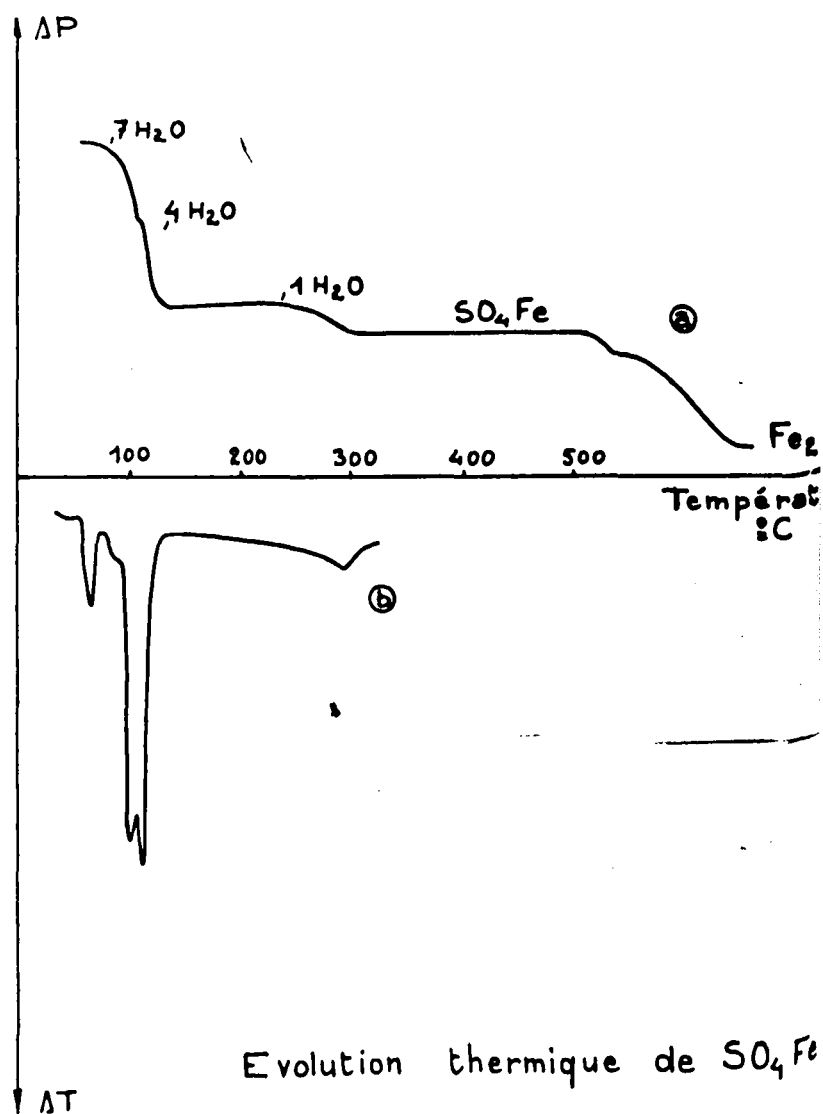
(13)

d) Conclusion

L'évolution thermique du sulfate de zinc heptahydraté peut se résumer dans le tableau suivant :

TABLEAU IV

Composés	Structure	Zone de stabilité	Transformations			
			Nature	Températures		Caractères
(1)	(2)	(3)	(4)	ini- tiale	finale	(7)
$\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ortho- rhombique	< 36	((déshyd.	36	48	faible chaleur
$6\text{H}_2\text{O}_\rho$	Mono- clin.	70-75	((transf. allotr.	67	75	révers. faib. chal.
$6\text{H}_2\text{O}_\lambda$	Qua- drat.		(fusion aqueuse (+déshyd.	75	89	révers. mais grandeur du pic non conservée très faible
$5\text{H}_2\text{O}$		92	(			
H_2O		117-168	((déshyd.	102	126	chaleur import.
$0,75\text{H}_2\text{O}$		200-258	((déshyd.	200	250	très faible chaleur
SO_4Zn	Orth;	293-610	((déshyd.	250	238	chaleur moyenne
$2 \text{SO}_3 \cdot 3\text{ZnO}$		766	(			
ZnO	Hexag.	> 868	(			



Evolution thermique de SO_4Fe
 en atmosphère d'azote.
 (a) analyse thermopondérale.
 (b) analyse thermique différentielle



Figure 6

E) SULFATE DE FER $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

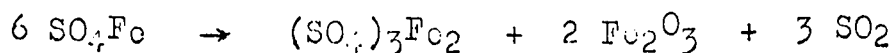
La littérature signale que le sulfate heptahydraté peut donner naissance aux hydrates à $6 \text{H}_2\text{O}$ (I-3), $4 \text{H}_2\text{O}$ (I) H_2O (I-3), $0,5 \text{H}_2\text{O}$ (I). D'autres auteurs obtiennent par cristallisation ou déshydratation à température donnée le tétrahydrate (32) et le monohydrate (33).

a) Analyse thermopondérale (Figure 6a)

Les résultats diffèrent suivant que l'on opère à l'air ou en atmosphère inerte. Nous pouvons grouper les résultats en 2 tableaux récapitulatifs : tableaux V et V bis, colonne 3

α) Dans le cas de l'atmosphère inerte (N_2) l'interprétation des résultats est simple puisque l'oxydation est supprimée. Connaissant la teneur exacte en eau des cristaux de sulfate ferreux heptahydraté, on détermine la formule exacte des hydrates correspondant aux paliers relevés sur la courbe enregistrée. Nous trouvons une inflexion correspondant au tétrahydrate, un palier correspondant au monohydrate. Le sulfate anhydre qui prend naissance à partir du monohydrate vers 300° est blanc. Le dosage des ions SO_4^{--} , Fe^{2+} , Fe^{3+} dans ce produit montre qu'il s'agit bien de sulfate ferreux; les ions ferriques n'existent pas. Le sulfate ferreux se décompose en atmosphère inerte au delà de 510° . Une première perte de poids vers 537° correspond à l'apparition d'un produit jaune marron : le dosage des ions SO_4^{--} , Fe^{2+} et Fe^{3+}

après mise en solution de ce produit révèle l'existence d'un mélange de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ et Fe_2O_3 . Le sulfate ferreux s'est décomposé suivant la réaction :



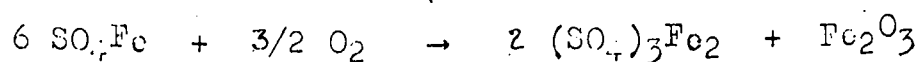
Les quantités relatives de Fe_2O_3 et $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ trouvées sont celles qui correspondent à la réaction écrite ci-dessus. La variation de poids observée à l'analyse thermopondérale le montre également. A 640° il ne reste que l'oxyde Fe_2O_3 , le sulfate ferrique s'étant lui même décomposé.

β) A l'air la courbe enregistrée montre le même nombre de paliers que lorsqu'on opère en atmosphère inerte mais l'oxydation qui se superpose à la déshydratation rend l'interprétation difficile. En se référant aux températures relevées en atmosphère inerte, on peut toutefois conclure que le premier palier observé correspond au monohydrate et le second au sulfate anhydre.

Le passage de l'hexahydrate au monohydrate se fait avec une perte de poids très peu inférieure à celle que l'on devrait normalement observer : à cette température l'oxydation ne se manifeste que légèrement. Le passage du monohydrate au sulfate anhydre se fait au contraire avec une perte de poids bien inférieure à celle qui correspondrait à la perte d'une molécule d'eau : l'oxydation devient plus énergique et l'augmentation de poids qui en résulte compense partiellement la perte de poids

causée par la déshydratation . A cause des effets d'oxydation les paliers observés sont inclinés .

La décomposition du produit anhydre par contre s'effectue avec une perte de poids plus grande que celle qui résulte de la décomposition du sulfate ferreux . Nous avons suivi par dosages la composition des échantillons : le produit anhydre , jaune marron renferme du sulfate ferreux , du sulfate ferrique et du sesquioxyde Fe_2O_3 ; il y a eu oxydation du sulfate ferreux avant déshydratation totale suivant la réaction :



Le rapport des poids de Fe_2O_3 et $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ trouvés justifie cette équation de réaction .

A partir d'une certaine température , le sulfate ferreux se décompose en sulfate ferrique et sesquioxyde de fer qui subsistent seuls à 537° . Dès cette température commence la décomposition du sulfate ferrique

b) Analyse thermique différentielle (Figure 6b)

Les transformations observées , que l'analyse soit faite dans l'air ou dans l'azote , sont toutes endothermiques . Seule la fusion aqueuse est réversible ; remarquons toutefois que le pic observé au cours du refroidissement est beaucoup moins grand que celui observé pendant le chauffage et qu'il présente

une forte hystérèse .

Les colonnes 4 , 5 , 6 et 7 des tableaux V et V bis indiquent les caractéristiques des transformations .

La première anomalie correspond à l'apparition de l'hexahydrate et à la fusion aqueuse puis apparaît le tétrahydrate . Le troisième pic correspond au passage du tétrahydrate au monohydrate . Le dernier pic enfin correspond à la formation du sel anhydre .

c) Etude aux rayons X

Le sulfate ferreux heptahydraté cristallise dans le système monoclinique (34) et WESTERINK (13) indique les paramètres suivants : $a = 15,34 \text{ Kx}$, $b = 12,98 \text{ Kx}$ $c = 20,02 \text{ Kx}$
 $\beta = 104^{\circ}15'$ mais des mesures plus récentes (35) donnent :
 $a_0 = 15,33 \text{ \AA}$, $b_0 = 6,50 \text{ \AA}$ $c_0 = 11,01 \text{ \AA}$ $\beta = 118^{\circ}12'$

d) Conclusion

L'évolution thermique du sulfate ferreux heptahydraté peut se résumer dans les tableaux suivants :

TABLEAU V : EVOLUTION DANS L'AZOTE

Composés (1)	Structure (2)	Zone de stabilité (3)	Transformations			Caractères (7)
			Nature (4)	Températures ini- tiale (5)	fi- nale (6)	
$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Monocli- nique	$> 60^\circ$	(déshy.+ fus.éq.	55	68	réversible hystérèse pic plus pe- tit au re- tour fai- ble chaleur
$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			(			
$4\text{H}_2\text{O}$	Monocli- nique	110	(déshydr.	93	108	chaleur import.
H_2O		126,5- 267,5	(déshydr.	108	122	chaleur import.
SO_4Fe	Ortho- rhombi- que	300- 510	(déshydr.	265	310	chaleur import.
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$		537	(			
Fe_2O_3	Rhom- boè- drique	640	(			

TABLEAU V bis: EVOLUTION A L'AIR

Composés	Structure	Zone de stabilité	Transformations			
			Nature	Températures		Caractères
(1)	(2)	(3)	(4)	ini- tiale (5)	fi- nale (6)	(7)
$\text{SO}_4\text{Fe}7\text{H}_2\text{O}$	Monocli- nique	< 60	(déshydr. + fusion (aqueuse	60	80	faible réver- sible
$6\text{H}_2\text{O}$			(			
$4\text{H}_2\text{O}$	Monocli- nique	110	(déshydr. (	100	114	impor- tante
H_2O		133-263	(déshydr. (	114	144	impor- tante
$\text{SO}_4\text{Fe} +$ $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2^{+}$ Fe_2O_3		305	(déshydr. (	268	320	impor- tante
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{nSO}_3$		537	(			
Fe_2O_3	Rhomboèd.	> 640	(			

