

EQUILIBRES SOLIDE \rightleftharpoons LIQUIDE \rightleftharpoons VAPEUR
DU SYSTEME BINAIRE $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

M. T. SAUGIER*, M. NOAILLY*, R. COHEN-ADAD*, F. PAULIK** et J. PAULIK**

*Laboratoire de Physico-Chimie minérale II, Université Claude Bernard Lyon I,
Villeurbanne, France

**Institute for General and Analytical Chemistry, Technical University, Budapest,
Hungary

(Reçu le 10 Septembre 1976)

Solid \rightleftharpoons liquid \rightleftharpoons vapor equilibria of the binary system $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ are investigated in the temperature range 120–720°. The pressure of saturated solutions is measured between 1 and 60 atm, and the phase-diagram is established.

Two intermediate compounds, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, are observed; they undergo peritectic decomposition at 206 and 335°.

Tri- and tetrahydrate have not been detected in spite of systematic research involving thermal analysis, thermogravimetry and ebulliometry.

The enthalpy and entropy of fusion of cobalt chloride are calculated from the slope of the liquidus curve.

The calculated enthalpy of dehydration values of $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ between 1 and 60 atm are 17 and 16 Kcal \cdot mole⁻¹, respectively.

Le système $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ a fait l'objet de nombreuses études et plusieurs hydrates, cristallisant respectivement avec 6, 4, 2, 1 moles d'eau par mole de sel, ont été signalés [1–7].

Dans le but de préciser le nombre et la stœchiométrie des composés intermédiaires, nous avons repris cette étude [8, 9] et établi le diagramme des équilibres solide \rightleftharpoons liquide pour des teneurs en sel inférieures à 53.7 g pour cent. Dans le domaine considéré, trois hydrates avaient été observés: $\text{CoCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le tétra et le trihydrate n'avaient pas été obtenus malgré des mesures systématiques faisant appel à plusieurs méthodes complémentaires (traitements thermiques variés, ensemencements par $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, étude de coupes isothermes du système ternaire $\text{CoCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ [10]). Le monohydrate n'avait pas non plus été observé, son domaine de cristallisation correspondant à des concentrations plus élevées en sel.

Nous avons été conduits à reprendre l'expérimentation à la suite d'un mémoire récent de Grindstaff and Fogel [11] où les propriétés physico-chimiques d'un tétrahydrate sont définies (enthalpie et entropie de dissociation, spectre de réflectance).

L'analyse de ce travail montre que les auteurs ont basé leurs calculs sur des mesures de tension de vapeur et on peut se demander si les résultats obtenus sont significatifs car les pressions de dissociation de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont très voisines et les spectres de réflectance diffuse très semblables.

Il faut remarquer cependant que le binaire $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ présente une grande analogie avec le système $\text{CoBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ où un tétrahydrate est observé à l'état stable et subit une fusion péritectique à 43.6° [12, 13].

Pour chercher à mettre en évidence $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nous nous sommes adressés à l'analyse thermique directe en utilisant un appareil à grand pouvoir de résolution et à la thermogravimétrie, en réalisant les mesures dans des conditions quasi-isothermes, quasi-isobares. Le tracé du diagramme a été complété par étude sous pression jusqu'à la composition du sel anhydre.

Ces mesures ont confirmé nos conclusions antérieures et n'ont pas permis de mettre en évidence un domaine de cristallisation de $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou de $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Méthodes expérimentales

Recherche d'un tétrahydrate

Mesures enthalpimétriques

L'appareil utilisé, construit au laboratoire, a déjà été décrit [14]. Il permet de séparer, sur une courbe d'analyse thermique, des paliers d'invariance très voisins (de l'ordre de $0,1$ à $0,2^\circ$) et d'effectuer in situ les traitements thermiques nécessaires (trempes, recuits...).

