

## EVALUATION PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES CHALEURS DE DESHYDRATATION DE PLUSIEURS ALUNS DE CHROME, ALUMINIUM ET FER

MIREILLE HARMELIN

*Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de Recherches micro-analytiques,  
11 rue Pierre et Marie Curie, 75-Paris 5e*

(Reçu le 20 février 1969)

The semi-quantitative determination of the heat of dehydration reactions has been realised by using a differential thermal analysis apparatus and differences in the heat of dehydration between water of crystallization ( $\Delta H < 13$  kcal/mole) and water of constitution ( $\Delta H > 13$  kcal/mole) have been established for some alums  $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  ( $M^{III} = Cr, Al; M^I = K, NH_4$ ).

La décomposition thermique des aluns a déjà fait l'objet de plusieurs publications [1 à 6], mais aucune de celles-ci ne s'est attachée à la détermination des variations d'enthalpie correspondantes. Nous avons donc procédé dans cette étude à l'évaluation semi-quantitative des effets thermiques mis en jeu par les réactions de déshydratation qui se produisent pendant l'échauffement progressif des aluns.

### Partie expérimentale

#### *Origine des échantillons*

L'alun de chrome-potassium,  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O^*$ , et celui de chrome-ammonium,  $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  ont été obtenus sous forme de beaux octaèdres violets en faisant syncristalliser à la température ambiante des solutions aqueuses de sulfate de chrome et de sulfate de potassium (ou d'ammonium) en mélanges stoechiométriques. Les aluns d'aluminium-potassium  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , d'aluminium-ammonium  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , et de fer-ammonium  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  provenaient des laboratoires "Merck", qualité "pro analysi".

Toutes ces substances, après broyage dans un mortier d'agate, ont été tamisées sur des toiles de Nylon provenant des Ets Saulas et de calibres suivants: 53, 104, 151 et 200 microns. Seule la fraction 53—104  $\mu$  a été conservée pour les essais. L'agitation a été réalisée à l'aide d'un dispositif spécial à notre laboratoire. Le bolet de concassage d'un broyeur de marque "Prolabo" y est remplacé par des

\* Dans une étude antérieure [1 et 2], nous avons proposé pour l'alun de chrome-potassium la formule  $K[Cr(H_4SO_6)_2 (H_2O)_2]6 H_2O$ , qui nous semble mieux tenir compte des résultats observés par thermogravimétrie et spectrographie d'absorption infrarouge.

cyndres de polyéthylène de 3 à 4 cm de haut et de 2.5 cm de diamètre, emboîtés les uns dans les autres et retenant entre chacun d'eux la toile de Nylon de calibre donné. La durée de l'agitation s'est élevée à une quinzaine de minutes pour chaque échantillon. Ceux-ci, tamisés ou non, ont toujours été conservés à température inférieure ou voisine de 18° pour éviter un début de déshydratation.

Le chlorure de baryum dihydraté  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , utilisé pour étalonner l'appareil d'analyse thermique différentielle répondait également à la qualité "pro analysi" des laboratoires "Merck" et a subi les mêmes conditions de tamisage et de conservation. Sa teneur en eau réelle, déterminée par thermogravimétrie, n'atteignait d'ailleurs que  $1,9_4 \text{ H}_2\text{O}$ , valeur inférieure à celle figurant sur le flacon commercial. Cette observation confirme les résultats précédents de Duval [7].

### Appareillage

1°) *Thermogravimétrie* — Tous les essais ont été effectués sur une thermobalance Chevenard à enregistrement photographique dans les conditions suivantes.

1-vitesse d'échauffement: 0.5 et 2.5  $\text{C.mn}^{-1}$

2-vitesse de déroulement du papier:  $1.7 \pm 0.1 \text{ mm.mn}^{-1}$

3-atmosphère: l'air, en atmosphère stationnaire, sous la pression atmosphérique.

4-porte-échantillon: les poudres ont été chauffées dans des creusets d'aluminite de forme tronconique et de dimensions suivantes: diamètre inférieur 13 mm, supérieur 25 mm, hauteur 15 mm.

5-prises d'essais: 300 à 400 mg au maximum; la poudre a simplement été déposée au fond du creuset sans précautions spéciales concernant le tassement.

6-sensibilité de l'enregistrement: une variation de masse de l'échantillon de 1 mg correspond à une dénivellation de 1 mm sur le papier enregistreur.

7-mesure de la température: elle a été réalisée à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié, dont la soudure protégée par une gaine de silice arrivait au-dessus de l'échantillon.