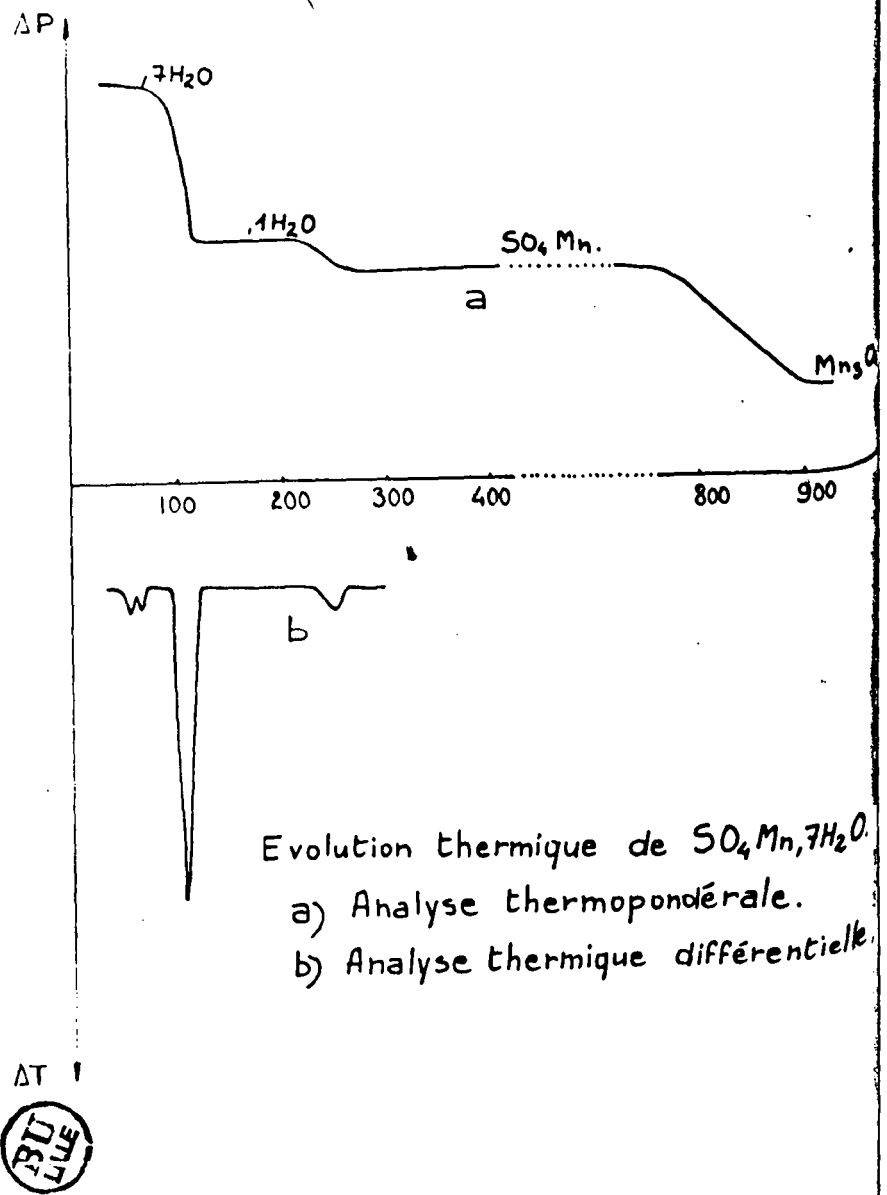


Figure 7

E) SULFATE DE MANGANESE $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Nous n'avons pas trouvé d'étude thermopondérale précédant la nôtre . Des essais de cristallisation à température variable ou de déshydratation à température donnée de certains hydrates avaient fait conclure à l'existence du pentahydrate (20-36-37) , du tétrahydrate (38-39-40) , du dihydrate (II-41-42-44) , du monohydrate (II-44-45) et d'un hydrate à $0,5 \text{H}_2\text{O}$ (45) .

HOFMAN et WANJUKOV (43) avaient indiqué à quelle température le pentahydrate , le dihydrate et le monohydrate commençaient à se déshydrater .

CHIHARA et SEKI (3) ne signalent au cours de leur analyse thermique différentielle de l'heptahydrate que le monohydrate .

a) Analyse thermopondérale (Figure 7a)

La courbe enregistrée révèle le domaine d'existence du monohydrate , seul hydrate stable . Les zones de stabilité relevées sur la courbe obtenue sont indiquées dans le tableau VI , 3ème colonne .

encore
On peut remarquer une augmentation de la vitesse de déshydratation au niveau du pentahydrate .

La décomposition du sulfate anhydre aboutit à Mn_2O_3 .

b) Analyse thermique différentielle (Figure 7b)

Les transformations sont endothermiques , irréversibles et d'amplitude variable . La première transformation est faible , la deuxième plus importante , la troisième met en jeu une grande quantité de chaleur .

Sur des cristaux séparés vers -10° de la solution et contenant de l'ecu intercrystalline , nous avons trouvé une transformation à température ambiante , de très faible amplitude . Cette anomalie disparaît lorsque les cristaux ont été amenés à $7 \text{ H}_2\text{O}$ par maintien en présence de sulfate anhydre .

Le tableau VI résume en colonne 4 la nature du phénomène, en colonnes 5 et 6 les températures de début et fin d'évolution , en colonnes 7 les caractères de la transformation .

c) Conclusion

Les résultats obtenus en ce qui concerne l'évolution thermique de $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ peuvent se résumer dans le tableau suivant :

TABLEAU VI

Composés	Structure	Zone de stabilité	Nature	Transformations		Caractères
				ini- tiale	fi- nale	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$\text{SO}_4\text{Mn}_7\text{H}_2\text{O}$	Monocli- nique	$< 40^\circ$	(déshy- drata- tion	50	65	faible
6			(déshy- drata- tion	68	86	moyenne
5			(déshy- drata- tion	101	122	importante
I		113-213	(déshy- drata- tion	223	260	importante
SO_4Mn	Ortho- rhombi- que	269-766	(déshy- drata- tion			
Mn_3O_4	quadra- tique	> 894				

G) SULFATE DE CHROME $\text{SO}_4\text{Cr} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Nous l'avons préparé à partir de l'acétate chromeux en déplaçant l'acide acétique par SO_2H_2 sous courant de gaz carbonique .Il faut sécher parfaitement les cristaux sinon leur oxydation est instantanée .Ce séchage se fait à l'alcool mais dans ces conditions nous avons constaté par analyse thermogravimétrale que l'alcool déshydratait partiellement les cristaux .

Etude thermogravimétrale

Le seul hydrate stable est le monohydrate .Voici les résultats de l'évolution relevés à partir de la courbe enregistrée :

Composés stables	I H_2O	SO_4Cr
Zone de stabilité	119-200	> 262

Nous ne pouvons contrôler l'oxydation au cours de la déshydratation .Devent les difficultés de maintenir à l'air les cristaux de sulfate chromeux sans les déshydrater par séchage et les risques d'oxydation durant le chauffage , nous ne pouvons que placer les résultats obtenus dans la série magnésienne sans donner de résultats précis en ce qui concerne la déshydratation propre du sulfate chromeux .

4. CONCLUSIONS GENERALES

Après avoir étudié l'évolution thermique de chaque sulfate heptahydraté , il est intéressant de comparer les caractéristiques des différents hydrates , en particulier les étapes de la déshydratation et les températures auxquelles elles apparaissent .

Cette comparaison nécessite le choix d'une variable - Comment donc caractériser l'ion métallique lié au groupe sulfate ? Deux possibilités apparaissent pour établir une classification des ions : on peut penser choisir leur rayon ionique ou leur numéro atomique . Envisageons le cas d'une classification basée sur le numéro atomique : nous trouvons parmi les ions métalliques des numéros atomiques échelonnés entre 12 et 30 , le premier correspondant au magnésium , le second au zinc encadrant une série d'ions dont les numéros sont compris entre 24 et 28 . Le magnésium et le zinc font donc figure un peu particulière et se trouvent en marge du groupe compact des métaux de transition formé par le chrome , le manganèse , le fer , le cobalt et le nickel .

Aussi peut-on penser que le rayon ionique conviendrait peut-être mieux . Les valeurs des rayons ioniques ont été déterminés expérimentalement par GOLDSMITH (46) et calculés sur la base de la mécanique quantique par PAULING (47) . Elles diffèrent quelque peu mais varient dans le même sens :

Ions	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
Pauling $\text{\AA}$	0,65	0,69	0,72	0,74	0,75	0,80
Goldsmith $\text{\AA}$	0,78	0,78	0,82	0,83	0,83	0,91

Il est arbitraire d'adopter ici l'une ou l'autre de ces séries de valeurs , le rayon ionique dépendant de nombreux facteurs : le nombre de molécules d'eau qui entourent l'ion métallique doit influencer ses dimensions propres . On peut toutefois penser que les dimensions relatives des différents ions sont conservées dans un même état d'hydratation des ions .

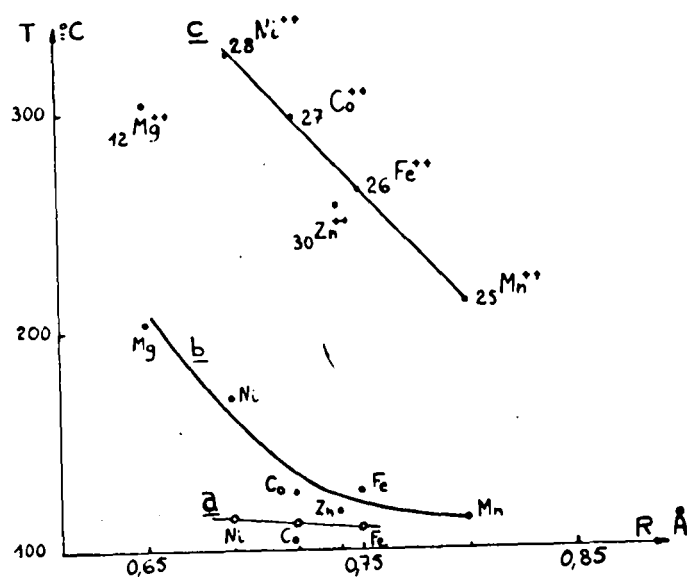
Nous avons adopté une classification basée sur les valeurs généralement admises du rayon ionique du métal et nous avons dressé ainsi un tableau des différents hydrates qui apparaissent lors de l'évolution thermique de chaque sulfate en notant sur ce tableau VII les températures de déshydratation commençante . Ce tableau fait apparaître un certain nombre de particularités intéressantes :

1°) On constate tout d'abord que hormis l'état heptahydraté et l'état anhydre , deux états communs à tous les sulfates , il y a deux autres états qui existent aussi dans tous les cas à savoir l'état hexahydraté et l'état monohydraté .

