

36. Contribution à l'étude du système quinaire
 $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$.

X. Les solutions simultanément saturées à 25°
de phosphate monocalcique et d'un nitrate

par **R. Flatt, G. Brunisholz et M. Jaunin.**

(14 XII 53)

Nous avons signalé, dans une publication antérieure¹⁾, qu'on peut préparer du phosphate monocalcique à partir de la phosphorite par les opérations suivantes:

1. Dissolution de la phosphorite dans l'acide nitrique et élimination des corps étrangers insolubles par filtration,

2. Cristallisation partielle de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ par refroidissement du filtrat,

3. Précipitation de phosphate monocalcique par neutralisation partielle de la solution-mère par l'ammoniac.

Pour pouvoir calculer le rendement du phosphate monocalcique ainsi préparé, nous avons effectué une étude se rapportant au «solide de saturation» du phosphate monocalcique dans le diagramme de solubilité du système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à la température de 25°¹⁾. Les diagrammes, qui ont été établis à cet effet, permettent de calculer la quantité de phosphate monocalcique qu'on peut obtenir à 25° à partir d'une molécule-gramme de phosphorite P_2O_5 , $m\text{CaO}$ en fonction de la valeur de m de la phosphorite, de la quantité et de la concentration de l'acide nitrique employé, de la quantité de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ éliminé et de la quantité de NH_3 introduite. Toutefois, nous avons dû faire la restriction que la solution finale ne devait être saturée qu'en phosphate monocalcique, ce qui signifie que son point figuratif devait se trouver à l'intérieur du solide de saturation de ce sel.

Il est évident que le rendement en phosphate monocalcique sera particulièrement élevé, si l'on opère avec relativement peu d'eau, c'est-à-dire si la concentration en nitrate de calcium et d'ammonium est élevée dans la solution finale. On aurait donc intérêt à opérer de façon telle que l'addition d'ammoniac conduise à des solutions qui, en fin de neutralisation, atteignent tout juste l'état de saturation pour un des nitrates qui peuvent apparaître comme corps de fond, mais sans provoquer sa cristallisation. Dans ce cas, le point figuratif de la

¹⁾ *Helv.* **34**, 2348 (1951).

solution finale sera situé sur une des surfaces qui séparent le solide de saturation du phosphate monocalcique des solides de saturation des différents nitrates qui peuvent exister comme phases solides dans le système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$.

Le but de notre étude était l'établissement des diagrammes de solubilité représentant, à 25°, des solutions saturées simultanément

1. de phosphate monocalcique (symbole Ca^I) et
2. d'un nitrate simple ou double des cations Ca^{++} et NH_4^+ .

Au début de nos recherches, nous disposions du diagramme de solubilité du système quaternaire



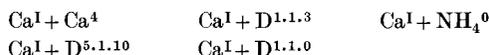
établi par *P. Fritz* pour la température de 25⁰¹).

Dans ce système limite, les sels suivants peuvent apparaître comme phases solides stables:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca^4)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	(symbole $\text{D}^{1.1.3}$)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca^3)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3$	(symbole $\text{D}^{1.1.0}$)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca^2)	NH_4NO_3	(symbole NH_4^0)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (anhydre)	(symbole Ca^0)	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 2\text{HNO}_3$	(«trinitrate»)
$5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	(symbole $\text{D}^{5.1.10}$)		

Les sels Ca^3 , Ca^2 , Ca^0 et le «trinitrate» ne peuvent se former comme phases solides qu'en solution fortement acide (en présence de HNO_3 de haute concentration). Pour le problème qui nous occupe, leurs domaines d'existence, qui sont d'ailleurs très petits, étaient sans intérêt. Nous ne nous sommes donc pas occupés des surfaces à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{Ca}^3$, $\text{Ca}^I + \text{Ca}^2$, $\text{Ca}^I + \text{Ca}^0$, $\text{Ca}^I + \text{trinitrate}$.