Thermogravimétrie

Les mesures ont été effectuées avec un dérivatographe [15, 16] qui donne, suivant les besoins, la perte de masse en fonction de la température ou la courbe

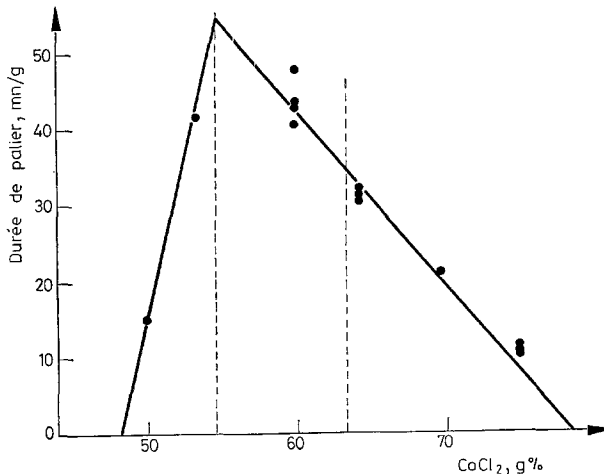


Fig. 1. Système $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Péritexie de l'hexahydrate. Diagramme de Tammann

dérivée et qui permet d'associer l'analyse thermique différentielle (ATD) à la thermogravimétrie. La pression de vapeur d'eau, au niveau de l'échantillon, a pu être modifiée par l'utilisation de creusets de différentes formes (figure 2).

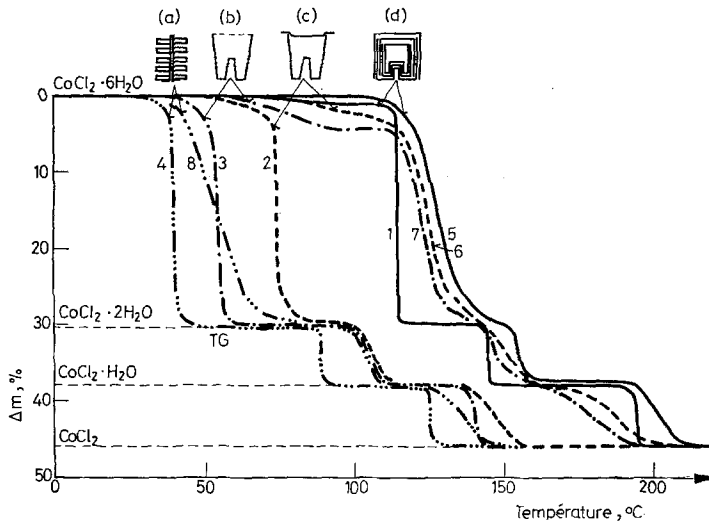


Fig. 2. Décomposition thermique de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Courbes 1–4: chauffage quasi isotherme. Courbes 5–8: chauffage à 5°C mn^{-1} . Creuset labyrinthe: courbes 1 et 5. Creuset couvert: courbes 2–6. Creuset sans couvercle: courbes 3–7. Creuset à plateaux multiples: courbes 4–8. Masse d'échantillon: 200 mg

Equilibres sous pression

Lorsque la température augmente, l'étude de l'équilibre présente des difficultés liées à la volatilité de l'eau (pression élevée dans les enceintes et défitrage des mélanges). Pour éviter des erreurs systématiques, nous avons fait appel à plusieurs méthodes expérimentales complémentaires:

Analyse thermique

L'appareil décrit antérieurement [17, 18] permet d'effectuer des mesures d'analyse thermique directe ou différentielle sur un échantillon maintenu à une pression supérieure à sa pression de vapeur saturante. Dans ces conditions, le volume mort occupé par la vapeur d'eau est négligeable. L'utilisation de cupules de téflon limite la température des mesures à $400\text{--}450^\circ$ suivant la pression imposée.

Chauffage sous pression imposée

L'appareil utilisé a été décrit dans une série de publications antérieures [18–20]. Un mélange, maintenu sous pression constante, est chauffé lentement. Dès que la température devient suffisante, de l'eau s'échappe de l'enceinte et la composition du mélange varie. La courbe température-temps présente une série de brisures traduisant les changements de phases successifs.

La méthode est rapide et simple à mettre en œuvre mais l'exploitation des courbes d'échauffement nécessite une correction destinée à tenir compte du détitrage lié au volume mort occupé par la vapeur et à l'eau qui a quitté le tube laboratoire. Dans ce but, plusieurs mesures successives ont été effectuées sur un même mélange, en faisant varier le volume mort, à l'intérieur de l'enceinte, au moyen de petits cylindres d'acier. De plus, pour un volume mort donné, les courbes température-temps ont été établies pour différentes valeurs de la composition du mélange.

Tensions de vapeur

Les mesures ont été effectuées à 760, 860 et 960 torr dans un ébulliomètre dérivé de l'appareil de Swietoslowski [19, 21].