TABEAU VII

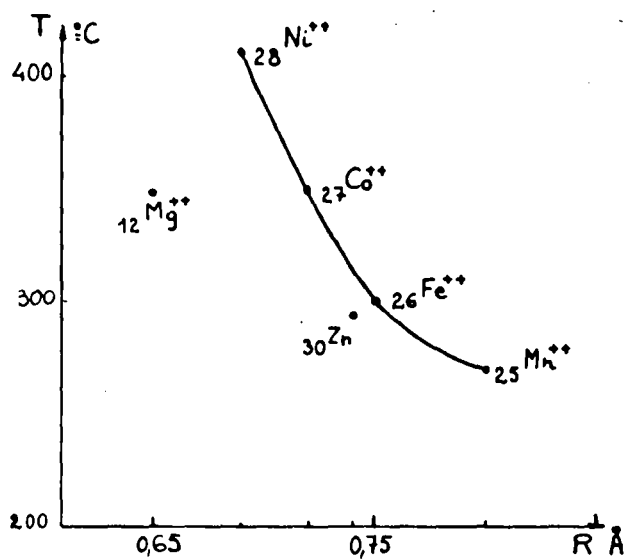
TABEAU COMPARATIF DE LA DESHYDRATATION DES SULFATES HEPTAHYDRATES $\text{SO}_4\text{X} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ DE LA SERIE MAGNESIENNE

X		Mg^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cr^{2+}
Rayon ionique Å		0,65	0,69	0,72	0,74	0,75	0,80	
STABILITE DE ZONES	de l'hexahydrate	71 73,5	68 72	68	70 75	75	68	
	du pentahydrate	99,5			92		97	
	du tétrahydrate		114	112		110		
	du trihydrate	127						
	du dihydrate	143	141	123				
	du monohydrate	203 304	169 327	125 298	117 258	126,5 264,5	113 213	119 200
	du sulfate anhydre	347 300	410 730	348 679	293 610	300 510	269 766	>262
	de l'oxyde	>1100	>806	>822	>868	>640	>394	



Influence du rayon ionique du métal sur
la température:
a de deshydratation du tétrahydrate.
b de formation du monohydrate.
c de deshydratation du monohydrate

Figure 8



Variation en fonction du rayon ionique du
métal de la température de deshydratation
totale des sulfates $\text{SO}_4\text{X}, 7\text{H}_2\text{O}$

Figure 9

La comparaison des températures de déshydratation commençante permet de tirer des conclusions intéressantes et de tracer une courbe de ces températures en fonction du rayon ionique .On constate :

a) Que l'hexahydrate apparaît à une température sensiblement constante .

b) Que le tétrahydrate qui n'existe que lorsque le rayon ionique est assez faible (Ni , Co ,Fe) apparaît à une température qui semble décroître quand croît le rayon ionique (Fig 8a)

c) Le dihydrate qui n'existe que pour les plus petits rayons ioniques (Mg ,Ni , Co) apparaît à une température qui décroît quand croît le rayon ionique .

d) Le monohydrate se forme à une température qui décroît quand croît le rayon ionique (Fig. 8b)

e) La déshydratation du monohydrate suit la même loi avec cependant des anomalies pour le magnésium et le zinc (Fig.8c).

f) Le sulfate anhydre apparaît à une température d'autant plus basse que le rayon ionique est plus grand (Fig. 9) avec les mêmes exceptions du magnésium et du zinc .

g) Les courbes de variation des températures de déshydratation en fonction du rayon ionique séparent les sulfates de la série magnésienne en deux groupes : celui des métaux de transition , très homogène que l'on considère les rayons ioniques ou les numéros atomiques, et celui du magnésium et du zinc .

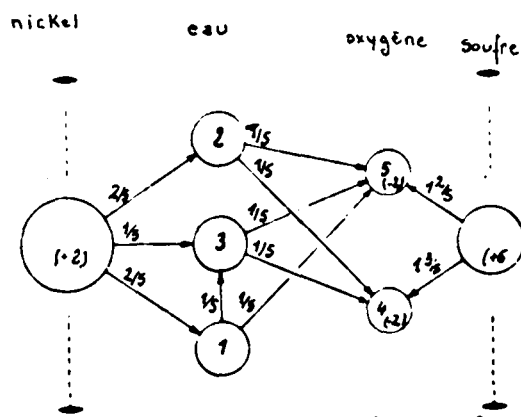


Figure 10

Le sulfate de zinc s'écarte assez peu des sulfates de la série précédente mais le sulfate de magnésium s'en écarte beaucoup lorsqu'il est peu hydraté . Ce comportement exceptionnel peut être lié au numéro atomique très petit du magnésium c'est à dire au nombre restreint d'électrons qu'il possède .

Les sulfates hydratés étudiés suivent donc une loi commune quand varie le rayon ionique : les liaisons semblent d'autant plus stables que le rayon ionique est plus petit .

2°) L'analyse thermique différentielle nous permet de faire des remarques sur les quantités de chaleur qu'exigent les transformations des sulfates heptahydratés . Le passage de l'heptahydrate à l'hexahydrate met en jeu une quantité de chaleur restreinte , si on la compare à celle développée lors du départ d'une molécule d'eau pour les autres hydrates . Par contre la transformation de l'hexahydrate en monohydrate exige par molécule d'eau perdue une très forte quantité de chaleur . Il apparaît nettement que les sept molécules d'eau ne sont pas du même type puisque leur élimination du cristal n'exige pas la même absorption de chaleur : elles sont plus ou moins fortement liées dans le réseau . Comment peut-on envisager la répartition de ces molécules d'eau dans l'édifice cristallin ? Six molécules d'eau entourent l'ion métallique en un groupe octaédrique . Une molécule d'eau est liée aux oxygènes du groupe (SO_4) et à d'autres molécules d'eau (Figure II) .

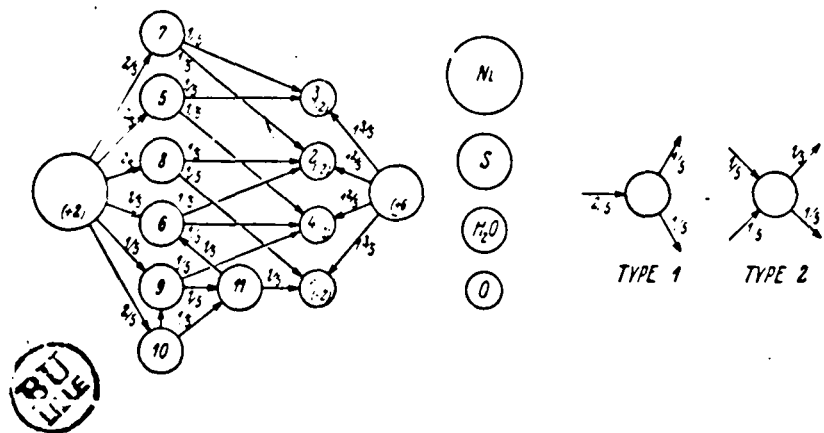


Figure 11

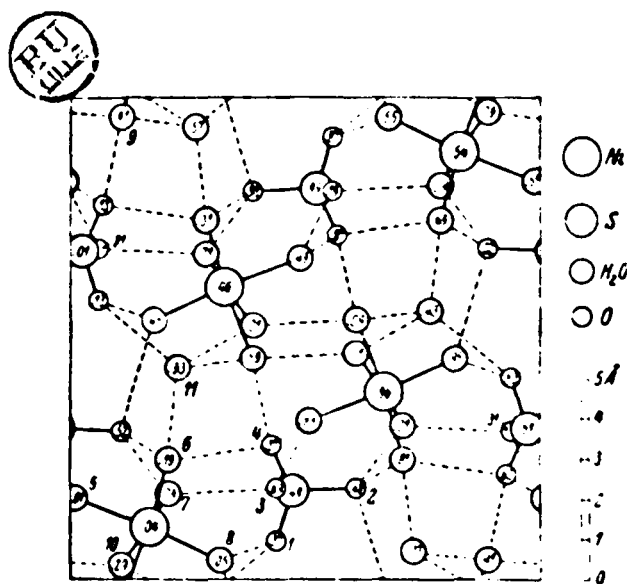


Figure 12

BEEVERS et SCHWARTZ (47) ont représenté la structure de $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Figures 10, 11 et 12) . Ils distinguent deux types de molécules d'eau parmi les 6 molécules groupées autour de l'ion nickel :

- celles du premier type A ont 3 liaisons dans le même plan, une dans le groupe $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ et 2 hors de ce groupe .

- celles du type B ont 4 liaisons dont 3 dans le groupe $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$.

La 7ème molécule est liée à une molécule d'eau du type A, à 2 molécules du type B et à un oxygène du groupe (SO_4) . Dans la structure donnée par BEEVERS et SCHWARTZ les molécules (6) et (9) ne sont \ liées au nickel que par une liaison 1/5 électrostatique ; (6) est liée au nickel , à la molécule (II) , à 2 oxygènes de SO_4 ; (9) au nickel , à un oxygène de SO_4 , à une molécule du type A et à la molécule (II) . Les molécules (7) et (8) ont une liaison dans $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ et 2 liaisons avec des oxygènes de deux groupes SO_4 . La molécule (5) est liée au nickel et à deux oxygènes du même groupe SO_4 et la molécule (10) au nickel et à deux oxygènes de deux H_2O différents . Les molécules (7) , (8) , (5) et (10) sont liées au nickel par une liaison 2/5 électrostatique .

Nous adopterons le schéma proposé par BEEVERS et SCHWARTZ pour discuter nos résultats . On peut penser que la molécule (II) singulière , serait éliminée pour former l'hexahydrate .

Les molécules (6) et (9) , moins liées au nickel que les autres le seraient ensuite au moment où ^{apparaît} le tétrahydrate . Les molécules (7) et (8) jouent des rôles symétriques et leur élimination simultanée correspondrait à la formation du dihydrate . La molécule (5) dont les liaisons semblent très fortes resterait la dernière .

3°) On peut constater également la fréquente présence des hydrates pairs . Il semble que cette stabilité des hydrates pairs soit à mettre en relation avec la symétrie des édifices des molécules d'eau autour de l'ion métallique coordinateur ; les édifices octaédriques , tétraédriques ou carrés et la disposition linéaire étant plus stable que les formes qui correspondent à la présence de 5 ou 3 molécules d'eau . Le schéma de BEEVERS et SCHWARTZ rend compte de ce fait puisque nous trouvons deux groupes de deux molécules H_2O à liaison identique

4°) Seul , parmi toutes les formes rencontrées , l'hexahydrate présente une transformation allotropique réversible qui le fait passer d'une forme cristalline à une autre .

5°) Il serait nécessaire , au terme de cette étude, d'y apporter des compléments relatifs au caractère magnétique des différents hydrates . Il faudrait pour cela pouvoir préparer facilement un hydrate pur correspondant à une quantité d'eau déterminée . C'est là un problème très délicat que de préparer , par exemple , un hydrate pur à 4 ou à 2 H_2O mais

cette préparation est absolument nécessaire si l'on veut , par des mesures magnétiques , contrôler les structures que l'on attribue aux édifices des molécules d'eau autour de l'ion coordinateur .

- CHAPITRE II -

ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES OBTENUES A PARTIR DES SULFATES

HEPTAHYDRATES DE LA SERIE MAGNESIENNE

Très peu d'études ont porté sur les solutions solides entre sulfates heptahydratés de la série magnésienne . KLATZO (49) et ETARD (9) avaient signalé l'existence de cristaux mixtes de sulfates de nickel et magnésium d'une part , de nickel et zinc d'autre part . Des cristaux mixtes de sulfates de manganèse et fer (50) , manganèse et zinc (51-52-53) , manganèse et magnésium (51-54-55) avaient été préparés également . Nous n'avons cependant pas trouvé de travaux concernant l'évolution thermique de ces cristaux mixtes .

Etant donnée la proximité des rayons ioniques des métaux , il était logique de penser qu'il existerait des solutions solides totales entre sulfates ou tout au moins des solutions solides étendues .

Nous avons préparé ces solutions solides par cristallisation de solutions aqueuses . Ces cristaux ont été étudiés par les

techniques exposées, au chapitre premier . Il n'était pas possible d'étudier chaque binaire que pouvaient constituer les sulfates groupés deux à deux . Deux considérations ont déterminé notre choix des sulfates heptahydratés pour l'essai de mise en solution solide : la structure cristalline et la valeur des rayons ioniques . Nous avons choisi le sulfate de nickel et le sulfate de magnésium qui , heptahydratés , cristallisent tous deux dans le système orthorhombique et présentent des rayons ioniques voisins ($0,69 \text{ \AA}$ pour Ni^{2+} et $0,65 \text{ \AA}$ pour Mg^{2+}) . Nous avons voulu mettre en évidence le rôle du rayon ionique en étudiant les solutions solides du sulfate de zinc et du sulfate de magnésium à $7 \text{ H}_2\text{O}$, orthorhombiques : les rayons ioniques diffèrent sensiblement ($0,65 \text{ \AA}$ pour Mg^{2+} et $0,74 \text{ \AA}$ pour Zn^{2+}) . Enfin un troisième cas a été examiné : ce sont les solutions solides à base de sulfates de cobalt et de fer , cristallisant dans le système monoclinique .

