

4° La polytherme de saturation en phosphate monocalcique, phosphate monoammonique et sel double $\text{Ca}_9(\text{NH}_4)_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18}, 10\text{H}_2\text{O}$ est communiquée sous forme d'un diagramme indiquant, en fonction de la teneur relative d'équiv.-g H^+ et d'équiv.-g NH_4^+ , la teneur relative en NO_3^- et en H_2O , ainsi que la température.

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

244. Contribution à l'étude du système quinaire



IX. Les solutions simultanément saturées à 25° de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique

par R. Flatt, G. Brunisholz et E. Lauber.

(13 X 53)

Nous avons montré, dans le mémoire précédent¹⁾, que la *polytherme* de la saturation en trois phases solides est représentée par 3 diagrammes tridimensionnels et qu'on peut réunir ces derniers en un seul diagramme plan en projetant les lignes de niveau (isonitrates, isohydes et isothermes) sur le triangle de base attribué aux coordonnées x (= équiv.-% H^+) et y (= équiv.-% NH_4^+).

L'*isotherme* d'un système quinaire est un diagramme à 4 dimensions²⁾. Lorsqu'il y a saturation, à température donnée, en deux phases solides, donc coexistence de 4 phases (2 solides + 1 liquide + 1 vapeur), le système est divariant. Par conséquent 2 des 4 coordonnées d'une telle solution sont indépendantes et 2 sont dépendantes. Pour représenter les solutions saturées de deux phases solides, on peut donc remplacer le diagramme tétradimensionnel par deux diagrammes tridimensionnels. Par projection des lignes de niveau de chaque diagramme tridimensionnel sur la base, on obtient deux diagrammes plans avec des lignes de même cote. Finalement, il est possible de réunir les deux projections en une seule figure. Dans chaque surface de saturation de ce diagramme plan, il y a deux groupes de lignes de niveau formant un réseau. Comme nous le montrons plus loin, ce réseau sert à la détermination par interpolation des deux coordonnées dépendantes.

Dans le diagramme prismatique³⁾ du système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$, établi pour une température donnée,

¹⁾ Helv. **36**, 1971 (1953).

²⁾ Helv. **33**, 2029 (1950).

³⁾ Helv. **33**, 2045 (1950).

toutes les solutions saturées simultanément de phosphate monocalcique (symbole Ca^{I}) et de phosphate monoammonique (symbole NH_4^{I}) ont leur point figuratif sur une *surface* («surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ ») qui se trouve à l'intérieur du prisme.

Nous connaissons les contours de cette surface:

a) La ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ dans le système quaternaire limite $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$;

b) la ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$ du système quinaire (voir le mémoire précédent²⁾);

c) la ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{O}}$ du système quinaire³⁾ (« NH_4^{O} » = NH_4NO_3);

d) la ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + (\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$. (Cette ligne est courte; elle relie le point à 4 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + (\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4 + \text{NH}_4^{\text{O}}$ du système quinaire⁴⁾ avec le point à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + (\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$ du système quaternaire limite $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$).

Pour connaître la forme exacte de la surface de saturation $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ nous avons complété notre étude précédente²⁾ par la préparation de quelques solutions saturées, à 25°, de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ seulement. Les points figuratifs de ces solutions ont servi de points de repère pour la construction de la surface de saturation $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ de notre système quinaire.

Tableau I.

Système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 25°. Solutions saturées simultanément de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique.

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	mol.-g H_2O	Phases solides
1	3,30	15,58	81,12	4,43	95,57	90,4	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$
2	7,98	18,89	73,13	10,39	89,61	146,6	
3	8,61	18,88	72,51	10,56	89,44	148,8	
4	9,51	21,52	68,97	15,77	84,23	148,9	
5	9,31	26,97	63,72	25,22	74,78	116,4	
6	13,14	27,87	58,99	27,51	72,49	169,0	
7	14,01	35,61	50,38	39,95	60,05	141,3	
8	18,13	41,49	40,38	51,24	48,76	170,1	
9	17,74	45,01	37,25	55,39	44,61	149,5	

Pour la représentation des solutions saturées de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$, nous avons choisi comme variables indépendantes:

$$x = \text{équiv.-% } \text{H}^+ \text{ et } y = \text{équiv.-% } \text{NH}_4^+.$$

Leurs deux axes de coordonnées se trouvent dans un plan horizontal.

¹⁾ Helv. **34**, 884 (1951).

²⁾ Helv. **36**, 1971 (1953).

³⁾ Helv. **35**, 336 (1952).

⁴⁾ Helv. **35**, 338 (1952).

⁵⁾ Helv. **34**, 888 (1951).

Perpendiculairement au plan xy , on porte
dans le 1er diagramme tridimensionnel:

$$z = \text{equiv.}\% \text{NO}_3^-$$

dans le 2e diagramme tridimensionnel:

$$n = \text{mol.}\text{-g H}_2\text{O}.$$

La figure 1 est la projection de ces deux diagrammes sur le même triangle de base. Pour la construction de ce diagramme plan, nous avons utilisé toutes les données disponibles se rapportant à la surface de saturation $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ (contours et intérieur de la surface).