2°) *Analyse thermique différentielle* — Tous les essais ont été effectués sur un appareil "Bureau de Liaison", de type M-1, équipé d'un enregistreur micrograph BD 1 "Kipp et Zonen", en suivant les conditions opératoires décrites ci-dessous.

1-vitesse d'échauffement: de l'ordre de 3  $\text{C.mn}^{-1}$

2-vitesse de déroulement du papier: 6  $\text{mm.mn}^{-1}$

3-atmosphère: l'azote "R" de l'Air Liquide (moins de 10 p.p.m. de vapeur d'eau), sous la pression de 1 bar et avec un débit de circulation dans la chambre réglé à 50 ml/mn.

4-porte-échantillon: la sonde est constituée par 3 micro-creusets en platine formant thermocouple par soudure directe sur des fils de "Platinel". Les 3 creusets sont disposés suivant une symétrie ternaire, au-dessus de 3 orifices de 1 mm de diamètre où l'arrivée de l'azote s'effectue. La chambre de platine qui les entoure comporte également 3 orifices de même diamètre pour la sortie du gaz. L'un des thermocouples indique la température, les deux autres sont montés en opposition,

l'un servant de référence et l'autre recevant l'échantillon. Celui-ci est disposé dans une coupelle amovible, en platine, d'une capacité de 6  $\mu$ l, qui s'adapte à l'intérieur du thermocouple, en contact étroit [8]. On dépose l'échantillon au fond de celle-ci, en imprimant de petites impulsions verticales avant la mise en place définitive dans la sonde, afin de laisser le tassement des grains de poudre s'effectuer naturellement. L'emploi de couvercles a été repoussé afin de permettre un entraînement rapide, par le courant d'azote, de la vapeur d'eau libérée.

*5-prises d'essais:* 3 essais au moins ont été effectués pour chaque échantillon, avec 0.7 à 4.4 mg de substance. Les pesées ont été réalisées avec précision sur une balance analytique "Mettler" M 5 permettant d'apprécier le microgramme. Une seule et même coupelle a servi pour tous les essais relatifs aux divers échantillons. En effet, les différences de forme et d'épaisseur qui peuvent apparaître d'une coupelle à l'autre entraînent des modifications dans le transfert de chaleur vers le thermocouple et l'étalonnage de l'analyseur thermique différentiel ne serait plus valable à l'échelle quantitative. La coupelle de référence est restée vide, sans inconvénient pour la dérive.

*6-mesure de la température:* le thermocouple en "Platinel" utilisé possède à 100° une sensibilité de 36  $\mu$ V/C. L'échelle de 5 mV pour une course de 210 mm choisie sur le potentiomètre enregistreur a permis de mesurer la température au degré près (1.5 mm/C).

#### *Étalonnage de l'analyseur thermique différentiel et mesures calorimétriques*

L'étalonnage de l'analyseur thermique différentiel a été réalisé en utilisant la chaleur de déshydratation du chlorure de baryum dihydraté[9]:

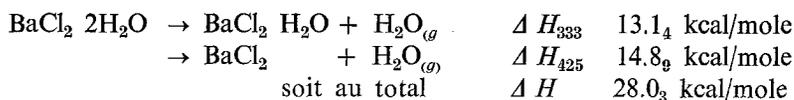


Tableau 1

Poids de l'échantillon en mg	Surface du pic d'A.T.D.*		$\Delta H \text{ cal} \cdot 10^{-2}$
	en mg de papier	en $\mu\text{V} \cdot \text{mn}$	
0.70 <sub>0</sub>	108	49.1	7.8
1.21 <sub>0</sub>	183	83.6	13.5
2.45 <sub>0</sub>	385	176	27.35
3.36 <sub>3</sub>	547	238	37.6
3.56 <sub>0</sub>	540	240	39.8
4.30 <sub>0</sub>	683	301	48.05
5.20 <sub>0</sub>	817	317	58.1
6.90 <sub>0</sub>	1070	478	77.0

\* Valeurs exprimées à 2% près

La surface des pics a été mesurée en reportant ceux-ci sur du papier calque "Canson" 90—95 g/m<sup>2</sup> et en les pesant, opération répétée 3 fois pour chaque pic afin d'évaluer l'erreur inhérente à ce procédé. La courbe d'étalonnage a été construite en exprimant la moyenne des 3 mesures en  $\mu\text{V}\cdot\text{mn}$  plutôt qu'en mg de papier, ce qui permet de tenir compte des faibles variations de poids d'une feuille à l'autre