A) SOLUTIONS SOLIDES DE SYSTEME ORTHORHOMBIQUE

I.- LES RAYONS IONIQUES SONT PRESQUE IDENTIQUES : CAS DES SOLUTIONS

SOLIDES DU TYPE : $\text{SO}_4\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$

I°) Préparation et contrôle

A partir des sulfates de nickel et de magnésium

heptahydratés nous constituons trois solutions qui contiennent sensiblement 33 , 50 et 66 % en molécules de SO_4Ni . Par évaporation très lente , à froid et sur acide sulfurique se forment des cristaux , les premiers qui apparaissent sont séparés des eaux-mères , séchés sur papier filtre puis abandonnés à l'air. La composition pondérale exacte des phases obtenues est déterminée par analyse .

Elements dosés	Solutions solides		
	A	B	C
SO_4	35,8	36,5	37,4
Ni^{2+}	15,7	11,2	8,3
Mg^{2+}	2,5	4,6	6

Nous pouvons attribuer à ces phases les formules suivantes

A	$\text{SO}_4\text{Mg}_{0,28}\text{Ni}_{0,72}$	7 H_2O	(x = 0,72)
B	$\text{SO}_4\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$	7 H_2O	(x = 0,5)
C	$\text{SO}_4\text{Mg}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$	7 H_2O	(x = 0,36)

Nous avons vérifié que les cristaux issus d'une solution mixte de Ni^{2+} et Mg^{2+} ont même composition que la solution qui leur a donné naissance . La composition de ces cristaux ne varie d'ailleurs pas , comme le montrent les dosages , lorsqu'on

Clichés de diffraction des solutions solides $SO_4Ni_xMg_{1-x}, 7H_2O$

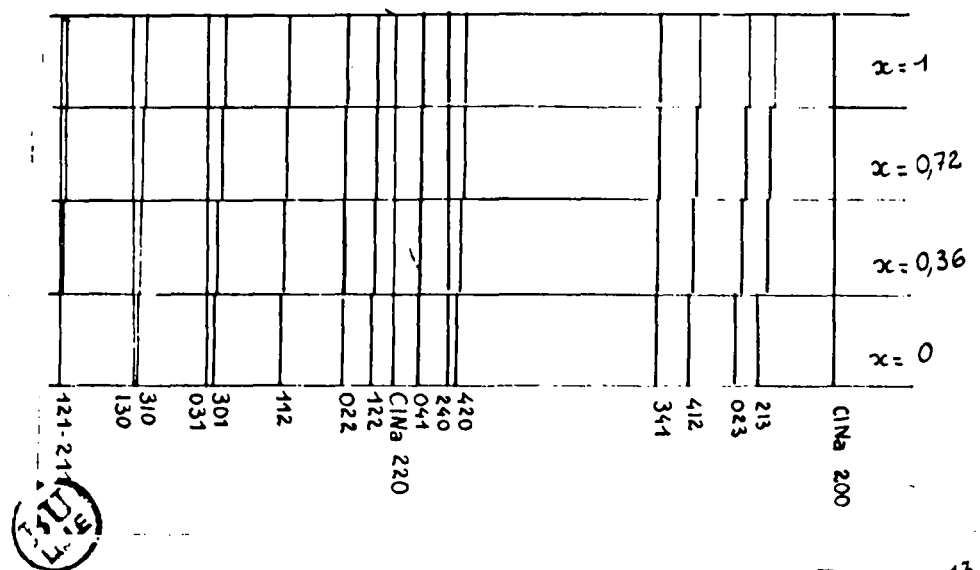


Figure 13

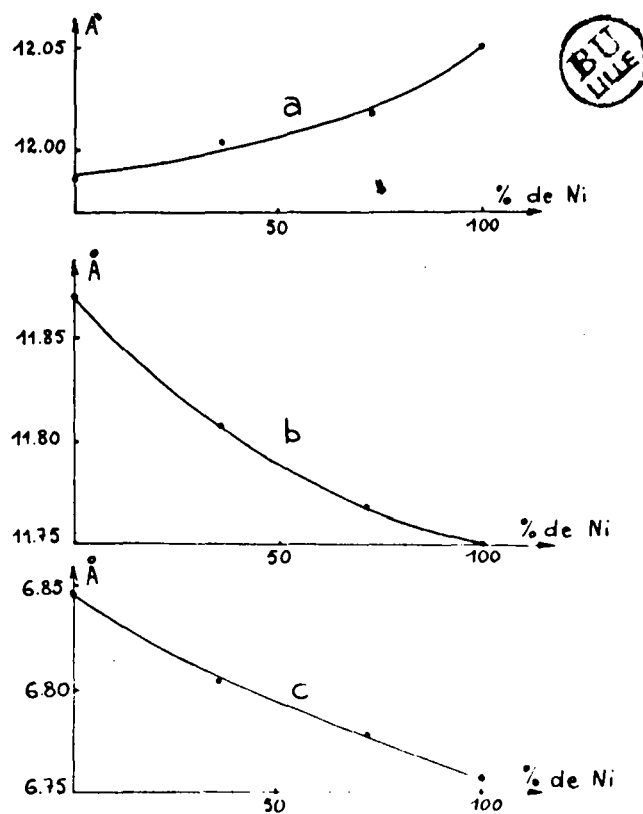


Figure 14

Variation des paramètres cristallins

a, b, c, avec la teneur en Ni des
solutions solides $SO_4Ni_xMg_{1-x}, 7H_2O$

effectue deux cristallisations consécutives à partir d'une même solution .

2°) Détermination de la structure cristalline aux rayons X

Les clichés de diffraction X des solutions solides A ($x = 0,72$) et C ($x = 0,36$) ont été exécutés en rayonnement monochromatisé sur lame courbe $\lambda = K_{\alpha}$ du fer avec étalon de $ClNa$. Les clichés des phases A et C montrent un déplacement progressif des raies caractéristiques de $SO_4Ni \cdot 7 H_2O$ vers celles de $SO_4Mg \cdot 7 H_2O$ (Figure I3) . Le maintien du type cristallin la variation progressive des paramètres indiquent que les sulfates sont bien en solution solide .

Le tableau suivant et la figure I4 donnent la suite des paramètres cristallins déterminés à $\pm 0,005 \text{ \AA}$.

Paramètres	$SO_4Ni \cdot 7 H_2O$	A : $x=0,72$	C : $x=0,36$	$SO_4Mg \cdot 7 H_2O$
a	11,75	11,769	11,808	11,869
b	12,05	12,018	12,004	11,987
c	6,76	6,778	6,805	6,846

3°) Evolution thermique des solutions solides

a) Analyse thermogravimétrique (Fig. I6a , I7a , I8a)

Pour établir que nous avons bien obtenu une solution

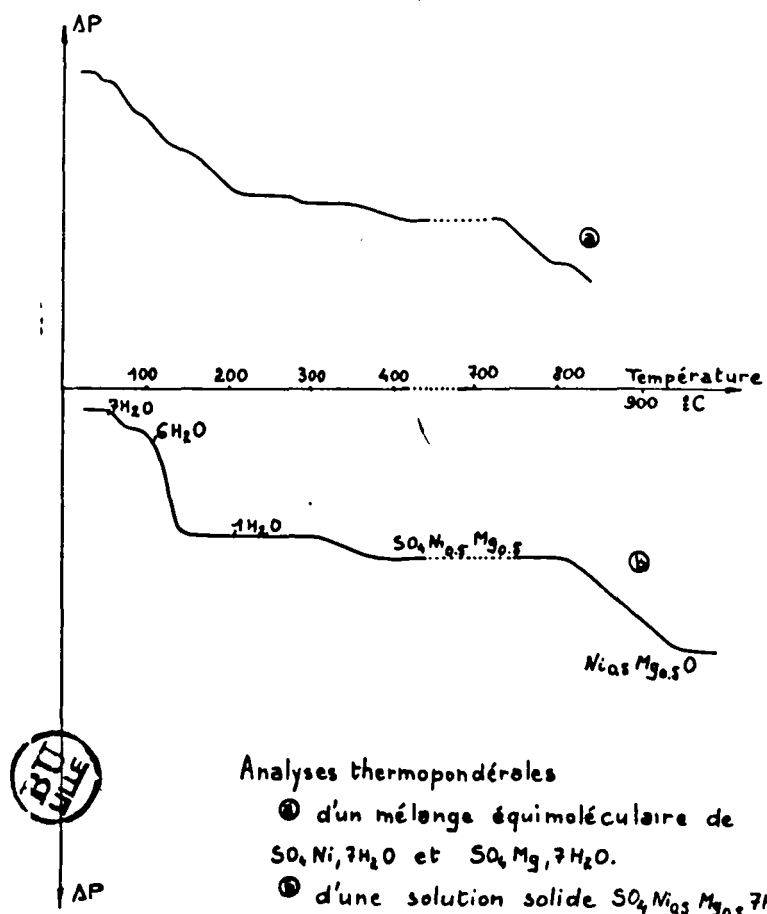


Figure 15

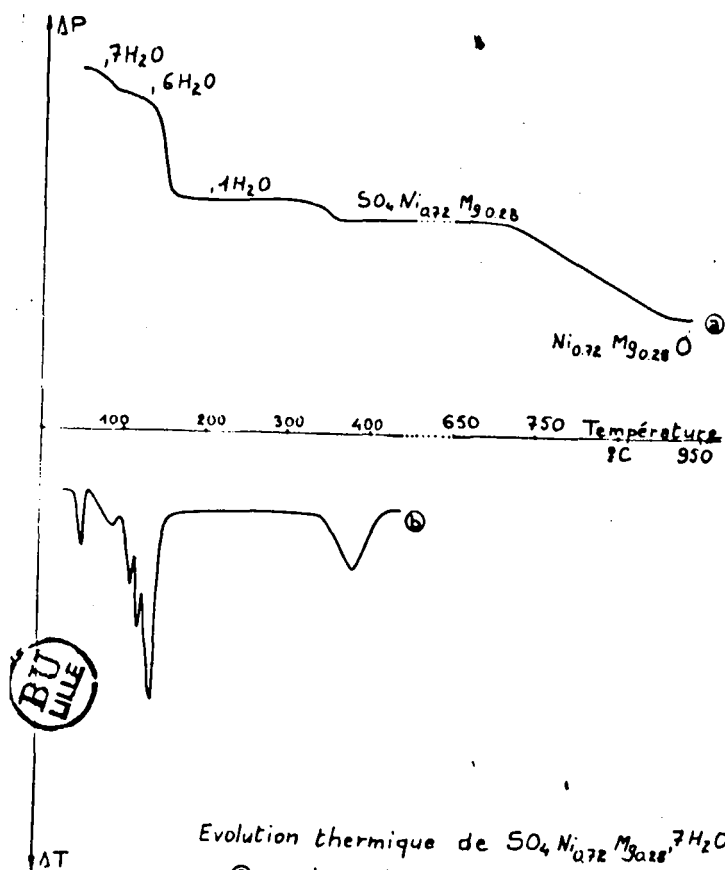


Figure 16

solide et non un mélange , nous avons enregistré la courbe de déshydratation et de décomposition d'un mélange équimoléculaire des sulfates heptahydratés de nickel et de magnésium . Cette courbe résulte de la superposition des courbes caractéristiques des deux sulfates : on voit apparaître successivement les paliers de SO_4Mg et SO_4Ni à 6 H_2O , de SO_4Mg 3 H_2O , SO_4Mg 2 H_2O , SO_4Ni H_2O , SO_4Mg et SO_4Ni à 1 H_2O , SO_4Ni , SO_4Ni et SO_4Mg (Figure 15) . Les solutions solides A , B , C montrent une évolution très simple qui se résume dans le tableau VIII a .