Notre travail consistait par conséquent à établir les surfaces à deux sels suivantes:



En outre, il fallait envisager l'apparition éventuelle de nouvelles phases solides jusqu'à présent inconnues. Nous signalons dès maintenant que ce cas ne s'est pas présenté et que, en particulier, il n'existe pas de sels doubles contenant à la fois l'anion NO_3^- et l'anion PO_4^{---} , dans les régions qui ont fait l'objet de nos recherches.

Les coordonnées des diagrammes de solubilité.

La composition d'une solution appartenant à un système quinaire est définie par 4 valeurs numériques. Nous avons montré, dans une publication antérieure²⁾, qu'il est possible de construire et d'utiliser pratiquement des «diagrammes à 4 dimensions».

¹⁾ *P. Fritz* (Lausanne), thèse Berne (1946); *R. Flatt & P. Fritz*, *Helv.* **34**, 231 (1951).

²⁾ *Helv.* **34**, 2348 (1951).

Pour représenter une isotherme d'un système quinaire composé d'un solvant, de 3 cations et de 2 anions, on calcule généralement toutes les valeurs pour 100 équivalents-grammes d'électrolytes dissous et on attribue les 3 coordonnées de l'espace tridimensionnel aux quantités relatives des ions¹). Cette manière de faire conduit au diagramme en forme de prisme à base triangulaire, que nous avons déjà utilisé à plusieurs reprises²).

Dans notre mémoire précédent se rapportant au système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}^3$), nous avons communiqué, sous forme d'un diagramme, la composition des solutions saturées simultanément, à 25°, de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique. Etant donné que pour la saturation en 2 sels la variance n'est que 2, deux des coordonnées caractérisant une solution saturée de $\text{Ca}^I + \text{NH}_4^I$ sont des variables dépendantes. C'est pourquoi il a été possible de remplacer, dans ce cas, le diagramme à 4 dimensions par deux diagrammes tridimensionnels. La fig. 1 du mémoire précité est la projection de ces deux diagrammes sur le triangle de base. Elle montre, en fonction des équiv.-% H^+ (x) et des équiv.-% NH_4^+ (y), les isonitrates (z) et les isohydrés (n) des solutions saturées à 25° de $\text{Ca}^I + \text{NH}_4^I$.

Le problème qui nous occupe ici concerne aussi des solutions saturées, à 25°, de deux phases solides. Pour la représentation des solubilités, nous aurons donc également à établir deux diagrammes tridimensionnels, et il est logique d'utiliser les mêmes coordonnées que précédemment, soit

$$\left. \begin{array}{l} x = \text{équiv.-\% H}^+ \\ y = \text{équiv.-\% NH}_4^+ \end{array} \right\} \text{(donc équiv.-\% Ca}^{++} = 100 - x - y)$$

$$z = \text{équiv.-\% NO}_3^- \quad \text{(donc équiv.-\% PO}_4^{---} = 100 - z)$$

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

variables indépendantes: x et y
variables dépendantes: z et n

Nous maintiendrons pour le diagramme établi avec ces coordonnées l'expression «*diagramme général*».

Mais il y a des cas où il est préférable d'utiliser d'autres coordonnées. Pour la construction du diagramme représentant le «solide de saturation» du phosphate monocalcique dans le système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}^4$), nous avons vu qu'il est avantageux de rapporter toutes les valeurs à 100 équiv.-g NO_3^- de la solution. Les coordonnées de ce «*diagramme spécial I*» sont donc les suivantes:

¹) Helv. **33**, 2040 (1950).

²) Helv. **34**, 2348 (1951); **35**, 336 (1952); **36**, 1971, 1980 (1953).

³) Helv. **36**, 1980 (1953).