Produits utilisés

Le chlorure de cobalt est un sel hexahydraté Prolabo, qualité RP. Les échantillons les plus concentrés en chlorure sont obtenus par mélange de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de CoCl_2 anhydre, eux-mêmes préparés par déshydratation du chlorure hexahydraté [9]. L'eau est purifiée sur colonne échangeuse d'ions.

Résultats

Recherche du tétrahydrate

Les mesures d'analyse enthalpimétrique ont été effectuées pour des compositions comprises entre 48 et 76 g pour cent de sel et chaque échantillon a subi plusieurs chauffages successifs. Dans le domaine de température où le tétrahydrate est susceptible de se manifester, un seul palier d'invariance est observé à 51.25° (figure 1) et l'étude du diagramme de Tammann permet de l'interpréter comme une périclase de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Les mesures ébulliométriques (Tableau 1) montrent que la phase solide en équilibre avec la solution à la pression atmosphérique est le dihydrate.

Les résultats de l'étude thermogravimétrique dépendent des conditions expérimentales:

La figure 2 présente les résultats obtenus avec différents types de creusets à deux vitesses de chauffage. Dans le creuset à plateaux (a), la pression partielle de

Tableau 1
Système $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$
Températures d'ébullition des solutions

760 torr		860 torr		960 torr	
Composition solution, CoCl_2 , g%	T_b , °C Ebullition	Composition solution, CoCl_2 , g%	T_b , °C Ebullition	Composition solution, CoCl_2 , g%	T_b , °C Ebullition
4.24	100.43	51.5	122.10	51.5	125.20
9.60	101.16	52.4	122.80	52.7	126.10
12.70	101.68	52.7	122.85	54.7	128.25
19.24	103.04	54.0*	123.72	54.8*	128.30
25.8	105.05				
31.9	107.09				
37.8	109.65				
44.8	113.37				
49.2	116.45				
51.5	118.46				
53.7*	120.20				

* Solution saturée en $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

vapeur d'eau est de l'ordre de 0.01 atm. pour une pression totale de 1 atm., tandis qu'elle est voisine de 0.05 atm. dans le creuset ouvert (b), de 0.2 atm. si le creuset est muni d'un couvercle (c) et d'1 atm. dans le creuset labyrinthe (d). Les températures de décomposition des hydrates sont autant plus basses que la pression partielle est plus petite mais les courbes présentent le même aspect.

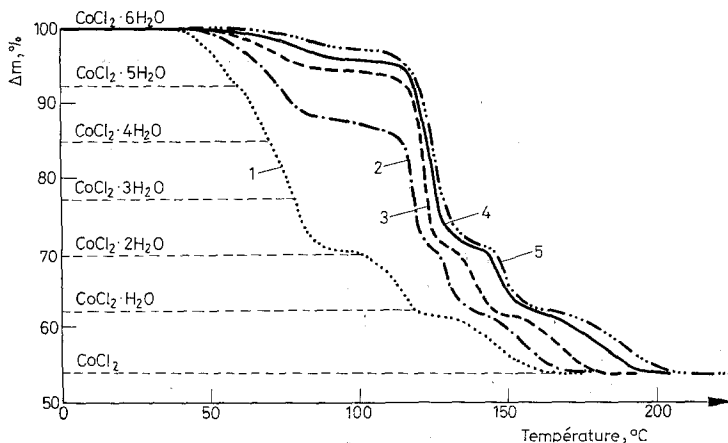


Fig. 3. Influence de la vitesse de chauffe. Masse d'échantillon: 200 mg; creuset sans couvercle; vitesse de chauffe: courbe 1: 0.5°mn^{-1} , courbe 2: 1°mn^{-1} , courbe 3: 2.5°mn^{-1} , courbe 4: 5°mn^{-1} , courbe 5: 10°mn^{-1}

Les courbes 1 à 4, établies à vitesse lente (0.5° par minute), montrent que, dans des conditions quasi isothermes, l'hexahydrate se décompose en trois étapes avec formation successive de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et CoCl_2 .

A une vitesse d'échauffement rapide de 5°mn^{-1} (courbes 4 à 8), on trouve un palier supplémentaire correspondant à une perte de masse variable suivant les conditions expérimentales.