TABLEAU VIII a

Valeurs de x	DOMAINE DE STABILITE			
	des sulfates 6 H_2O	des sulfates à 1 H_2O	des sulfates anhydres	des oxydes mixtes
x = 1	66-72	169-327	410-730	> 806
x = 0,72	76-107	160-327	395-695	> 898
x = 0,5	77-97	146,5-302	378-710	> 942
x = 0,36	70-91	150-296	366-720	> 980
x = 0	70-73,5	203-304	347-800	> 1100

La déshydratation montre les étapes stables de l'hexahydrate et du monohydrate .

La décomposition fournit une solution solide d'oxydes

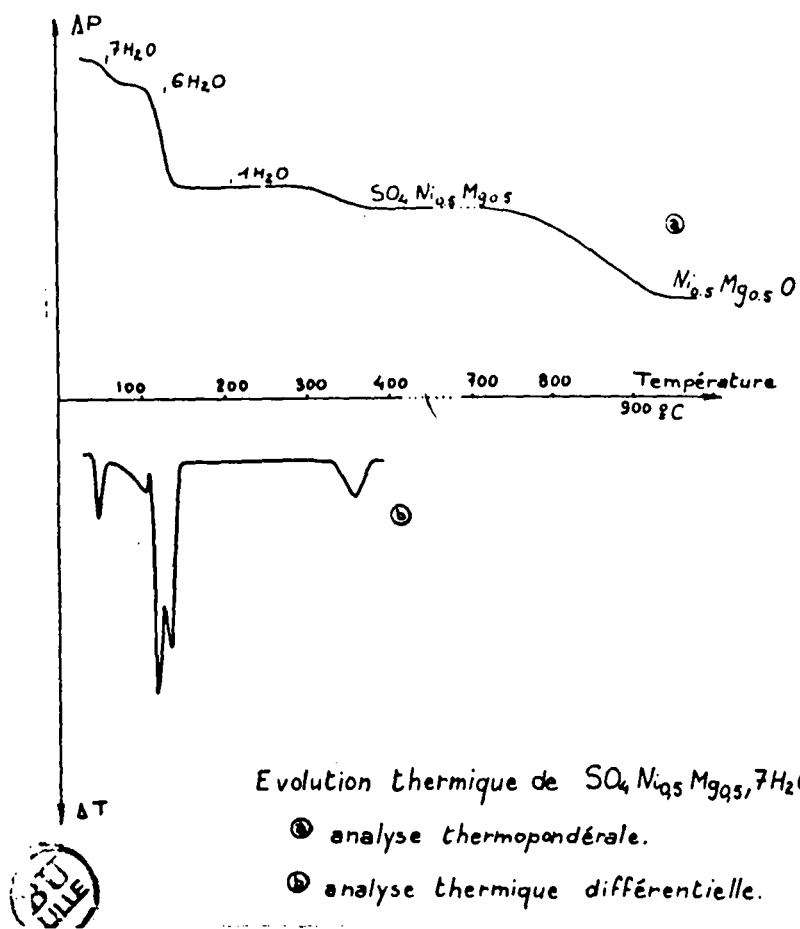


Figure 17

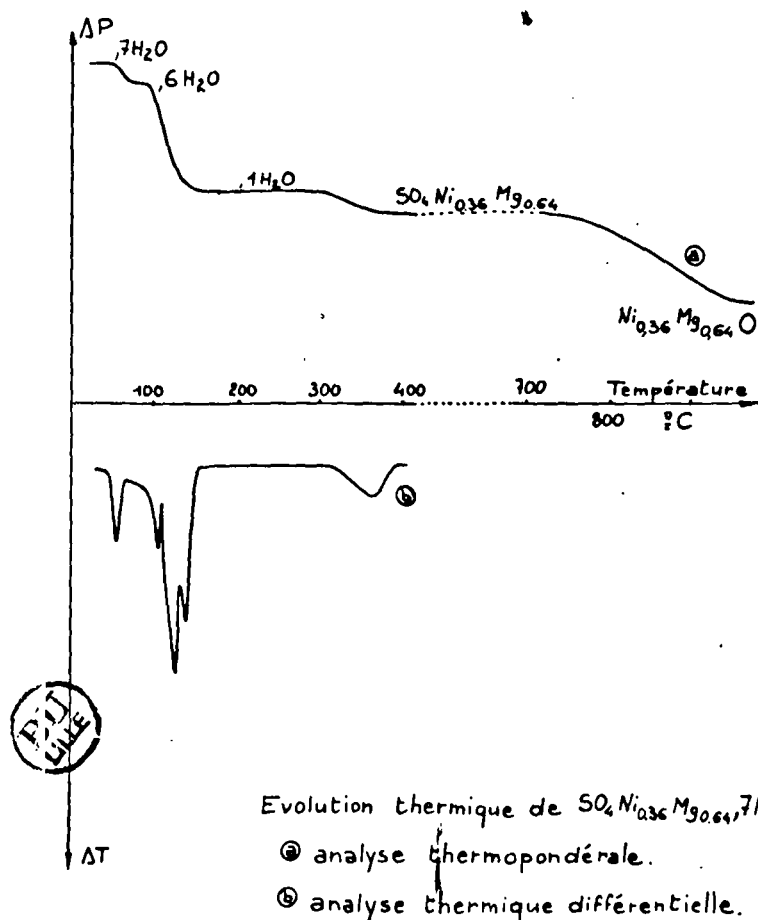


Figure 18

comme le montrent les clichés de diffraction X des produits de décomposition .On peut remarquer que la proximité des rayons ioniques permet l'existence d'une solution solide des sulfates anhydres .

b) Analyse thermique différentielle (Fig. I6b, I7b ,I8b)

Toutes les transformations sont endothermiques .Le tableau VIII b permet de comparer les propriétés des solutions solides .

TABLERU VIII b

Sulfates à	VALEURS DE x									
	x = 1		x = 0,72		x = 0,5		x = 0,36		x = 0	
	T début	T fin	T début	T fin	T début	T fin	T début	T fin	T début	T fin
7 H ₂ O	-34	49	42	52	43	57	46,5	60	48	59
6 H ₂ O	62,5	72	86	III	97	109	99,5	112	90	103
6 H ₂ O									103	108
5 H ₂ O	104	117								
4 H ₂ O			III	I32	109	I30	112	123	108	I27
3 H ₂ O	117	I32								
2 H ₂ O									I27	I49
I H ₂ O	I32	I67	I32	I63	I30	I43	I23	I46	I49	I78
Sulf. anhydre	331	396	296	334	334	374	300	372	285	362

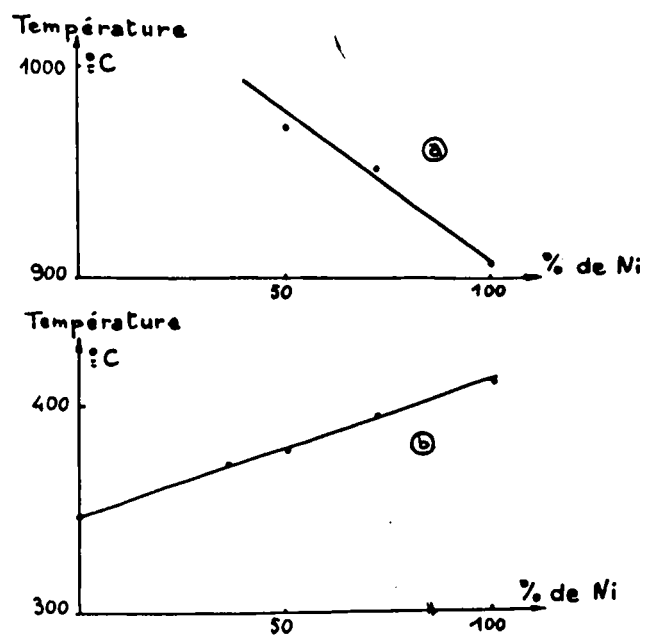


Figure 19

Variation avec la teneur en Ni de la
solution solide :

- ③ de la température de deshydratation totale.
- ④ de la température de décomposition totale.



Dans les solutions solides on voit successivement le passage de l'heptahydrate à l'hexahydrate , la transformation allotropique de cet hexahydrate moins nette que dans le cas des sulfates de nickel et de magnésium , la transformation de l'hexahydrate en dihydrate , puis le passage au monohydrate et enfin au sulfate anhydre . L'intermédiaire du tétrahydrate , caractéristique de SO_4Ni , ceux du pentahydrate et du trihydrate apparus pour la déshydratation de $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ sont inexistants dans le cas des solutions solides :

4°) Conclusions

Les rayons X et les analyses thermiques montrent qu'il existe une série continue de solutions solides de substitution entre les sulfates heptahydratés de nickel et de magnésium .

1) Ces solutions solides sont de structure orthorhombique comme les sulfates simples : les paramètres cristallins suivent la loi de Végard .

2) L'étude de l'évolution thermique montre que leurs propriétés varient avec continuité . Les courbes de variation des températures de déshydratation ou de décomposition en fonction de x , teneur en nickel , conduisent aux conclusions suivantes :

3) La décomposition du sulfate mixte anhydre se fait à température d'autant plus élevée que x est plus grand et conduit à une phase mixte NiO-MgO cubique (Figure 19a)

4) a) Le monohydrate apparaît aux environs de $150^\circ\text{--}160^\circ$ sauf pour les fortes teneurs en nickel .

b) Le monohydrate se transforme en sulfate mixte anhydre à une température qui décroît quand x croît (Figure 19 b) .

II.- SOLUTIONS SOLIDES DE LA FORME $\text{SO}_4\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Les sulfates $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, et $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ sont tous deux orthorhombiques comme l'étaient le sulfate de nickel et le sulfate de magnésium mais , les rayons ioniques du zinc et du magnésium diffèrent notablement plus que ceux du magnésium et du nickel .

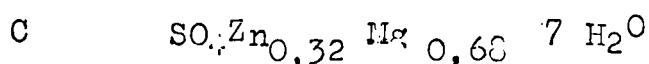
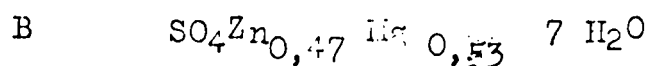
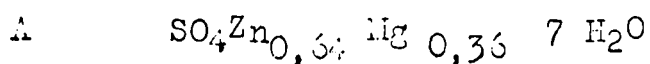
Nous allons montrer que ces sulfates donnent naissance à une série continue de solutions solides : la preuve de l'existence de ces solutions solides est trouvée dans leur étude thermique .

I°) Préparation et analyse

L'analyse des cristaux obtenus par cristallisation de solutions contenant du sulfate de magnésium et du sulfate de zinc en proportions différentes a donné les résultats suivants

Eléments à doser	SOLUTIONS SOLIDES		
	A	B	C
$(\text{SO}_4)^{--}$	35,7	37	37,5
Mg^{2+}	3,1	5	6,4
Zn^{2+}	15,7	11,7	8,1

D'après cette analyse , on peut faire correspondre aux phases A , B et C les formules suivantes :



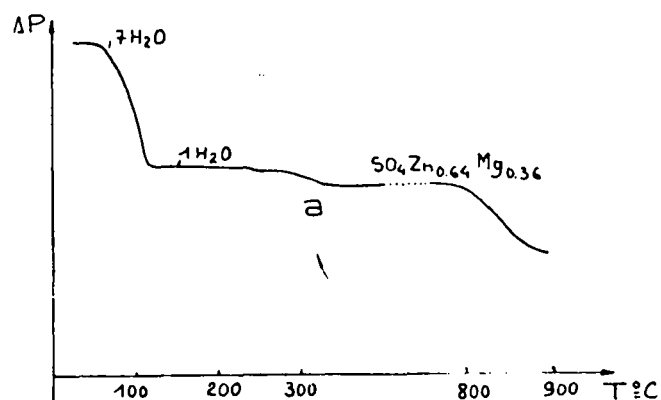
L'examen aux rayons X de ces trois phases ne permet pas de conclure d'une manière certaine à l'existence d'une solution solide car la simple manipulation et le broyage de ces cristaux provoque une déshydratation partielle .