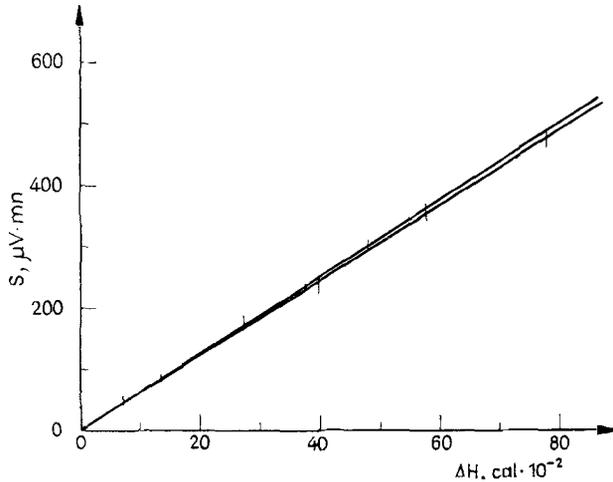


Fig. 1. Courbe d'étalonnage de l'analyseur thermique différentiel

et de les éliminer. La correspondance mg/ $\mu\text{V}\cdot\text{mn}$  s'obtient facilement en découpant puis en pesant une surface de papier étalon, par ex. 10 cm<sup>2</sup>. On connaît en effet les caractéristiques précises de l'enregistrement: en ordonnées 210 mm pour 50  $\mu\text{V}$  (ou 100  $\mu\text{V}$  suivant la sensibilité du signal  $\Delta T$  choisie au moment de l'expérience), en abscisses 6mm pour une minute. La courbe d'étalonnage de la figure 1 a été tracée en reportant les valeurs du tableau 1. On remarque que l'emploi de prises d'essai très différentes dans le rapport de 1 à 10 n'affecte pas d'une manière appréciable la linéarité (tableau 2).

Tableau 2

Poids de l'échantillon en mg (calculé)	Surface du pic d'A.T.D. en $\mu\text{V}\cdot\text{mn}$	$\Delta H$ en cal $\cdot 10^{-2}$
1.43 <sub>0</sub>	100	16.15 $\pm$ 0.15
2.80 <sub>3</sub>	200	32.2 $\pm$ 0.3
4.25 <sub>4</sub>	300	48.2 $\pm$ 0.4
6.07 <sub>6</sub>	400	64.3 $\pm$ 0.6
7.13 <sub>2</sub>	500	80.4 $\pm$ 0.8

## Résultats et discussion

### Essais thermogravimétriques

Ils apportent des renseignements sur les points suivants: 1) détermination de la composition des hydrates intermédiaires qui se forment pendant l'échauffement; 2) influence des conditions opératoires (et de la vitesse d'échauffement en particulier) sur le mécanisme de la déshydratation; 3) contrôle de l'état d'hydratation

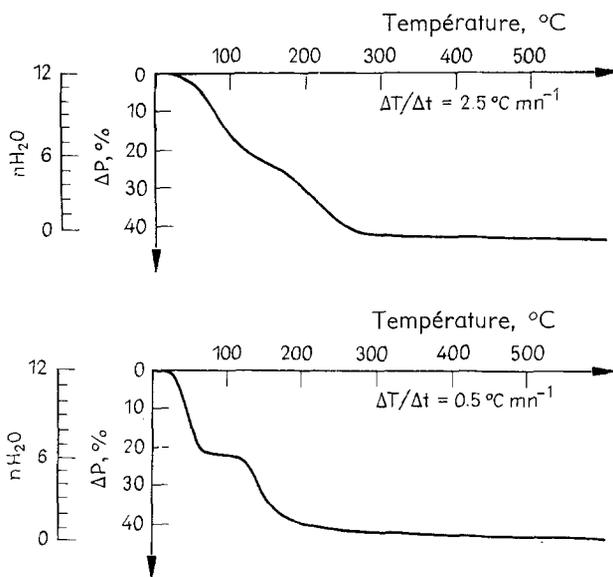


Fig. 2. Courbes de thermolyse de l'alun de chrome-potassium

de chaque échantillon au moment de son traitement par analyse thermique différentielle.

