

## 41. Contribution à l'étude du système quinaire



## VII. Les solutions saturées à 25° de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique et de nitrate d'ammonium

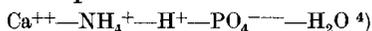
par R. Flatt, G. Bruinisholz et P. Clerc<sup>1)</sup>.

(14 XII 51)

## A. Partie théorique.

Dans notre précédent mémoire<sup>2)</sup>, nous nous sommes occupés des solutions qui renferment les ions  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{PO}_4^{---}$  et qui, à 25°, sont saturées uniquement de phosphate monocalcique. Les points figuratifs de ces solutions se trouvent à l'intérieur du «solide de saturation» de ce sel<sup>3)</sup>.

L'étude du système quaternaire limite



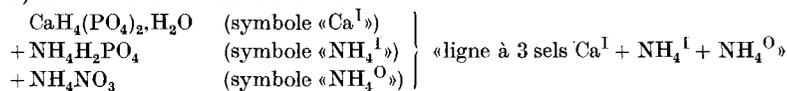
a montré qu'il existe des solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique. Dans le système quinaire



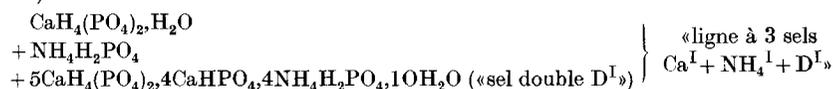
toutes les solutions saturées de ces deux sels ont leur point figuratif sur la surface commune des «solides de saturation» de  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

La connaissance de cette «surface à deux sels» peut présenter un intérêt pratique en vue de la préparation du phosphate monoammonique à partir de la phosphorite. Nous avons fait une étude expérimentale afin d'établir la position de cette surface dans le diagramme de solubilité du système quinaire. Nous avons trouvé que la surface commune de  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  est délimitée essentiellement par les deux «lignes à 3 sels» qui représentent respectivement:

I) les solutions saturées de



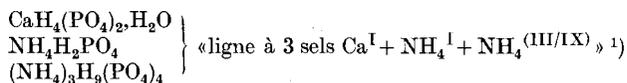
II) les solutions saturées de



1) P. Clerc, thèse, Lausanne 1949.

2) Helv. **34**, 2348 (1951).3) Helv. **34**, 2351 (1951).4) R. Flatt, G. Bruinisholz & S. Chapuis-Gottreux, Helv. **34**, 884 (1951).

Dans les solutions très riches en acide phosphorique, il existe encore une courte ligne à 3 sels appartenant aux solutions saturées de



La présente étude concerne la ligne à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{O}}$ .

### B. Partie expérimentale.

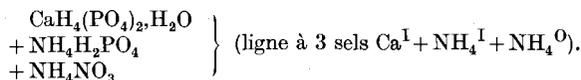
A l'occasion de l'étude de la solubilité du phosphate monocalcique dans des solvants composés de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}^2$ , nous avons constaté que les essais du groupe  $J_1$  aux niveaux d'eau de 300 et 400 donnaient un corps de fond contenant, outre le phosphate monocalcique, encore des cristaux de phosphate monoammonique. L'analyse de ces deux solutions nous a donc procuré deux points figuratifs situés sur la surface à deux sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ .

Dans l'intention de trouver d'autres points de cette surface, nous avons fait, dans cette région, quelques essais complémentaires. Nous avons répété les essais  $J_{3/200}$ ,  $J_{3/400}$ ,  $J_{5/200}$  et  $J_{5/400}$ , mais en ajoutant, outre le phosphate monocalcique, du phosphate monoammonique en excès. Après avoir établi l'état de saturation au thermostat, nous avons examiné les corps de fond: au microscope, les deux phases solides  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ont été reconnues sans difficulté par leurs formes de cristallisation typiques.