2°) Evolution thermique

L'évolution thermique de ces phases a été suivie par analyse thermopondérale et par analyse thermique différentielle .

a) Analyse thermopondérale

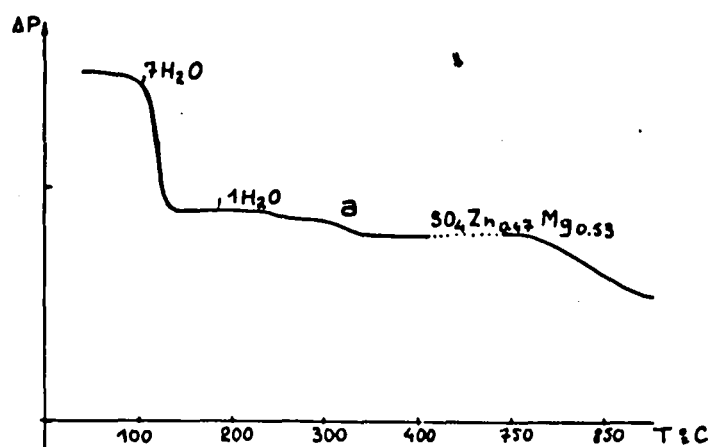
L'analyse thermopondérale des phases A , B et C (Figures 20a , 21a , 22a) montre qu'un seul palier correspondant à la présence du monohydrate . C'est là le seul état hydraté qu'on puisse mettre en évidence d'une manière certaine . La déshydratation de ces composés donne naissance au sulfate anhydre . L'hydrate à 0,75 H₂O existe pour la solution A , la plus riche en zinc , ne se manifeste que par une inflexion pour la solution B et a disparu pour la solution solide C . Ce comportement thermique met nettement en évidence le fait que les deux



Evolution thermique de
 $\text{SO}_4\text{Zn}_{0.64}\text{Mg}_{0.36}, 7\text{H}_2\text{O}$.

- a) Analyse thermopondérale
 b) Analyse thermique différentielle.

Figure 20



Evolution thermique de
 $\text{SO}_4\text{Zn}_{0.47}\text{Mg}_{0.53}, 7\text{H}_2\text{O}$.

- a) Analyse thermopondérale.
 b) Analyse thermique différen-
 -tielle.

Figure 21



sulfates sont bien en solution solide car les courbes sont nettement différentes de celles que l'on obtient en étudiant la décomposition d'un mélange de sulfate de zinc et de sulfate de magnésium .

Le tableau IX a résumé les particularités de ces évolutions thermiques .

TABEAU IX a

Valeurs de x	ZONE DE STABILITE			
	du sulfate à 1 H ₂ O	du sulfate à 1 H ₂ O	du sulfate à 0,75 H ₂ O	du sulfate à 1 H ₂ O
x = 0	70-75	117-165	200-258	293-610
x = 0,36	\	119-217	261-284	327-790
x = 0,53		130-217	272	340-765
x = 0,68		132-290		351-770
x = 1	71-73,5	203-229	255-304	347-800

Il faut souligner que la décomposition en SO₃ et oxyde MO s'effectue en deux temps . On note tout d'abord la décomposition du sulfate de zinc avec apparition de ZnO et ensuite la décomposition du sulfate de magnésium avec apparition de MgO. Ceci tend à prouver que les deux sulfates ,qui ,on le voit ,se décomposent individuellement ,ne peuvent former de solution solide dans l'état anhydre .

b) Analyse thermique différentielle (Fig. 20b ,21b ,22b)

Le tableau IXb résume les observations auxquelles donne l'analyse thermique différentielle .

TABLEAU IX b

Sulfates à	VALEURS DE x									
	x = 0		x = 0,36		x = 0,53		x = 0,68		x = I	
	T début	T fin	T début	T fin	T début	T fin	T début	T fin	T début	T fin
7 H ₂ O										
6 H ₂ O	36	48	44	58	44	62	50	75	48	59
6 H ₂ O	67	75	75	82,573,5	93	81,5	101	90	103	
5 H ₂ O	75	89	103	105	96	106			103	108
3 H ₂ O							106,5	140	108	127
2 H ₂ O	102	126	105	127	106	134			127	149
1 H ₂ O									149	178
Sulfate anhydre	200	288	280	330	300	340	316	364	285	362

Ces analyses montrent , une fois encore , qu'il existe bien des solutions solides entre les deux sulfates : en effet , le rythme des déshydratations ne résulte pas de la superposition des courbes caractéristiques des deux sulfates isolés mais

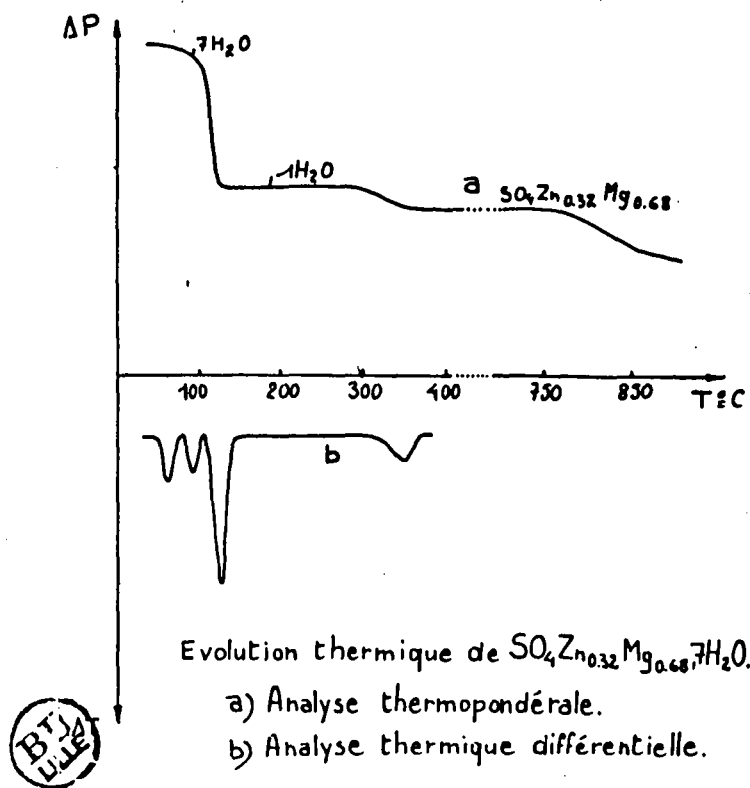


Figure 22

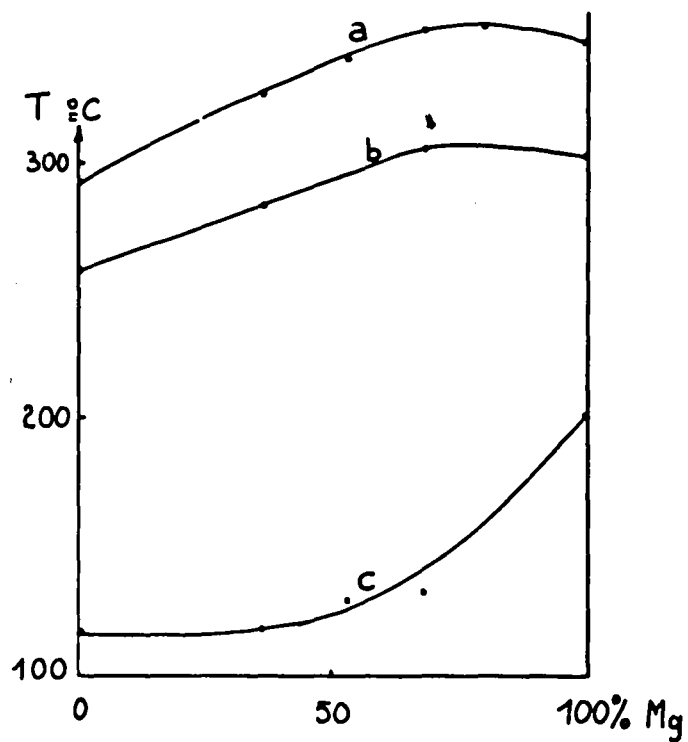


Figure 23

chaque solution solide présente une courbe qui lui est propre. Toutes les transformations sont endothermiques hormis la seconde qui correspond à la transformation allotropique de l'hexahydrate et qui est endothermique et réversible .

3°) Discussion des résultats

L'étude de ces solutions solides appelle quelques commentaires :

a) Il y a une continuité dans la variation des températures relevées pour une déshydratation, quand le pourcentage de zinc varie dans la solution solide .La variation de la température est régulière mais non pas linéaire en fonction du taux de zinc (Figure 23). Cette température semble passer par un maximum : nous avons confirmé ce fait en étudiant le cas d'une solution solide $\text{SO}_4\text{Mg}_{0,8}\text{Zn}_{0,2} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pour laquelle on trouve une température de déshydratation totale de 353° .

b) Les sulfates SO_4Mg et SO_4Zn ne donnent pas de solution solide ce qui semble devoir être attribué à la différence de leurs rayons ioniques .

B) SOLUTIONS SOLIDES MONOCLINIQUES $\text{SO}_4\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Les sulfates heptahydratés de Fe^{2+} et Co^{2+} cristallisent tous deux dans le système monoclinique mais leurs rayons ioniques ne diffèrent pas sensiblement ($0,72 \text{ \AA}$ pour Co^{2+} et $0,75 \text{ \AA}$ pour Fe^{2+}) .

I°) Préparation et contrôle

Par évaporation d'une solution contenant des quantités calculées de sulfates de fer et de cobalt à $7 \text{H}_2\text{O}$ se forment des cristaux qui sont séparés dès leur apparition : l'oxydation du sulfate ferreux est évitée par évaporation sous vide en présence d'acide sulfurique .

Nous déterminons la composition exacte des cristaux :

Constituants	SOLUTIONS SOLIDES		
	A	B	C
Fe^{2+}	6,6	10	13,4
SO_4^{--}	33,8	34,1	34,3
Co^{2+}	13,8	10,5	7

Ces résultats conduisent à attribuer aux solutions solides A , B et C les formules suivantes :