L'examen des figures 2 à 6 montre le comportement différent des aluns étudiés suivant la nature de l'élément de transition. Les aluns de *chrome-potassium* et de *chrome-ammonium* donnent naissance à un hexahydrate de type  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$ , stable sous la pression atmosphérique. Il apparaît avec une netteté d'autant plus grande que l'échauffement s'effectue plus lentement. Traités dans les mêmes conditions, les aluns d'*aluminium-potassium* ou *ammonium* et de *fer-ammonium* ne fournissent pas cet hexahydrate. Un échauffement rapide donne bien un point d'inflexion vers 110—125° pour la composition correspondante mais celui-ci disparaît avec un programme plus lent. Ce phénomène doit être noté. Il est à rapprocher des résultats de K. Kohler et coll. [3] où, dans le cas de l'alun d'*aluminium-*

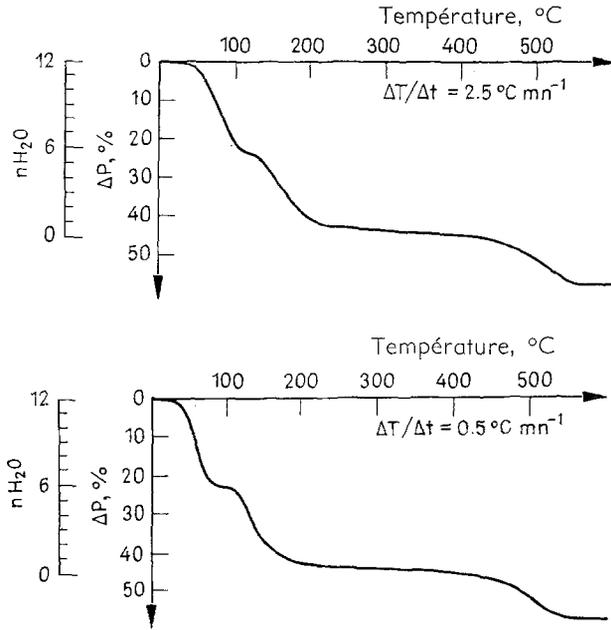


Fig. 3. Courbes de thermolyse de l'alun de chrome-ammonium

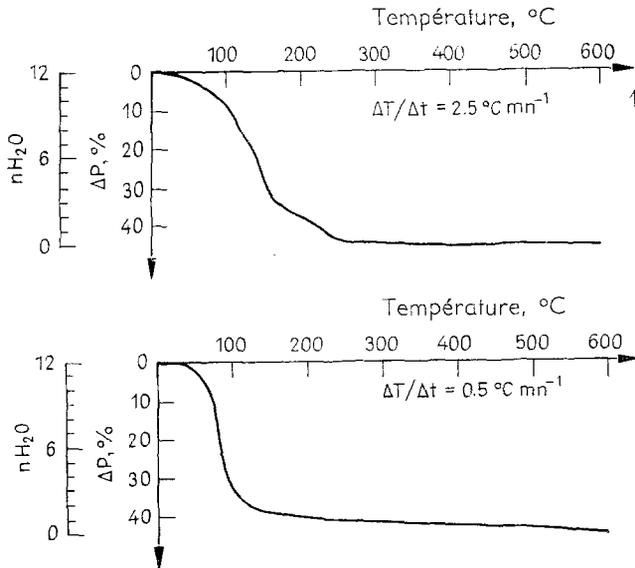


Fig. 4. Courbes de thermolyse de l'alun d'aluminium-potassium

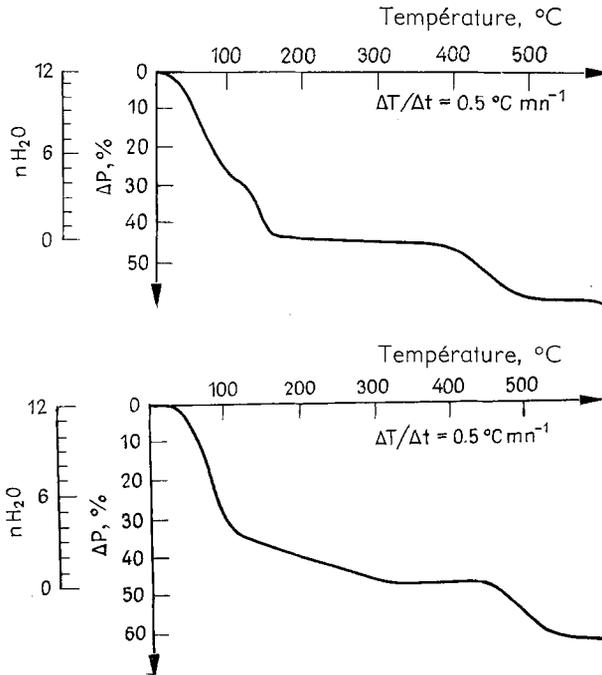


Fig. 5. Courbes de thermolyse de l'alun d'aluminium-ammonium

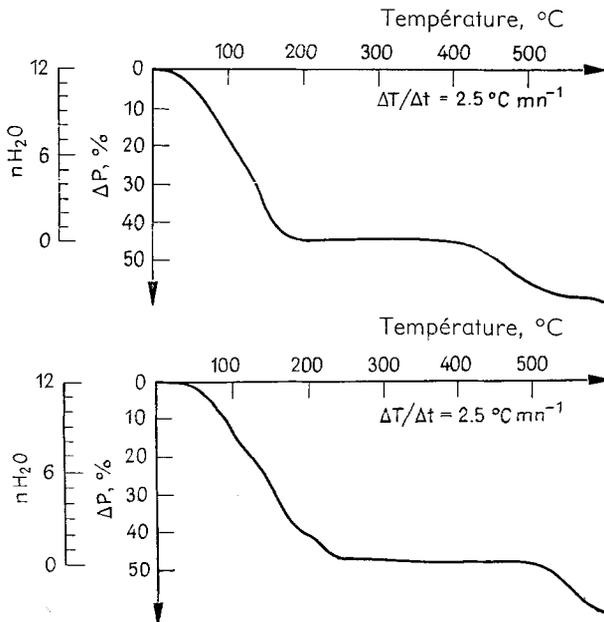


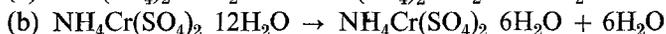
Fig. 6. Courbes de thermolyse de l'alun de fer-ammonium