Ainsi nous avons connu 6 points figuratifs de la surface à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ . Les coordonnées étaient les suivantes:

N°	coordonnées du « diagramme général »						phases solides
	éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	éq.-% H <sup>+</sup>	éq.-% NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	éq.-% PO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	mol.-g H <sub>2</sub> O	
$J_{1/300}$ . . . . .	19,3	44,0	36,7	55,4	44,6	173,2	} Ca <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup>
$J_{1/400}$ . . . . .	18,5	41,2	40,3	49,9	50,1	206,2	
$J_{3/200}$ sat. NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> .	8,5	32,9	58,6	33,2	66,8	106,0	
$J_{3/400}$ sat. NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> .	13,0	28,8	58,2	29,1	70,9	160,0	
$J_{5/200}$ sat. NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> .	5,1	27,0	67,9	23,0	77,0	57,8	
$J_{5/400}$ sat. NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> .	7,8	26,4	65,8	23,5	76,5	96,5	

A cette occasion, nous avons remarqué que les solutions obtenues dans les essais «  $J_{3/200}$  sat. NH<sub>4</sub><sup>I</sup> » et «  $J_{5/200}$  sat. NH<sub>4</sub><sup>I</sup> » déposaient, par léger refroidissement, des cristaux de nitrate d'ammonium. Cette constatation nous a amenés à répéter les essais  $J_{3/200}$  et  $J_{5/200}$ , mais en ajoutant, en plus du phosphate monocalcique et du phosphate monoammonique, encore du nitrate d'ammonium solide. Par cette voie, nous avons atteint la ligne de saturation en trois phases solides, soit en



La connaissance de deux points sur cette ligne nous a permis de préparer de nouvelles charges, qui nous ont fourni, par la suite, d'autres solutions saturées de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique et de nitrate d'ammonium.

<sup>1</sup>) Helv. **34**, 688 (1951), **34**, 888 (1951).

<sup>2</sup>) Helv. **34**, 2348 (1951).

La ligne à 3 sels a pu être suivie d'un bout à l'autre, jusqu'aux points invariants de l'isotherme, qui représentent des solutions saturées de 4 phases solides, soit

Point invariant I saturation en  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 $+ \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$   
 $+ \text{NH}_4\text{NO}_3$   
 $+ (\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$

Point invariant II saturation en  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 $+ \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$   
 $+ \text{NH}_4\text{NO}_3$   
 $+ 5\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CaHPO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Le tableau I donne la composition des solutions appartenant à cette ligne à 3 sels.

**Tableau I.**

Composition des solutions saturées de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique et de nitrate d'ammonium à 25°.

N°	éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	éq.-% H <sup>+</sup>	éq.-% NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	éq.-% PO <sub>4</sub> <sup>----</sup>	mol.-g H <sub>2</sub> O	Phases solides
(point I) 1	1,5	20,5	78,0	11,9	88,1	19,4	Ca <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>O</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>(III/IX)</sup>
2	2,2	22,2	75,6	14,4	85,6	33,4	
3	3,3	24,1	72,6	17,8	82,2	45,0	
4	4,9	26,8	68,3	22,7	77,3	55,4	
5	8,4	32,9	58,7	33,1	66,9	77,0	
6	11,2	37,7	51,1	42,0	58,0	91,4	
7	14,6	44,2	41,2	52,4	47,6	111,7	
8	17,4	48,4	34,2	59,5	40,5	118,3	
9	20,9	55,7	23,4	72,2	27,8	144,1	
(point II) 10	21,6	56,5	21,9	73,8	26,2	143,3	Ca <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>O</sup> + D <sup>I</sup>
11	22,0	57,9	20,1	75,5	24,5	148,0	
12	21,9	59,0	19,1	77,2	22,8	148,1	

*E. Lauber*<sup>1)</sup> a étudié, dans le système quinaire à 25°, la ligne de saturation en  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $5\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CaHPO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  } «ligne à 3 sels Ca<sup>I</sup> + NH<sub>4</sub><sup>I</sup> + D<sup>I</sup>»

Cette ligne coupe notre ligne à 3 sels au point 10. *E. Lauber*, qui a déterminé les coordonnées de ce point, a effectivement constaté que le corps de fond de la solution 10 contient les 4 phases solides Ca<sup>I</sup>, NH<sub>4</sub><sup>I</sup>, D<sup>I</sup> et NH<sub>4</sub><sup>O</sup>. Nous en concluons que les solutions 11 et 12 sont métastables (sursaturées en sel double D<sup>I</sup>).