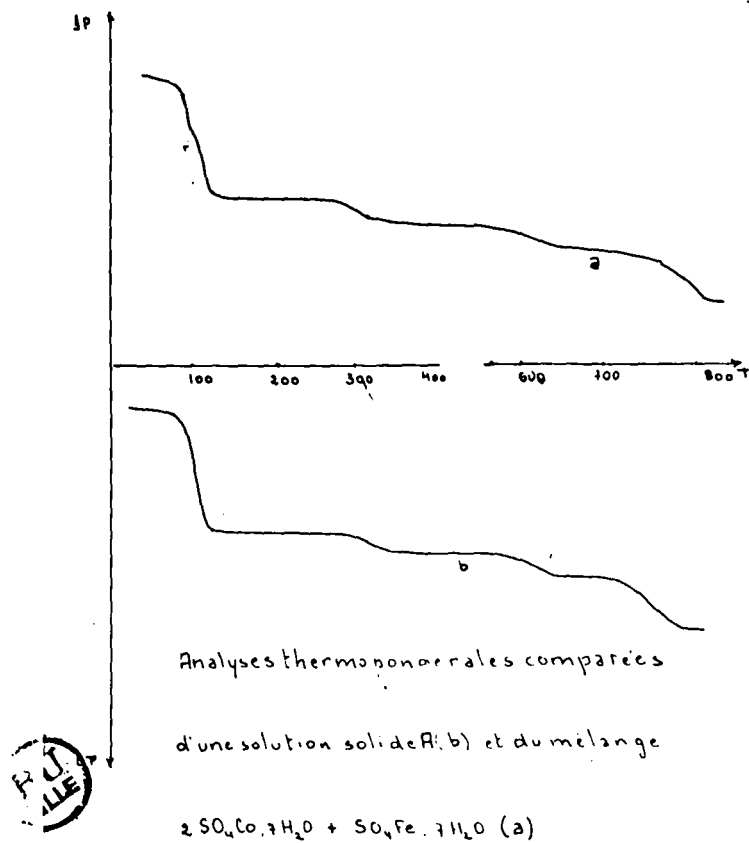


Figure 24

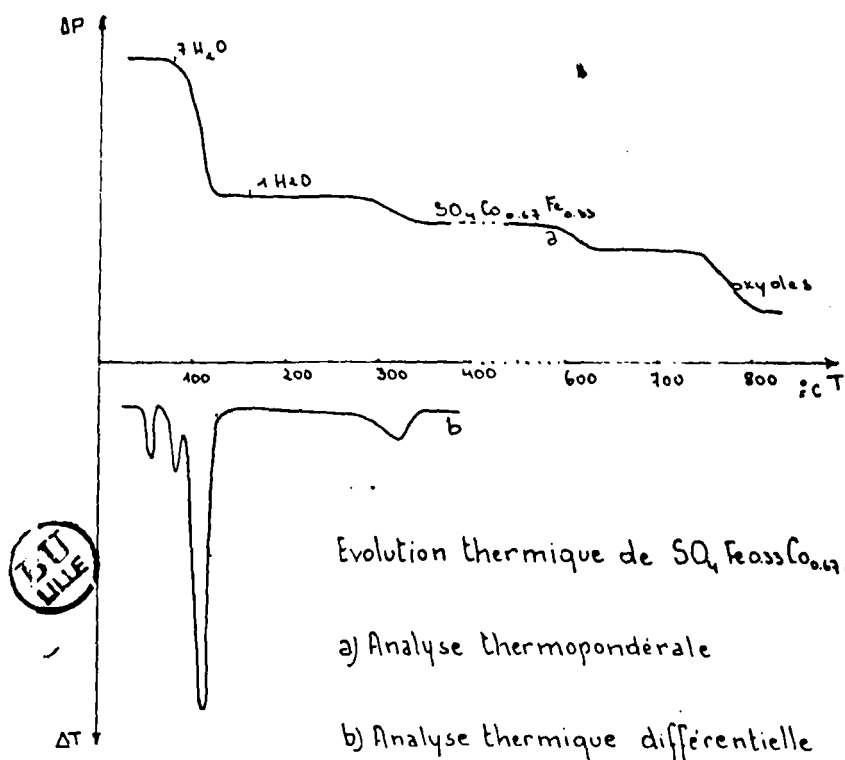


Figure 25

A	$\text{SO}_4\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,67}$	7 H_2O
B	$\text{SO}_4\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$	7 H_2O
C	$\text{SO}_4\text{Fe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}$	7 H_2O

Les clichés obtenus aux rayons X sont différents de ceux que donnent les mélanges des sulfates heptahydratés de fer et de cobalt . Il y a donc bien solution solide de substitution entre les sulfates simples .

2°) Evolution thermique

a) Analyses thermopondérales

Elles sont faites dans l'azote qui empêche l'oxydation des ions Fe^{2+} . La comparaison de la courbe d'un mélange de sulfates heptahydratés de fer et de cobalt et de celle d'une solution solide de même composition est une preuve de l'existence des solutions solides $\text{SO}_4\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Les paliers spécifiques des sulfates de fer et de cobalt heptahydratés n'apparaissent pas en effet dans la déshydratation des phases A , B et C (Figure 24)

Les courbes obtenues (Figures 25a , 26a , 27a) montrent le domaine de stabilité des intermédiaires apparus dans la déshydratation et la décomposition . Le tableau X a permet de faire une comparaison .

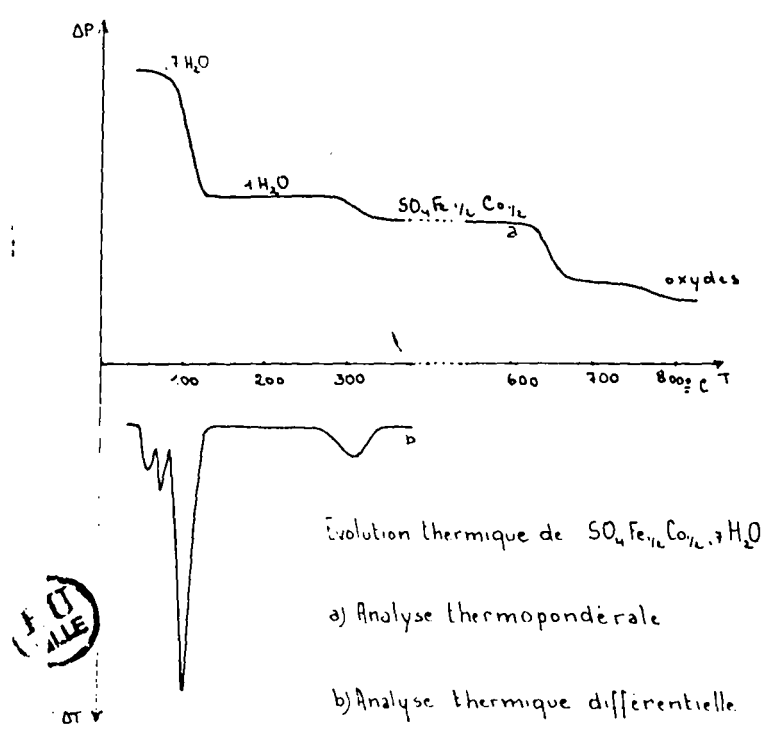


Figure 26

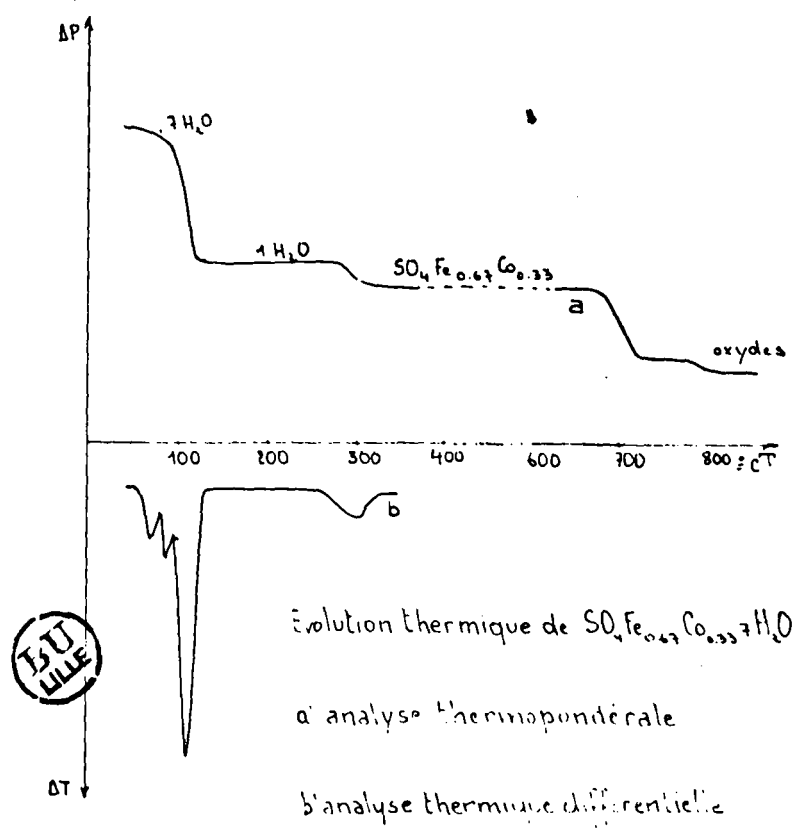


Figure 27

TABIEAU X a

Composition Valeur de x	DOMAINE DE STABILITE				
	Sulfates à 4 H ₂ O	Sulfates à 1 H ₂ O	Sulfates anhydres	Produit de pre- mière décompo- sition	Produit de dé- composi- tion fi- nale
0		125-298	348-679		> 822
0,33		117-284	336-590	640-700	> 804
0,5		119-288	332-625	670-751	> 806
0,67		122-284	316-679	715-768	> 812
1	110	126,5- 264,5	300-510		> 640

Le seul hydrate stable apparu au cours de déshydratation^{la} est le monohydrate . La décomposition à partir de l'état anhydre s'effectue en deux temps : le produit de première décomposition se révèle aux rayons X comme un mélange de sulfate de cobalt et d'une phase voisine de Fe₂O₃ . Le produit de décomposition totale magnétique est un ferrite de cobalt substitué qui existe seul ou en présence d'une autre phase spinelle .

b) Analyses thermiques différentielles (Fig. 25b, 26b, 27)

Elles sont effectuées dans l'azote et révèlent des transformations endothermiques . On peut à l'aide du tableau X b établir une comparaison des résultats obtenus dans la série de solutions solides .

TABLEAU X b

Sulfates	VALEURS DE x									
	x = 0		x = 0,33		x = 0,5		x = 0,67		x = 1	
	T début	T fin	T début	T fin	T début	T fin	T début	T fin	T début	T fin
7 H ₂ O	43	43	50	66	51	72	57	82	55	68
6 H ₂ O	93,5	107	76	93	76	88	82	95	93	108
4 H ₂ O	107	120	93	130	88	127	95	125	108	122
2 H ₂ O	120	136								
1 H ₂ O										
Sulfate anhydre	296	348	292	329	269	335	177	320	265	310

La déshydratation des solutions solides s'effectue par les étapes de l'hexahydrate , du tétrahydrate , et du monohydrate . Les températures d'évolution varient de façon continue, aux erreurs d'expérience près .

3°) Etude des produits de décomposition

1ère étape de la décomposition

Le produit obtenu est rougeâtre . L'analyse aux rayons X révèle la présence de deux phases : l'une insoluble dans

l'eau , voisine de Fe_2O_3 , mais de paramètres un peu plus petits et qui a sans doute dissout un peu de cobalt ; l'autre phase est du sulfate de cobalt anhydre que l'on peut dissoudre dans l'eau et séparer ainsi de l'oxyde .

2ème étape de la décomposition

La solution solide C ($x = 0,67$) donne par décomposition vers 800° un oxyde ferromagnétique cubique , du type spinelle , de paramètre $a = 8,386 \text{ \AA}$. Le point de Curie se situe à 527° C et on remarque que la chute d'aimantation est très rapide au point de Curie .

La solution solide B donne par décomposition une seule phase cubique , spinelle , ferromagnétique $a = 8,330 \text{ \AA}$, le point de Curie se trouve à 391° C .

La solution solide A donne naissance à deux phases cubiques spinelles dont l'une est ferromagnétique . Les paramètres cristallins mesurés sont : $a = 8,311 \text{ \AA}$ et $8,153 \text{ \AA}$; le point de Curie se situe vers 330° C .

L'oxyde issu de la solution solide C qui correspond sensiblement au ferrite de cobalt se présente comme une phase homogène : les raies de diffraction sont très fines et la chute d'aimantation est brutale au point de Curie . Par contre , au fur et à mesure que la concentration en cobalt augmente dans l'oxyde mixte la chute d'aimantation s'étale . Pour l'oxyde A l'intensité d'aimantation diminue progressivement de la

température ambiante jusque vers 330°C où elle s'annule . Les raies de diffraction s'élargissent . De plus , la décomposition de la solution solide A donne 2 oxydes cubiques : l'une des phases , riche en cobalt , présente un paramètre voisin de celui de Co_3O_4 ($8,153 \text{ \AA}$ et $8,09 \text{ \AA}$ pour Co_3O_4) . L'autre phase plus pauvre en cobalt est un ferrite substitué . Le système d'oxydes en présence n'a pas atteint son équilibre et la température de chauffage peut le faire évoluer .