*potassium*, l'hexahydrate  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est stable entre 70 et 90° sous une pression de vapeur d'eau de 100 torrs. Il est probable qu'ici, l'échauffement rapide, joint à l'emploi d'une prise d'essai relativement élevée, crée temporairement une pression partielle de vapeur d'eau favorable à la formation fugace de l'hexahydrate. La même observation peut être formulée pour la trihydrate  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### Expériences d'analyse thermique différentielle

En tenant compte des résultats thermogravimétriques qui précèdent, nous caractérisons les réactions suivantes sur les enregistrements d'analyse thermique différentielle:

1°) sur la figure 7, le pic (1) s'interprète par les réactions



et le pic (2) par

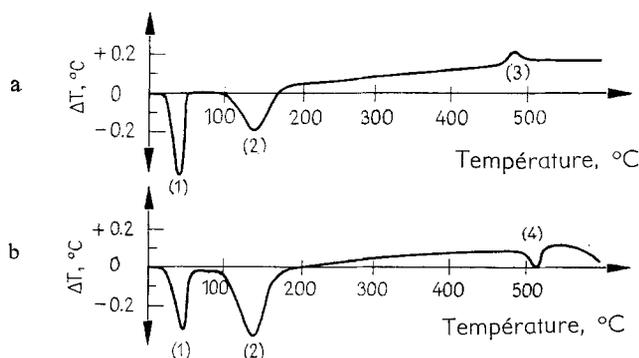
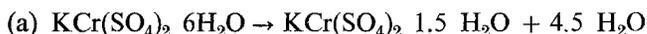


Fig. 7. Enregistrements d'analyse thermique différentielle: a — alun de chrome-potassium, b — alun de chrome-ammonium

Le passage à l'alun anhydre devrait théoriquement se traduire par un troisième pic endothermique entre 200 et 450° environ. Le phénomène correspondant n'a pas pu être décelé, car faible et très étalé, il se trouve masqué par la dérive observée dans cet intervalle de température.

2°) Sur la figure 8, le pic (1') s'interprète par les réactions

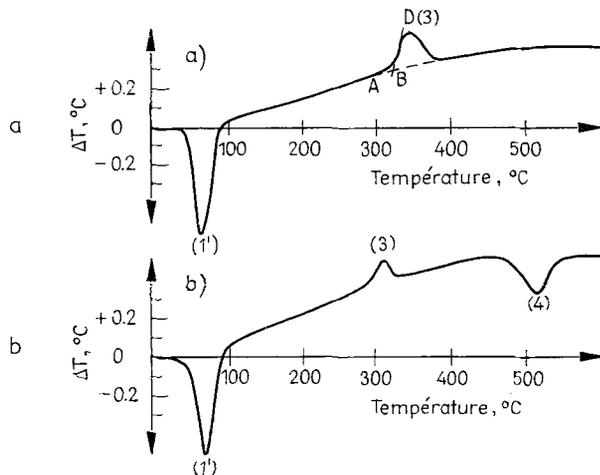
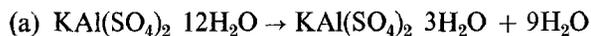