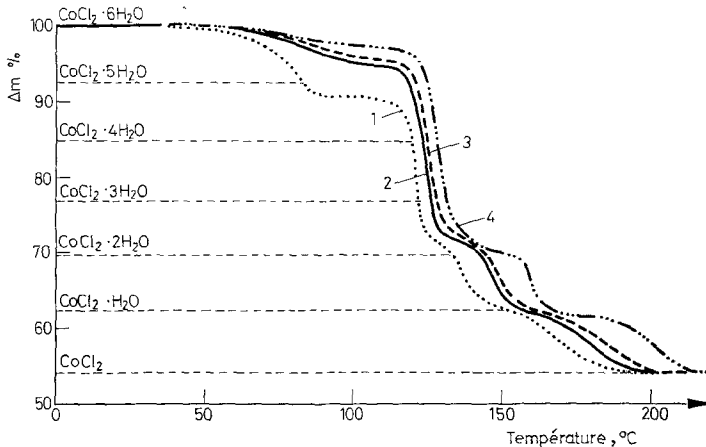


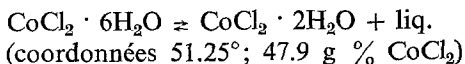
Fig. 4. Influence de la masse d'échantillon. Creuset sans couvercle; vitesse de chauffe: 5°mn^{-1} ; masse d'échantillon: courbe 1:100 mg, courbe 2:200 mg, courbe 3:400 mg, courbe 4:1000 mg

Ceci est encore plus net sur la figure 3 où l'analyse thermogravimétrique est effectuée sur un échantillon de masse 200 mg, en creuset ouvert, à des vitesses de chauffe comprises entre 0.5 et 10°mn^{-1} . Les paliers de déshydratation de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont observés mais le palier supplémentaire est observé pour une perte de masse d'autant plus petite que la vitesse de chauffe est plus grande.

La figure 4 montre que la perte de masse, au palier supplémentaire, dépend également de la masse d'échantillon alors que les paliers de déshydratation de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont conservés.

Ces phénomènes peuvent s'interpréter aisément grâce à la détermination simultanée, possible au dérivatographe, des courbes d'ATG, de DTG et d'ATD. Les résultats sont présentés dans la figure 5: on observe à l'échauffement 4 pics en DTG et 5 en DTA.

Le pic à 60° , obtenu seulement en DTA, correspond à un changement de phase et se retrouve à 30° , décalé en température, sur la courbe d'analyse thermique au refroidissement. Il s'agit de la périclaxie:



Les autres pics, tous endothermiques, sont observés à la fois en DTA et en DTG et correspondent à des phénomènes de déshydratation. Ils traduisent:

à 80°, une déshydratation qui ne correspond pas à une stœchiométrie définie. Ceci est fréquemment observé lorsqu'une phase liquide se manifeste [22].

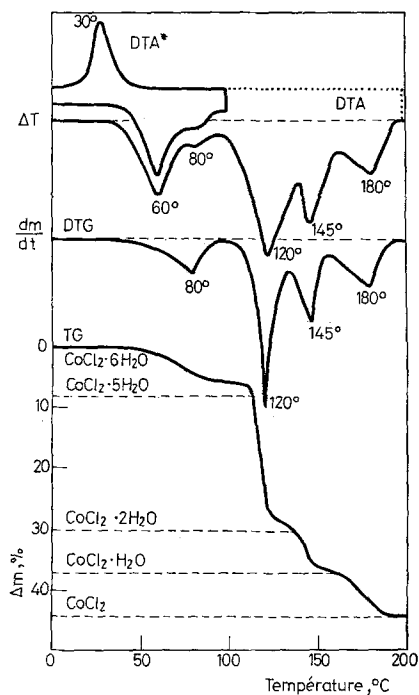
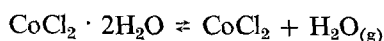


Fig. 5. Courbes simultanées de DTA, DTG et TG établies au dérivatographe. Courbe TG: variation de masse de l'échantillon, courbe DTG: vitesse de perte de masse, courbe DTA: variation d'enthalpie. L'échantillon est chauffé à 100° puis refroidi, chauffage à 5° mn⁻¹. Masse d'échantillon 200 mg

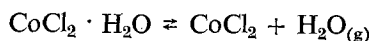
Dans le cas présent, la solution saturée, en équilibre avec $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, s'évapore progressivement; une croûte se forme à la surface de l'échantillon et la perte de masse est ralentie. Vers 120°, une ébullition se produit, la croûte se disloque et la déshydratation repart.