Les résultats obtenus dans l'étude des oxydes mixtes fer-cobalt que produit la décomposition de solutions solides de sulfates heptahydratés sont en accord avec ceux de ROBIN (56) sur les oxydes mixtes fer-cobalt produits par décomposition d'oxalates mixtes de fer et de cobalt .

4°) Conclusions

La décomposition des solutions solides $\text{SO}_4\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ s'effectue en deux temps ce qui peut faire penser que les sulfates anhydres ne forment plus de solutions solides . Elle conduit finalement à des oxydes mixtes cubiques et ferron magnétiques qui sont des ferrites substitués . Suivant la composition de la solution solide , la décomposition fournit une ou deux phases - le point de Curie de la phase magnétique se produit à température croissante quand le taux de cobalt de la solution solide diminue jusqu'à atteindre celui du ferrite . Le

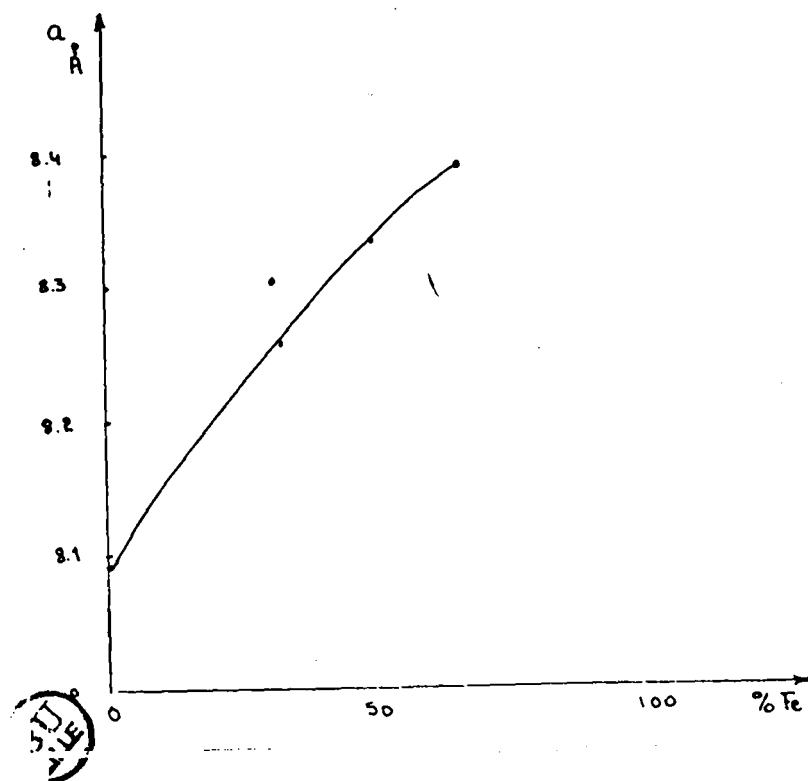
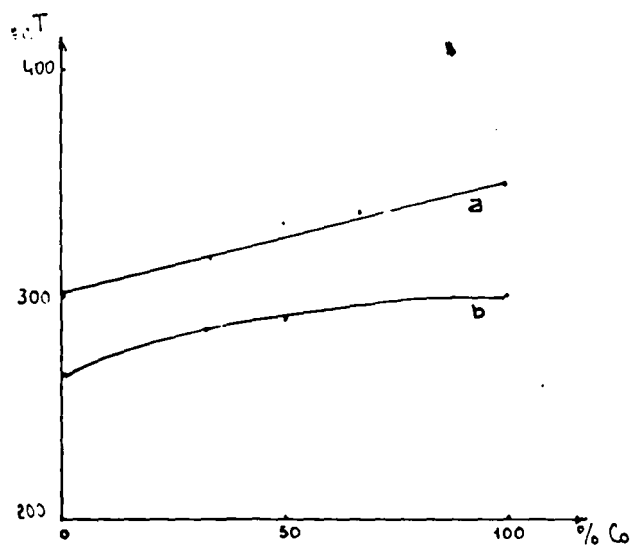


Figure 28



Variation en fonction de la teneur en cobalt
de la solution solide des températures
a) de déshydratation totale
b) de déshydratation du monohydrate

Figure 29

paramètre cristallin de la phase ferromagnétique augmente avec la teneur en fer jusqu'au paramètre du ferrite (Figure 28) .

La déshydratation des solutions solides s'effectue par l'intermédiaire de l'hexahydrate , du tétrahydrate et du monohydrate .

Les courbes de variation en fonction de la teneur en cobalt des températures de déshydratation totale et de déshydratation du monohydrate (Figure 29) montrent la continuité des propriétés des solutions solides .

CONCLUSION AU DEUXIEME CHAPITRE

L'analyse cristalline par diffraction X , l'analyse thermique différentielle , l'analyse thermopondérale mettent en évidence la formation de solutions solides entre sulfates heptahydratés .

Les solutions solides entre sulfates de la série magnésienne que nous avons étudiées présentent les caractéristiques suivantes :

a) Elles sont obtenues par cristallisation à partir de solutions mixtes des deux sulfates métalliques .

b) Comme les sulfates simples , les solutions solides possèdent des états hydratés stables à sept , six et une molécules d'eau : la zone de stabilité de ces hydrates se modifie d'une manière continue quand le taux de substitution varie de 0 à 1 .

c) Lorsqu'il existe pour les deux termes extrêmes des états intermédiaires instables , ces états apparaissent aussi pour les solutions solides à une température qui varie de façon continue avec le taux de substitution .

d) Lorsqu'un seul des deux sulfates présente certains états intermédiaires , ces états intermédiaires disparaissent progressivement lorsque la substitution a lieu .

e) Lorsque la structure des sulfates est identique et le rayon des métaux voisin , les solutions solides existent pour tous les états hydratés ainsi que pour l'état anhydre . La décomposition du sulfate anhydre mixte conduit à une solution solide d'oxyde .

f) Dans certains cas (structure cristalline différente , rayon ionique assez différent) le sulfate à une molécule d'eau se déshydrate en donnant naissance à deux phases qui sont les sulfates anhydres . Ces sulfates se décomposent par la suite individuellement à leur température habituelle ; cependant les oxydes qui apparaissent donnent facilement naissance à des oxydes mixtes étant donnée leur dispersion .

La décomposition thermique des sulfates mixtes constitue une bonne méthode de préparation des solutions solides entre oxydes .

CONCLUSION GENERALE

L'application des méthodes d'analyse thermique différentielle et thermopondérale aux sulfates de la série magnésienne a permis de mettre en évidence :

- a) Que la déshydratation des sulfates heptahydratés se produit avec passage par des hydrates stables à six et une molécules d'eau .
- b) Qu'il existe fréquemment d'autres états hydratés intermédiaires .
- c) Que l'élimination des différentes molécules d'eau s'accompagne d'effets thermiques différents indiquant que les liaisons des molécules d'eau sont plus ou moins intenses .
- d) Que les températures de décomposition d'un même hydrate sont fonction d'une caractéristique du métal : le rayon ionique ou rayon atomique
- e) Que les sulfates heptahydratés donnent une gamme continue de solutions solides qui se déshydratent en passant par des étapes à six molécules d'eau , et que les températures de déshydratation varient de façon continue avec le taux de substitution .
- f) Que la décomposition totale de la solution solide conduit à des oxydes mixtes et que c'est là une bonne méthode pour les préparer .

—:—:—:—:—:—:—:

- (1) M^{me} DEMISSIEUX et FEDOROFF CR 205 457 (1937)
206 1649 (1938)
208 1223-1581 (1939)
- (2) M^{mes} DEMISSIEUX et MAILLARD CR 245 1429 (1957)
245 1544 (1957)
- (3) CHIMLARA et SEKI Bull. Soc. Chim. Japon 26 2 88-92 (1953)
- (4) VALLET Thèse Paris (1936)
- (5) HACKSPILL et KIEFFER Ann. Chem. 10 266 (1930)
- (6) BEEVERS et LIPSON Z. Krist. 83 123 (1932)
- (7) LECOCQ DE BOISBLANDANT CR 66 497 (1868)
- (8) DE BRUYN Rec Trav. Chim. 22 407 (1903)
- (9) ETARD CR 37 602 (1873)
- (10) RAKULIN - BRODSKY Z. angew. Chem. 40 110 (1927)
- (11) THORPE WATTS J. Chem. Soc. 37 112 (1880)
- (12) SEYEWETZ BRISAUD Bull. Soc. Chim. 47 691 (1930)
- (13) WESTENHINK Proc. Acad. Sci. Amsterdam 29 1223 (1926)
- (14) HANTEL CR 202 57 (1936)
- (15) IDE Z. anorg. Allgem. Chem. 255 305 (1938)
- (16) DUCHEMIN Bull. Soc. Chim. 5 2 527 (1935)
- (17) CARDOSO Z. Krist. 63 19 (1926)
- (18) BARNES HUNTER Nature 130 96 (1932)
- (19) M^{me} RIGNAC Recherches sur les formes cristallines 19 (1855)

- (20) LARSEN GLEEN Ann. J. Sci. 50 225 (1920)
- (21) VORTMANN Ber. 15 1888 (1882)
- (22) MERIGNAC Recherches sur les formes cristallines 48 (1855)
- (23) WYROUBOFF Bull. Soc. Min. 12 306 (1889)
- (24) PIERRE Ann. Chim. Phys. 3 16 241 (1846)
- (25) ANTHON J. Prakt. Chem. 10 352 (1837)
- (26) KANE Ann. Chim. Phys. 72 255-337 (1839)
- Trans. Irish Acad. 19 1 (1838)
- (27) KUHN Schweiggers J. 60 337 (1830)
- (28) CALLENDAR BARNES Proc. Roy Soc. 62 117 (1897)
- (29) SIERRA Ann. Soc. Esp. Fis. Quim 27 220 (1929)
- (30) ETARD Ann. Chim. Phys. (7) 2 551 (1894)
- (31) BROOKE Ann. Phil 22 437 (1823)
- (32) FRAENKEL Z. anorg. Chem. 55 225 (1907)
- (33) KEPPELER et DIANS Z. Physik Chem. 62 106 (1908)
- (34) NESS Naturwiss 28 78 (1940)
- (35) WYCKOFF Crystal Structures Chap. X table p. 50
- (36) REGNAULT Ann. Chem. Phys. 1 129 (1841)
- (37) MERIGNAC Oeuvres complètes 1 375
- (38) SCHIEBER Monatsh 19 280 (1898)
- (39) FROMMISDORFF Pogg. Ann. 10 48
- (40) FROMMBERG Schweiggers J. 44
- (41) LINEBARGER Amer. Chem. Journ. 15 225 (1893)
- (42) BRAUNES Pogg. Ann. 20 556 (1830)

- (43) HOFMAN - WINJUKOV Trans. Am. Inst. Min. Eng. 53 940
- (44) GRAHAM Phil. Mag. 6 420 (1835)
- (45) FORCRAND CR 158 1760 (1914)
- (46) GOLDSMITH Trans. Faraday Soc. 25 253 (1929)
- (47) PAULING Proc. Royal Soc. A 114 181 (1927)
- (48) BEEVERS et SCHWARTZ Z. Krist. A 91 157 (1935)
- (49) KLATZO J. Prakt. Chem. 106 239 (1869)
- (50) RETGER Z. physik Chem. 16 580 (1895)
- (51) RAMMELSBERG Pogg Ann. 91 351 (1854)
- (52) STORTENBEKER Z. physik Chem. 17 648 (1895)
- (53) SAHLEN Z. physik Chem. 54 III (1905)
- (54) HOLLMANN Z. Physik Chem. 37 204 (1901)
- (55) BALLO Magyar Chemiai Folyorrat 13 (1907)
Z. f. Kristallor. 47 298 (1910)
- (56) ROBIN Thèse Paris (1953)