Fig. 8. Enregistrements d'analyse thermique différentielle: a — alun d'aluminium-potassium, b — alun d'aluminium-ammonium

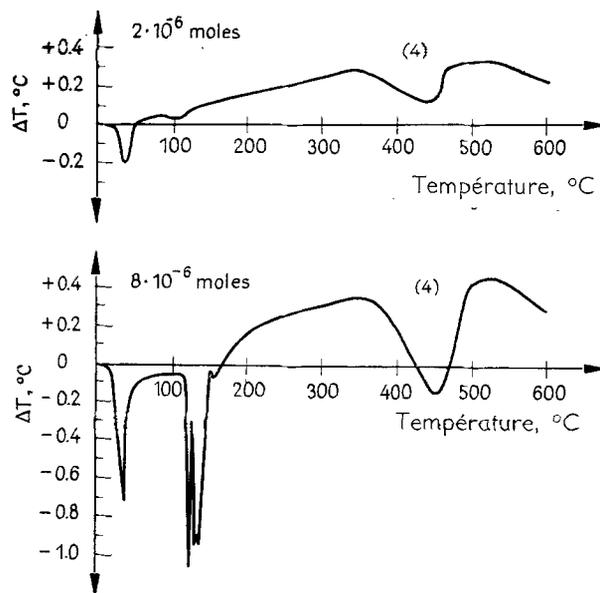


Fig. 9. Influence de la valeur de la prise d'essai sur les enregistrements d'analyse thermique différentielle de l'alun de fer-ammonium.

Ici encore, l'hexahydrate n'apparaît pas car la pression de vapeur d'eau libérée par les quelque milligrammes d'échantillon est beaucoup trop faible pour satisfaire les conditions de stabilité nécessaires à sa formation.

3°) Les enregistrements relatifs à l'alun de fer-ammonium diffèrent beaucoup d'un essai à l'autre et la figure 9 communique les 2 séries de résultats les plus couramment obtenus. Un pic supplémentaire peut apparaître quelquefois vers 80—85°. Le manque de concordance entre les différents essais gêne l'interprétation des phénomènes. D'une manière générale, le pic complexe vers 120° ne se produit que pour les prises d'essai élevées.

### Déterminations calorimétriques

Les résultats sont communiqués sur les tableaux 3 et 4. Ils conduisent aux valeurs moyennes indiquées sur le tableau 5. L'erreur relative élevée qui s'y rapporte est imputable en grande partie aux difficultés rencontrées pour le tracé de la ligne de base. Dans le cas des aluns d'aluminium et de fer, les expériences demanderaient à être poursuivies sous pression de vapeur d'eau déterminée, pour faire apparaître l'hexahydrate et distinguer dans le pic (1') les contributions respectives des molé-

Tableau 3

Echantillon	Prise d'essai (mg)	Réaction étudiée	Surface du pic d'A.T.D.		$\Delta H_1$ cal · 10 <sup>-2</sup>	$\Delta H_2$ kcal/ mole d'alun	$\Delta H_3$ kcal/ mole H <sub>2</sub> O
			mg	$\mu V \cdot mn$			
alun Cr—K	0.79 <sub>0</sub>	pic 1	163	73	11.6	73	12.2
		pic 2	139	62	10.0	63	14.0
	1.44 <sub>0</sub>	pic 1	281	126	22.4	78	12.9
		pic 2	245	110	17.7	62	13.8
	1.80 <sub>0</sub>	pic 1	353	165	26.6	74	12.3
		pic 2	313	146	23.5	65	14.4
	1.80 <sub>0</sub>	pic 1	366	160	25.9	72	11.9
		pic 2	324	142	21.7	60	13.3
alun Cr—NH <sub>4</sub>	0.92 <sub>6</sub>	pic 1	152	73	11.7	62	10.3
		pic 2	127	61	9.8	52	11.6
	1.31 <sub>7</sub>	pic 1	287	129	20.8	77	12.9
		pic 2	257	116	18.6	68	15.1
	1.34 <sub>0</sub>	pic 1	245	114	18.3	65	10.9
		pic 2	220	102	16.3	59	13.1

$\Delta H_1$ : variation d'enthalpie correspondant à la déshydratation de la prise d'essai;  $\Delta H_2$ : variation d'enthalpie rapportée à une mole d'alun;  $\Delta H_3$ : variation d'enthalpie rapportée à une mole d'eau.