⁴) Helv. **34**, 2348 (1951).

$$\left. \begin{aligned} x' &= \text{équiv.}\% \text{ HNO}_3 \\ y' &= \text{équiv.}\% \text{ NH}_4\text{NO}_3 \end{aligned} \right\} \text{(donc équiv.}\% \text{ Ca(NO}_3)_2 = 100 - x' - y')$$

$$z' = \text{mol.}\text{-g H}_2\text{O (pour 100 équiv.}\text{-g NO}_3^- \text{ en solution)}$$

$$n' = \text{équiv.}\text{-g CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O dissous (pour 100 équiv.}\text{-g NO}_3^- \text{ en solution)}$$

L'utilisation de ces coordonnées a considérablement facilité le travail expérimental. En effet, les valeurs x' , y' et z' indiquant la composition du solvant ne varient pas à la suite de la dissolution de phosphate monocalcique.

Pour l'obtention de solutions saturées de phosphate monocalcique et d'un nitrate de Ca^{++} ou de NH_4^+ , nous nous sommes servis de préférence des coordonnées du «diagramme spécial I», ce qui nous a permis d'établir la composition des «charges» d'une manière plus précise qu'on n'aurait pu le faire à l'aide des coordonnées du «diagramme général».

Les résultats de nos essais de solubilité ont été calculés d'abord en coordonnées du diagramme spécial I, puis nous avons fait la transformation en coordonnées du diagramme général à l'aide des formules qui ont été communiquées antérieurement¹⁾.

Préparation des solutions saturées.

Le travail le plus important – et souvent le plus délicat – que nécessite l'établissement d'un diagramme de solubilité est la préparation des «charges», c'est-à-dire des mélanges de substances qui, placés dans le thermostat, doivent donner des solutions saturées accompagnées de quantités appropriées des phases solides désirées.

Lorsque nous avons commencé notre étude, nous ne disposions pas d'indications au sujet de la forme et de l'extension des surfaces de saturation dont nous nous proposons d'établir le diagramme. Les seuls renseignements sur lesquels nous pouvions nous appuyer concernaient

- a) le diagramme de solubilité du système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ établi pour 25°²⁾,
- b) la solubilité du phosphate monocalcique dans des solutions *non* saturées de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ ³⁾,
- c) la composition des solutions saturées simultanément de phosphate monocalcique et de nitrate de calcium tétrahydraté (« Ca^4 ») dans le système quaternaire limite $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 25°, résultant d'une étude exécutée en 1935 par l'un de nous (F.) en collaboration avec MM. G. Bigler et J. Wilhelm.

¹⁾ Helv. **34**, 2364 (1951).

²⁾ Helv. **34**, 231 (1951).

³⁾ Helv. **34**, 2348 (1951).

Nous avons remarqué que, dans ce dernier système quaternaire, la ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{4}}$ suit sensiblement la diagonale $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$ du diagramme carré, ce qui signifie qu'on peut préparer des solutions saturées ou presque saturées en phosphate monocalcique en introduisant dans l'acide phosphorique aqueux du nitrate de calcium tétrahydraté en quantité suffisante pour atteindre la saturation en Ca^{4} .

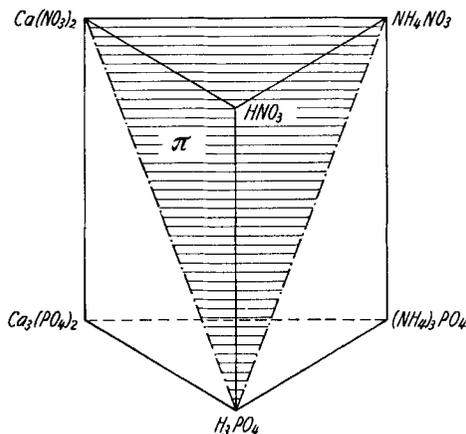


Fig. 1.

A cette diagonale du diagramme carré du système quaternaire limite (face verticale gauche du prisme de la fig. 1) correspond, dans le diagramme prismatique de notre système quinaire (« diagramme général »), le plan qui passe par les sommets $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 et H_3PO_4 (plan π dans la fig. 1). Nous avons supposé que les surfaces de contact du solide de saturation du phosphate monocalcique avec les solides de saturation des divers nitrates simples et doubles devaient se trouver au voisinage du plan π . Par contre, nous n'avions aucun indice au sujet des cotes d'eau des solutions au voisinage du plan π .