A une température donnée, le système Ca<sup>++</sup>—NH<sub>4</sub><sup>+</sup>—H<sup>+</sup>—NO<sub>3</sub><sup>-</sup>—PO<sub>4</sub><sup>----</sup>—H<sub>2</sub>O est monovariant, s'il y a coexistence de la solution et de trois phases solides. Pour les points situés sur une ligne à 3 sels, on ne peut choisir librement (dans certaines limites) qu'une seule variable; toutes les autres variables sont alors définies.

Pour la construction de la figure 1, nous avons choisi comme variable indépendante la teneur en équiv.-% NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ordonnée z). Les abscisses x, y et n dans les figures 1 a, 1 b et 1 c indiquent respectivement les teneurs en H<sup>+</sup>, en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et en H<sub>2</sub>O. La teneur en Ca<sup>++</sup> et PO<sub>4</sub><sup>----</sup> se calcule par la relation

$$\begin{aligned} \text{éq.-\% Ca}^{++} &= 100 - x - y \\ \text{éq.-\% PO}_4^{----} &= 100 - z \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> *E. Lauber*, thèse, Lausanne 1950.

On remarque que les points figuratifs des figures 1 a et 1 b se trouvent pratiquement sur des droites; il existe donc une relation linéaire entre les teneurs de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ . Les équations des droites de regression sont:

$$\left. \begin{array}{l} \text{pour la fig. 1 a} \\ \text{équiv.-\% H}^+ = x = 88,8 - 0,907 \cdot z \\ \text{pour la fig. 1 b} \\ \text{équiv.-\% NH}_4^+ = y = 13,6 + 0,585 \cdot z \end{array} \right\} (z = \text{équiv.-\% NO}_3^-)$$

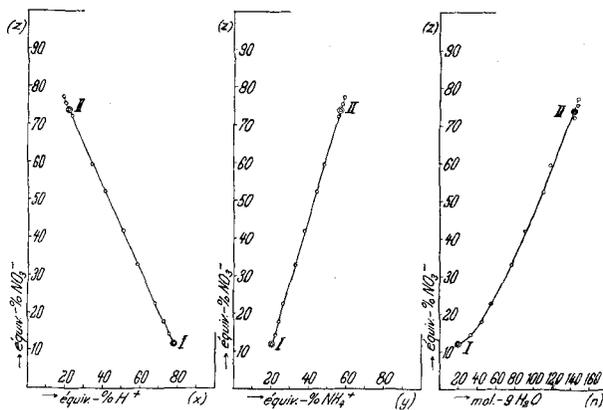


Fig. 1 a

Fig. 1 b

Fig. 1 c

Solutions saturées à 25° en  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$

Il est évident qu'on pourrait choisir, à la place des équiv.-%  $\text{NO}_3^-$ , une autre valeur comme variable indépendante et en déduire, à l'aide des figures 1 a, 1 b et 1 c, les autres variables qui en dépendent.

Exemple.