Tableau 4

Echantillon	Prise d'essai (mg)	Réaction étudiée	Surface du pic d'A.T.D.		$\Delta H_1$ cal · 10 <sup>-2</sup>	$\Delta H_2$ kcal/ mole d'alun	$\Delta H_3$ kcal/ mole H <sub>2</sub> O
			mg	$\mu V \cdot mn$			
alun Al—K	0.70 <sub>0</sub>	pic (1')	186	88	14.2	96	10.7
	0.82 <sub>5</sub>	pic (1')	225	104	16.7	96	10.7
	2.85 <sub>0</sub>	pic (1')	479	444	71.4	119	13.2
alun Al—NH <sub>4</sub>	1.00 <sub>0</sub>	pic (1')	325	147	23.7	107	13.4
	1.30 <sub>5</sub>	pic (1')	406	180	29.0	101	12.6
	3.50 <sub>5</sub>	pic (1')	552	494	79.6	103	12.9

$\Delta H_1$ : variation d'enthalpie correspondant à la déshydratation de la prise d'essai;  $\Delta H_2$ : variation d'enthalpie rapportée à une mole d'alun;  $\Delta H_3$ : variation d'enthalpie rapportée à une mole d'eau.

Tableau 5

Echantillon	Phénomène étudié	$\Delta H$ kcal/mole H <sub>2</sub> O
alun Cr—K	pic (1)	12.4 ± 0.5
	pic (2)	13.9 ± 0.5
alun Cr—NH <sub>4</sub>	pic (1)	11.4 ± 1.5
	pic (2)	13.3 ± 1.8
alun Al—K	pic (1')	11.5 ± 1.7
alun Al—NH <sub>4</sub>	pic (1')	12.9 ± 0.5

cules d'eau dont les liaisons sont de type différent. Les valeurs trouvées ici, 11.5 et 12.9 représentent la contribution globale des 9 et 8 molécules d'eau respectivement éliminées.

### Considérations diverses

Les figures 7a, 8a et 8b montrent un pic de cristallisation (pic 3), dont les températures exactes sont reportées sur les tableaux 6 et 7. Les repères A, B et D sont conformes aux symboles utilisés par l'I.C.T.A. [10]. Leur signification est représentée schématiquement sur le pic (3) de la figure 8. Des clichés de diffraction X enregistrés sur des prélèvements effectués avant et après ce pic vérifient l'existence d'une phase amorphe après la déshydratation. Ce phénomène s'observe assez couramment au cours de l'évolution thermique des sels hydratés.

Tableau 6

Températures caractéristiques des différents pics observés en analyse thermique différentielle

Echantillon	Prise d'essai (mg)	Pic (1)			Pic (1')			Pic (2)			Pic (3)		
		A	B	D	A	B	D	A	B	D	A	B	D
alun Cr—K	0.79 <sub>0</sub>	22	24	43				103	108	140	469	470	483
	1.44 <sub>0</sub>	24	25	42				99	114	148	467	472	485
	1.50 <sub>0</sub>	19	29	57				97	116	144	467	472	487
	1.50 <sub>0</sub>	19	28	53				100	121	156	471	476	497
	1.80 <sub>0</sub>	21	21	42				96	109	145	461	468	482
alun Al—K	0.70 <sub>0</sub>				42	52	64				315	320	340
	0.82 <sub>5</sub>				42	53	67				320	327	335
	1.50 <sub>0</sub>				32	54	71				307	316	343
	2.85 <sub>0</sub>				25	54	78				321	326	343

Les variations observées dans les températures d'apparition des phénomènes sont dues à l'emploi de prises d'essai et de vitesses d'échauffement légèrement différentes d'une expérience à l'autre. L'appréciation personnelle qui intervient dans l'évaluation du point A explique aussi les écarts observés.

Le tableau 7 communique les températures de décomposition du sulfate d'ammonium (pi. 4 des figures 7b, 8b et 9). On y remarque :

1) un pic endothermique *unique* dans le cas de la décomposition des aluns de chrome-ammonium, aluminium-ammonium et fer-ammonium au lieu des *deux* pics endothermiques débutant respectivement vers 200 et 300° s'il s'agit du sulfate d'ammonium chauffé seul;

2) la stabilité thermique plus élevée du sulfate d'ammonium quand celui-ci entre dans l'édifice complexe d'un alun. Ce phénomène croît en allant de l'alun de fer (température du début de la décomposition 360°) vers l'alun d'aluminium (454°) et celui de chrome (498°).