Dans une première série d'essais, nous avons traité le sel $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ (« $\text{D}^{5.1.10}$ ») par l'acide phosphorique de différentes concentrations. Ces sondages ont effectivement donné des résultats fort utiles. Les phases solides observées dans 4 essais étaient les suivantes:

- 1er essai avec H_3PO_4 à 14,0%: Ca^{4} seul
- 2e essai avec H_3PO_4 à 26,2%: Ca^{4} + peu de Ca^{I}
- 3e essai avec H_3PO_4 à 37,0%: Ca^{4} + $\text{D}^{5.1.10}$ + peu de Ca^{I}
- 4e essai avec H_3PO_4 à 46,5%: Ca^{4} + $\text{D}^{5.1.10}$ + Ca^{I} (en proportion notable)

Les deux derniers essais nous ont donc procuré deux points sur l'importante ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{4}} + \text{D}^{5.1.10} + \text{Ca}^{\text{I}}$.

Nous avons alors préparé de nouvelles charges avec de l'acide phosphorique aqueux et des mélanges de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et NH_4NO_3 contenant plus de NH_4NO_3 que le sel $\text{D}^{5.1.10}$. Dans ces cas, le corps de fond n'était constitué que de sel $\text{D}^{5.1.10}$, facile à identifier au microscope par la forme typique de ses cristaux (bipyramides hexagonales).

En composant des charges avec des mélanges des deux nitrates dans lesquels le rapport $\text{NH}_4^+ : \text{Ca}^{++}$ était encore augmenté, nous avons obtenu des solutions qui étaient saturées des sels $\text{D}^{1.1.3}$ ou $\text{D}^{1.1.0}$ ou NH_4NO_3 .

Les expériences exécutées avec des charges appartenant au plan π dans lesquelles la teneur en NH_4^+ était relativement élevée, nous ont toujours donné des corps de fond exempts de phosphate monocalcique. Nous avons conclu que, dans ces régions, le solide de saturation du phosphate monocalcique n'atteint pas le plan π .

Cependant, il n'était pas douteux que ce solide de saturation devait arriver presque au niveau de ce plan. Pour obtenir des solutions simultanément saturées de Ca^{I} et d'un nitrate, il suffisait donc d'ajouter une faible quantité de phosphate monocalcique aux charges composées de H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 et d'eau.

Une fois que quelques points de repère étaient connus sur les surfaces à 2 sels, il était relativement facile de calculer et de composer de nouvelles charges qui nous fournissaient directement des solutions saturées de deux phases solides, soit de Ca^{I} et d'un nitrate simple ou double.

Par cette voie (addition de Ca^{I} en excès à des mélanges judicieusement choisis de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) nous avons établi de nombreux points figuratifs situés sur les diverses surfaces à 2 sels.

Pour l'étude systématique de ces surfaces, nous nous sommes encore servis d'une méthode d'interpolation qui nous a procuré les coordonnées de solutions saturées de Ca^{I} et d'un nitrate. Ce procédé d'interpolation, qui utilise le diagramme de solubilité du système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}^1$) et le diagramme à 4 dimensions du solide de saturation du phosphate monocalcique²) fera l'objet d'une publication ultérieure³).

Remarques. 1. Lorsqu'on traite le phosphate monocalcique par de l'eau, il y a hydrolyse; il se forme un précipité de phosphate bicalcique et il apparaît de l'acide phosphorique libre dans la solution. Il en est de même quand on introduit ce sel dans des solutions neutres de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$. Il n'était pas dans nos intentions d'étudier le domaine de saturation du CaHPO_4 . C'est pourquoi toutes nos charges contenaient dès le début une quantité d'acide libre suffisante pour empêcher la précipitation de CaHPO_4 .