Pour 30 équ.-%  $\text{NH}_4^+$  d'un point de la ligne à 3 sels  $\text{Ca}^I + \text{NH}_4^I + \text{NH}_4^0$ , on trouve, à l'aide de la figure 1 b, 28,0 équ.-%  $\text{NO}_3^-$ . A cette teneur en  $\text{NO}_3^-$  correspondent

selon la fig. 1 a      63,4 équ.-%  $\text{H}^+$  et  
selon la fig. 1 c      67,0 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$

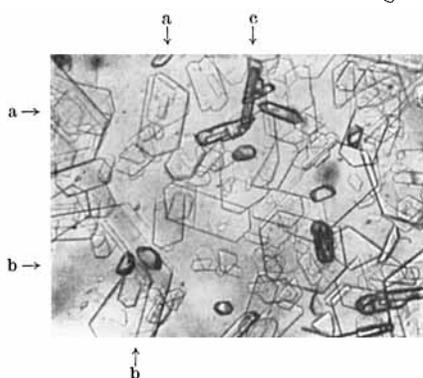


Fig. 2.

- a =  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (plaques)
- b =  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (cristaux isométriques)
- c =  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (aiguilles)

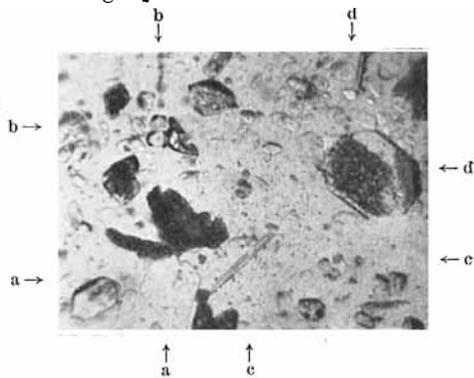


Fig. 3.

- a =  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (plaques)
- b =  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (cristaux isométriques)
- c =  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (aiguilles)
- d =  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$  (gros cristaux)

La figure 2 est une microphotographie d'un corps de fond à 3 phases solides (essai N° 8), tandis que la figure 3 montre un corps de fond du point invariant I avec les phases solides  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ,  $\text{NH}_4^{\text{I}}$ ,  $\text{NH}_4^{\text{O}}$  et  $\text{NH}_4^{\text{(III/IX)}}$ .

#### RÉSUMÉ.

Nous communiquons la composition de solutions appartenant au système quinaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  et qui, à 25°, sont saturées simultanément en phosphate monocalcique, phosphate monoammonique et nitrate d'ammonium.

Nous indiquons, pour l'isotherme de 25° de ce système, les coordonnées des points invariants suivants:

Point I: solution saturée de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique, de nitrate d'ammonium et de phosphate acide d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$ .

Point II: solution saturée de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique, de nitrate d'ammonium et de sel double  $5\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, 4\text{CaHPO}_4, 4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ .

Laboratoire de Chimie minérale et analytique de l'Université  
Lausanne.

## 42. Recherches sur les spectres d'absorption infrarouges des ozonides I

par E. Briner, B. Susz et E. Dallwigk.

(14 XII 51)

Au cours de diverses séries de travaux effectués dans ce Laboratoire sur les ozonides, nous avons appliqué à l'étude de ces corps plusieurs méthodes physiques et physico-chimiques, dont certaines, notamment les déterminations des spectres *Raman* et des constantes diélectriques, n'avaient pas encore été utilisées dans ce cas. Cet article et les suivants portent plus spécialement sur la détermination des spectres d'absorption infrarouges<sup>1)</sup> des ozonides, cette méthode n'ayant pas non plus, à notre connaissance du moins, été appliquée jusqu'à présent à cette classe de composés<sup>2)</sup>. Le but général de toutes

<sup>1)</sup> Le spectrophotomètre que nous avons utilisé a pu être acquis grâce aux importantes subventions accordées par la *Rockefeller Foundation* de New-York, le *Syndicat Suisse de la Chimie* et la *Société Académique de Genève*; nous tenons à en exprimer notre sincère gratitude aux généreux donateurs.

<sup>2)</sup> Deux communications préliminaires ont été faites sur le sujet à la séance du 7 juin 1951 de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève; voir E. Briner, B. Susz & E. Dallwigk, *Arch. Sci.* **4**, 199 (1951) et B. Susz, E. Dallwigk & E. Briner, *ibid.* **4**, 202 (1951).