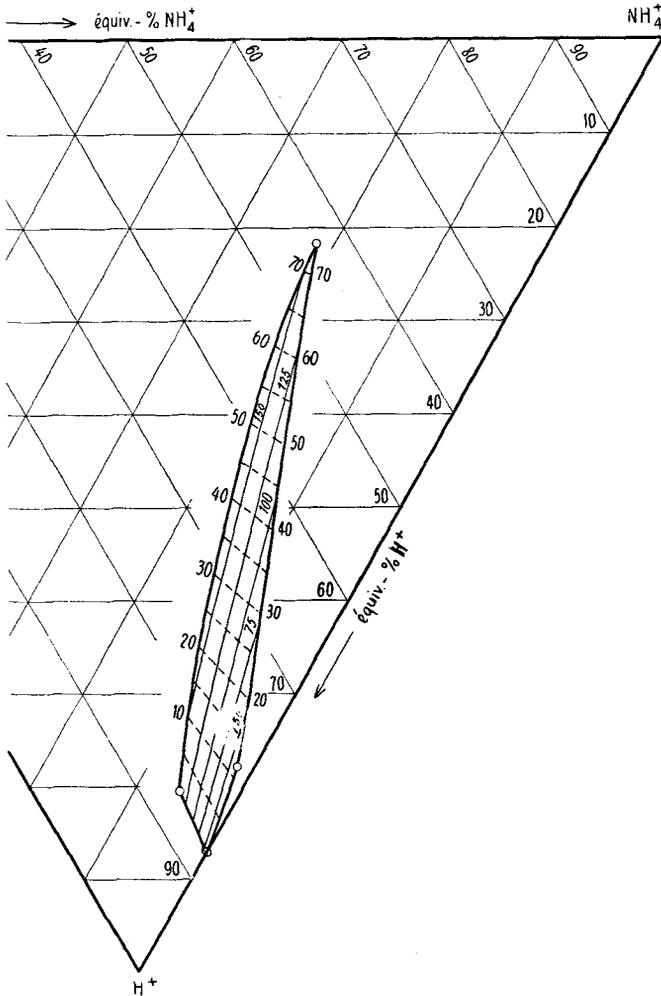


Fig. 1.

Système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$.
Surface de saturation $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à 25° .

On reconnaît dans la figure 1, en trait épais, les lignes à 3 sels qui délimitent la surface $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$. A l'intérieur de cette surface, qui a sensiblement la forme d'un triangle, on a tracé

- a) les «isonitrates» de 0, 5, 10, . . . , 70 équiv.-% NO_3^- (projection du 1er diagramme tridimensionnel);
- b) les «isohydes» de 50, 75, 100, . . . , 175 mol.-g H_2O (projection du 2e diagramme tridimensionnel).

A l'aide de ce diagramme, on peut établir la composition de n'importe quelle solution saturée, à 25°, de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ définie par deux coordonnées de ce système divariant.

Application du diagramme.

1er exemple: Une solution saturée de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ contient

$$\left. \begin{array}{l} 60 \text{ équiv.-\% } \text{H}^+ \\ 30 \text{ équiv.-\% } \text{NH}_4^+ \end{array} \right\} \text{ donc } 10 \text{ équiv.-\% } \text{Ca}^{++}$$

Dans le diagramme, le point figuratif de cette solution tombe sur l'isonitrate 30; on conclut que cette solution doit contenir

$$30 \text{ équiv.-\% } \text{NO}_3^- \text{ (donc } 70 \text{ équiv.-\% } \text{PO}_4^{---}\text{)}$$

Le point P se trouve entre les isohydes de 100 et 125; l'interpolation précise conduit à la valeur de

$$115 \text{ mol.-g } \text{H}_2\text{O}$$

2e exemple: Solution saturée, à 25°, de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$.

Coordonnées définies:

$$\left. \begin{array}{l} 45 \text{ équiv.-\% } \text{NO}_3^- \text{ (donc } 55 \text{ équiv.-\% } \text{PO}_4^{---}\text{)} \\ 150 \text{ mol.-g } \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$$

Point figuratif de la solution: intersection de l'isonitrate 45 et de l'isohyde 150.
Coordonnées établies par interpolation:

$$\left. \begin{array}{l} 46 \text{ équiv.-\% } \text{H}^+ \\ 38 \text{ équiv.-\% } \text{NH}_4^+ \end{array} \right\} \text{ (donc } 16 \text{ équiv.-\% } \text{Ca}^{++}\text{)}$$

RÉSUMÉ.

1° Dans un système quinaire, les solutions simultanément saturées, à une température donnée, de deux phases solides distinctes sont représentées par deux diagrammes tridimensionnels. En projetant des lignes de niveau de ces deux diagrammes sur un même plan, on obtient un diagramme de solubilité qui permet d'établir par interpolation la composition de toute solution saturée de ces deux phases solides, si 2 coordonnées de la solution sont données.

2° Nous avons établi un diagramme de solubilité représentant, dans le système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$, l'ensemble des solutions simultanément saturées, à 25°, de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique.

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