. à 120°, l'ébullition de la solution saturée en $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

. à 145°, la dissociation de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suivant la réaction:



. à 180°, la dissociation du monohydrate:



Ces résultats confirment nos mesures antérieures; quelle que soit la méthode expérimentale utilisée, on n'observe à aucun moment d'anomalie pouvant faire penser à l'existence, à l'état stable, d'un tri ou d'un tétrahydrate du chlorure de cobalt.

Equilibres solide \rightleftharpoons liquide \rightleftharpoons vapeur du système

Les mesures d'analyse thermique directe "sans phase vapeur" ont été effectuées à 250, 500 et 750 bars pour des mélanges de compositions comprises entre 71.4 et 95 g pour cent de CoCl_2 . Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Tableau 2
Système $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$
Equilibres sous pression

Composition, g CoCl_2 , %	Température, °C Pression imposée, atm				Phases solides en équilibre
	1*	250	500	750	
	206	209	212	215	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	335	337	339	341	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CoCl}_2$
78.7	350	355	360	365	CoCl_2
81.3	440	444	449	454	CoCl_2
84.6	510	516	520	525	CoCl_2
88.5	585	590	595	600	CoCl_2
90.5	610	616	622		CoCl_2
100	720 (9)				CoCl_2

* Valeurs extrapolées

Le di et le monohydrate subissent des décompositions péritectiques à 206 et 335° (sous la pression atmosphérique). Les coordonnées des points caractéristiques correspondants sont données dans le Tableau 3.

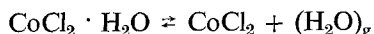
Tableau 3
Système $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$
Péritexie de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

T, °C	Pression de vap. atm	Composition du liquide, g CoCl_2 , %	Solides en équilibre
206	5.7	63.4	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
335.3	37.3	78.0	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CoCl}_2$

Les valeurs de la température du fusion du chlorure de cobalt, données dans la littérature, sont comprises entre 716 et 740° (23 à 26). Nous avons obtenu 720°.

Les courbes d'évaporation isobares présentent plusieurs accidents successifs qui traduisent, suivant les conditions expérimentales:

- . l'ébullition d'une solution diluée,
- . l'ébullition d'une solution saturée en sel (bi, monohydrate ou sel anhydre suivant le cas),
- . l'équilibre de dissociation des hydrates:



Les résultats sont présentés dans les Tableaux 4 et 5. En raison du détitrage des mélanges, une correction de composition a été nécessaire:

Tableau 4
Système $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$
Ebullition de la solution saturée

Pression, atm	T , °C	Volume mort v/m_0	Composition brute, g CoCl_2 , %	Composition corrigée, g CoCl_2 , %	Phases solides en équilibre
60	385	23/4	70	79.1	CoCl_2
60	385	5/4	76	77	CoCl_2
40	345	3	74	77.5	CoCl_2
30	315	3	69.8	72.4	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
20	277	3	67.8	69.5	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	232	3	63.7	64.6	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7	211	3	63.4	64	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3	163	3	57.4	57.6	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	147	3	56.8	57	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1*	120.20				$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0.0523**	45.3				$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

* Mesure ébulliométrique

** Mesure de tension de vapeur [9]

En appelant m_0 la masse de l'échantillon, g_0 sa composition pondérale, ρ sa masse volumique et v le volume occupé par la vapeur avant chauffage, la composition du mélange condensé à une température T , sous la pression P , est donnée par:

$$g = m_0 g_0 / (m_0 - m_v)$$

où m_v , masse de vapeur d'eau dans l'enceinte est:

$$m_v = 18 \cdot (\rho V - m_0) / (\rho v_m - 18)$$

Le volume molaire de l'eau v_m est calculé à partir de l'équation de Van der Waals:

$$(p + a/v_m^2)(v_m - b) = RT$$

$$a = 5.464 \text{ l}^2 \text{ atm mole}^{-2}; b = 0.03049 \text{ l mole}^{-1};$$