### Conclusions

Les résultats présentés ci-dessus mettent en évidence l'influence prépondérante de l'élément de transition sur le mécanisme de la déshydratation. Les mesures d'enthalpie des réactions étudiées montrent une différence entre l'eau de cristallisation ( $\Delta H < 13$  kcal/mole H<sub>2</sub>O) et l'eau de constitution ( $\Delta H > 13$  kcal/mole H<sub>2</sub>O).

Tableau 7  
Températures caractéristiques des différents pics observés en analyse thermique différentielle

Echantillon	Prise d'essai (mg)	Pic (1)			Pic (1')			Pic (2)			Pic (3)			Pic (4)		
		A	B	D	A	B	D	A	B	D	A	B	D	A	B	D
alun Cr-NH <sub>4</sub>	1.31 <sub>7</sub>	23	24	50				97	112	142				498	502	516
	1.00 <sub>0</sub>				36	51	71				283	285	308	452	463	504
	1.30 <sub>5</sub> 3.50 <sub>5</sub>				36	52	71				276	291	307	454	464	505
alun Al-NH <sub>4</sub>	1.62 <sub>5</sub>	22	24	36				83	100	106				352	386	448
	3.15 <sub>5</sub>	19	20	37				117		130				355	401	453
	4.01 <sub>0</sub>	17	25	42				79	88	92				355	407	457
alun Fe-NH <sub>4</sub>	4.46 <sub>0</sub>	20	22	40				122	130	140				360	400	454
	0.33 <sub>0</sub>													200	232	260
	1.30 <sub>0</sub>													290	316	350
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>														215	238	280
														332	345	364

## Bibliographie

1. M. HARMELIN et C. DUVAL, *Compt. Rend.*, 246 (1958) 1123.
2. M. HARMELIN et C. DUVAL, *Mikrochim. Acta*, (1960) 863.
3. K. KOHLER, W. FRANKE et G. HENNING, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 340 (1965) 68.
4. W. FRANKE et G. HENNING, *Acta Cryst.*, 19 (1965) 870.
5. I. V. TANANAEV, N. K. BOL'SHAKOVA et T. I. KAZAKOVA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10 (1965) 203 et 207; *ibid.* 12 (1967) 185.
6. L. L. ZAITSEVA, V. S. IL'YASHENKO, M. I. KONAREV, L. V. LIPIS et N. T. CHEBOTAREV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12 (1967) 354.
7. C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 13 (1955) 32.
8. C. MAZIÈRES, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 602.
9. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Nat. Bur. Stand., Washington, 1949, Série I, Vol. I, table 87—5 (extrait de R. M. Barrer et D. A. Langley, *J. Chem. Soc.* (1958) 3804).
10. H. G. MCADIE, rapport présenté à la 2ème Conférence Internationale de l'I. C. T. A., 18—23 Août 1968, Worcester (U. S. A.)

RÉSUMÉ — L'emploi d'un analyseur thermique différentiel semi-micro a permis de déterminer semi-quantitativement les variations d'enthalpie accompagnant la déshydratation des aluns  $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  ( $M^{III} = Cr, Al$ ;  $M^I = K, NH_4$ ) et d'établir ainsi une distinction entre l'eau de cristallisation ( $\Delta H < 13$  kcal/mole) et l'eau de constitution ( $\Delta H > 13$  kcal/mole).

ZUSAMMENFASSUNG — Durch Anwendung eines differentialthermoanalytischen Halbmikrogeräts gelang es, die Enthalpieänderung der Dehydratation von Alaunen der Zusammensetzung  $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  ( $M^{III} = Cr, Al$ ;  $M^I = K, NH_4$ ) zu bestimmen und Kristallwasser ( $\Delta H < 13$  kcal/Mol) und Strukturwasser ( $\Delta H > 13$  kcal/Mol) zu unterscheiden.

Резюме. — Реализировано полуколичественное определение теплового эффекта реакций дегидратации по методу дифференциального термического анализа (ДТА) и установлена разница между кристаллизационной водой ( $\Delta H < 13$  ккал/мол) и конституционной водой ( $\Delta H > 13$  ккал/мол) в случае некоторых квасцов  $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  ( $M^{III} = Cr, Al$ ;  $M^I = K, NH_4$ ).