$$R = 0.082 \text{ l atm deg}^{-1} \quad (27)$$

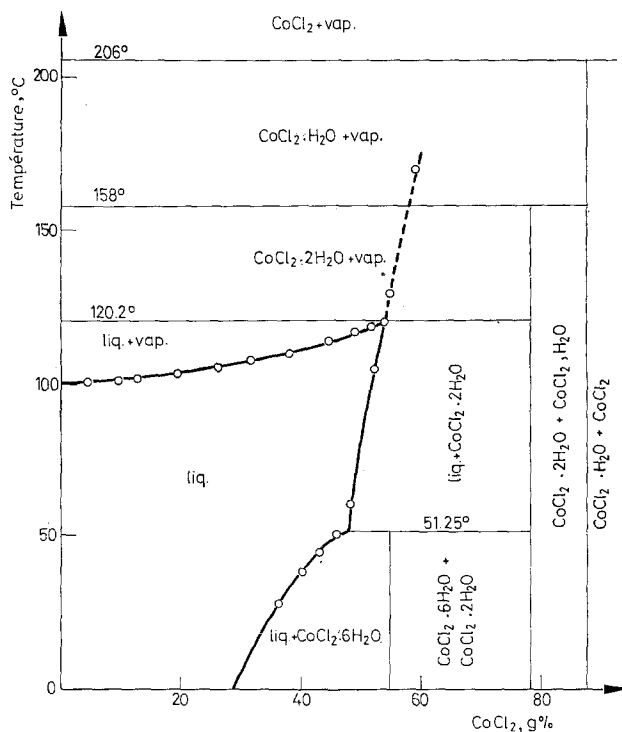


Fig. 6. Système binaire $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Equilibres solide \rightleftharpoons liquide \rightleftharpoons vapeur sous la pression atmosphérique

Les mesures précédentes permettent de tracer le diagramme des équilibres solide \rightleftharpoons liquide \rightleftharpoons vapeur du système entre 1 et 60 bars.

La figure 6 donne, à titre d'exemple, le diagramme des équilibres à la pression atmosphérique.

La figure 7 présente l'ensemble des équilibres solide \rightleftharpoons liquide \rightleftharpoons vapeur du système, en fonction de la concentration pondérale g , de la température et du logarithme de la pression.

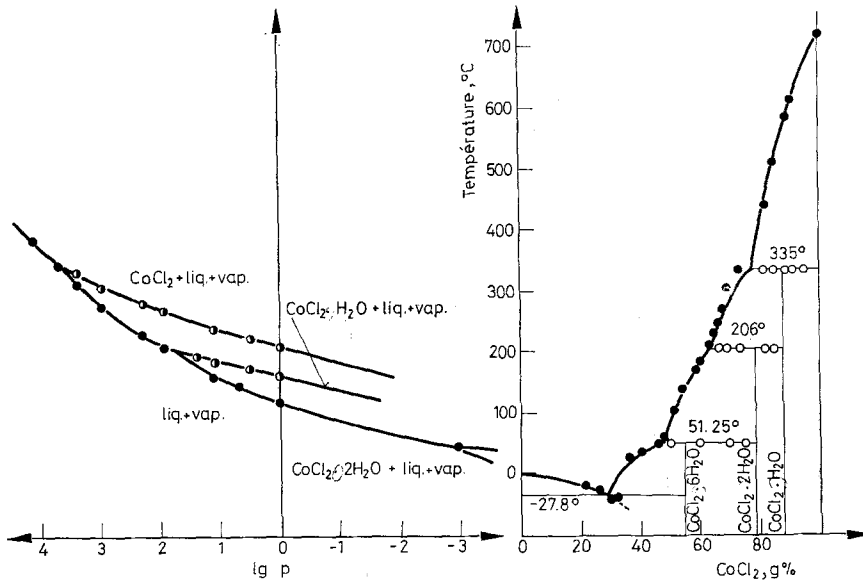


Fig. 7. Système binaire $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Equilibres solide \rightleftharpoons liquide \rightleftharpoons vapeur

Enthalpie et entropie de fusion du chlorure de cobalt

La pente limite, pour $g = 100$ de la courbe de liquidus permet de calculer l'enthalpie Δh_f et l'entropie Δs_f de fusion du chlorure de cobalt anhydre.

En appelant x la fraction molaire globale de CoCl_2 dans le mélange, l'équation du liquidus au voisinage de la composition du sel anhydre peut s'écrire :

$$d \log \frac{x}{1 + 2x} = \frac{\Delta h_f}{RT} dT$$

La pente de la courbe s'en déduit :

$$\frac{dT}{dg} = \frac{3RT^2}{x(1 + 2x)} \cdot \frac{1}{\Delta h_f}$$

et la valeur limite, exprimée en fonction des compositions pondérales, est :

$$\left(\frac{dT}{dg} \right)_{\text{lim}} = \frac{RT_f^2}{\Delta h_f} \cdot \frac{M_{\text{CoCl}_2}}{100 M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

M_{CoCl_2} et $M_{\text{H}_2\text{O}}$ sont les masses molaires des constituants; $T_f = 993 \text{ K}$ est la température de fusion de CoCl_2 . Il en résulte que :

$$\Delta h_f = 14.5 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}; \Delta s_f = 14.6 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}.$$

Ces valeurs sont en bon accord avec les données de la bibliographie [28]: $\Delta h_f = 14.1 \pm 3 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$.

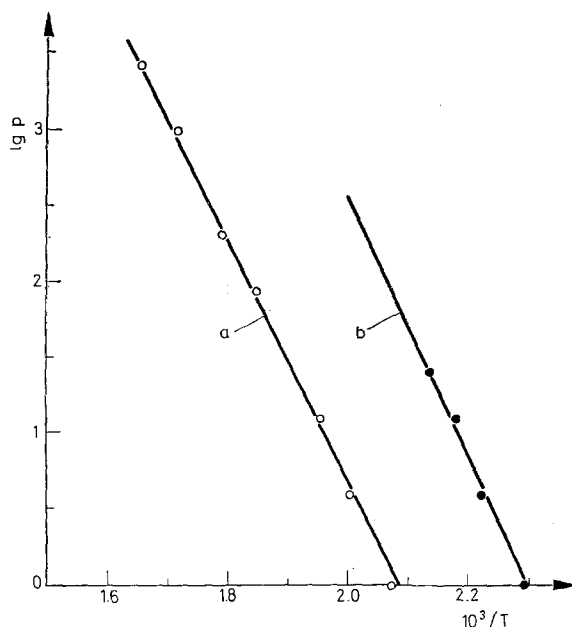


Fig. 8. Dissociation des hydrates. Courbe a: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{vap}$;
courbe b: $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 + \text{vap}$

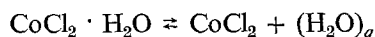
Enthalpies de dissociation des hydrates

Les données du Tableau 4 permettent de tracer les courbes exprimant $\log P$ en fonction de $1/T$ pour les équilibres solide \rightleftharpoons gaz (figure 8).

On obtient des droites dont la pente est proportionnelle à l'enthalpie de dissociation de l'hydrate considéré. On en déduit:



$$\Delta h_2 = 16.0 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$



$$\Delta h_1 = 17.0 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$

Ces valeurs sont légèrement différentes de celles de Grindstaff et Fogel ($\Delta h_2 = \Delta h_1 = 12 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$), déterminées à basse température par mesure de tensions de vapeur.

Conclusions

Le diagramme d'équilibre solide \rightleftharpoons liquide \rightleftharpoons gaz du système $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ est établi.

Entre 120 et 720°, deux hydrates sont observés: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui subissent une péritexie à 206 et 335°.

L'enthalpie et l'entropie de fusion de CoCl_2 sont calculées.

Les enthalpies de dissociation ont été calculées. Elles correspondent respectivement à 17.0 Kcal \cdot mole⁻¹ pour la réaction: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ et 16.0 Kcal \cdot mole⁻¹ pour la réaction: $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Le trihydrate et le tétrahydrate du chlorure de cobalt ne sont pas retrouvés malgré une recherche systématique.

Bibliographie

1. ETARD, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 113 (1891) 699.
2. BERSH, Ber. Wien. Acad., 56 n° 11 (1867) 724.
3. DE KONINCK, Bul. Acad. Roy. Bel., 6 (1904) 803 et 1170.
4. NEUHAUS, Chem. Erde, 5 (1930) 554.
5. A. BENRATH, Z. Anorg. Allgem. Chem., 220 (1934) 142 et Z. Angew. Chem., 51 (1938) 170.
6. L. I. KATZIN et J. R. FERRARO, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2752.
7. H. BASSET et CROUCHER, J. Chem. Soc. London, 135 (1930) 1784 et 1796.
8. R. COHEN-ADAD, J. SAID, M. Th. SAUGIER et A. SEBAOUN, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 267 (1968) 962.
9. J. SAID, Thèse, Lyon (1968).
10. R. COHEN-ADAD et J. SAID, Bull. Soc. Chim., (1967), 564.
11. W. B. GRINDSTAFF et N. FOGEL, J. C. S. Dalton, (1972) 1476.
12. R. COHEN-ADAD, M. Th. SAUGIER, B. BOINON et M. RIVIÈRE, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 268 (1969) 1683.
13. M. Th. SAUGIER, Thèse, Lyon (1969).
14. B. BOINON, A. MARCHAND et R. COHEN-ADAD, J. Thermal Anal., 10 (1976) 411.
15. F. PAULIK, J. PAULIK et L. ERDEY, Talanta, 13 (1966) 1405.
16. F. PAULIK et J. PAULIK, J. Thermal Anal., 5 (1973) 253.
17. A. MARCHAND, Thèse d'Université, Lyon (1968).
18. R. COHEN-ADAD, A. TRANQUARD et A. MARCHAND, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 57 (1968) 69.
19. M. NOAILLY, Thèse Spécialité, Lyon (1969).
20. M. RIVIÈRE, Thèse Spécialité, Lyon (1969).
21. A. P. ROLLET, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 234 (1952) 2193.
22. J. C. VOUILLO, Thèse Doct. Ing., Lyon (1971) 21.
23. A. FERRARI et BARONI, Att. Acad. Lincei, 6 (1928) 8 et 238.
24. H. BASSET et BADWELL, J. Chem. Soc. London, 134 (1931) 2479.
25. H. SCHAFER et KREHL, Z. Anorg. Allgem. Chem., 268 (1952) 25.
26. H. J. SEIFERT, Z. Anorg. Allgem. Chem., 307 (1961) 137.
27. Handbook of Chemistry and Physics, (The Chemical Rubber Co 49^o Ed).
28. M. KNUDSEN, Ann. Physik, 28 (1909) 75 et 29 (1909) 179.

RÉSUMÉ — Les équilibres solide \rightleftharpoons liquide \rightleftharpoons vapeur du système binaire $\text{CoCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ sont étudiés dans le domaine de température 120—720°. La pression de la solution saturée est mesurée entre 1 et 60 atm. et le diagramme de phases est établi.

Deux composés intermédiaires: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont observés; ils subissent une décomposition péritectique à 206 et 335°.

Un tri et un tétrahydrate n'ont pas été obtenus malgré une étude systématique faisant intervenir des mesures d'analyse thermique, de thermogravimétrie et d'ébulliométrie.

L'enthalpie et l'entropie de fusion du chlorure de cobalt sont évaluées à partir de la pente de la courbe de liquidus.

Les valeurs calculées de l'enthalpie de déshydratation de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entre 1 et 60 bars sont respectivement de 17 et 16 Kcal. mole⁻¹.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Gleichgewichte Festkörper \rightleftharpoons Flüssigkeit \rightleftharpoons Dampf des binären Systems $\text{CoCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ wurden im Temperaturbereich von 120 bis 720°C untersucht. Der Druck der gesättigten Lösung wurde zwischen 1 und 60 Atm. gemessen und das Phasendiagramm aufgenommen.

Zwei Intermediärverbindungen: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden beobachtet; diese zersetzen sich bei 206 und 335° peritektisch.

Ein Tri- und ein Tetrahydrat wurden trotz systematischer Untersuchungen mittels thermoanalytischer, thermogravimetrischer und ebulliométrischer Messung nicht gefunden.

Die Enthalpie und Entropie der Kobaltchloridschmelze wurden aus der Steigung der Liquiduskurve ermittelt.

Die errechneten Werte der Dehydratierungsenthalpie betragen für $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zwischen 1 und 60 bar 17 bzw. 16 Kcal₂ mol⁻¹.

Резюме—Исследовано равновесие типа твердое тело \rightleftharpoons жидкость \rightleftharpoons пар бинарной системы $\text{CoCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ в области температур 120—720°C. Между 1 и 60 атм. измерено давление насыщенных растворов и представлена фазовая диаграмма. Наблюдали образование двух промежуточных соединений $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые подвергаются перитектическому разложению при 206 и 335°C. Несмотря на систематическое исследование, включая термический анализ, термогравиметрию и эбуллиометрию, образование три- и тетрагидрата не наблюдалось. Из наклона линии ликвидуса вычислены энтальпия и энтропия плавления хлорида кобальта. Вычисленные значения энтальпии дегидратации для $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ между 1 и 60 атм., соответственно, равны 17 и 16 ккал. моль⁻¹.