2. L'étude du système limite $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}^1$) a montré que les divers nitrates de Ca^{++} et de NH_4^+ donnent facilement des solutions sursaturées qui se maintiennent à l'état métastable pendant très longtemps. Pour être sûrs d'atteindre l'état de saturation stable, nous avons ajouté aux différentes charges, comme germes de cristallisation, de petites quantités de tous les sels qui pouvaient éventuellement apparaître comme phases solides dans l'essai en question.

Identification des phases solides.

Les sels qui, dans notre étude, apparaissaient dans les corps de fond, présentent des formes de cristallisation très caractéristiques. Dans la plupart des cas, nous avons pu les reconnaître, sans difficulté, par un examen au microscope polarisant.

¹) Helv. **34**, 231 (1951).

²) Helv. **34**, 2348 (1951).

³) Helv. **37**, 299 (1954).

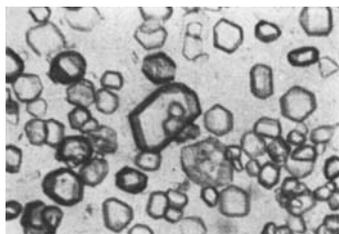


Fig. 2a.
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{\text{I}}$.



Fig. 2c.
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{D}^{1-1-0}$
 (cristaux isométriques).
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{D}^{1-1-3}$
 (cristaux rectangulaires).



Fig. 2c.
 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{\text{I}}$ (plaques claires).
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{D}^{1-1-0}$
 (petits cristaux + 1 cube).
 $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NH}_4^{\circ}$ (aiguilles).

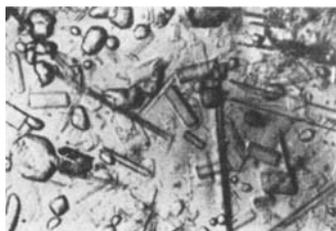


Fig. 2g.
 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{\text{I}}$ (plaques).
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{D}^{1-1-3}$
 (rectangles).
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{D}^{1-1-0}$
 (cristaux isométriques).
 $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NH}_4^{\circ}$ (longues aiguilles).



Fig. 2b.
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{D}^{1-1-0}$.

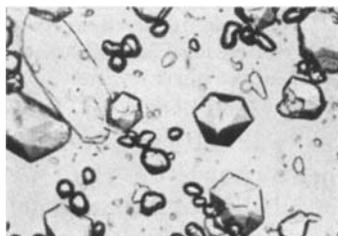


Fig. 2d.
 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{\text{I}}$ (plaques).
 $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{D}^{5-1-10}$
 (bipyramides).
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{D}^{1-1-0}$
 (petits cristaux isométriques).

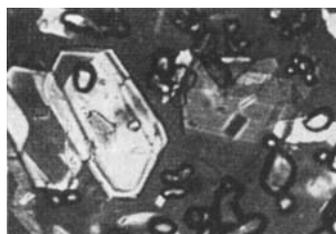


Fig. 2f.
 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{\text{I}}$ (plaques claires).
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{D}^{1-1-3}$
 (gros bloc strié).
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{D}^{1-1-0}$
 (petits cristaux).



Fig. 2h.
 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{\text{I}}$ (plaques claires).
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{D}^{1-1-3}$
 (rectangles striés).
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{D}^{1-1-0}$
 (cristaux isométriques).
 $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NH}_4^{\circ}$ (gros blocs).

Fig. 2.

Les microphotographies précédentes montrent les cristaux des sels Ca^{I} , Ca^{A} , $\text{D}^{5.1.10}$, $\text{D}^{1.1.3}$, $\text{D}^{1.1.0}$ et NH_4^0 que nous avons obtenus dans des solutions saturées de 1, 2, 3 ou 4 phases solides.

Les conclusions de l'examen microscopique n'étaient pas toujours aussi nettes que dans les exemples qui sont reproduits dans les photographies ci-dessus. Dans ces cas, nous avons analysé le corps de fond qui retenait toujours une certaine quantité de solution-mère, puis nous avons établi à l'aide de la méthode des restes le point figuratif du corps de fond seul (sans solution-mère). Suivant la position de ce point figuratif, on pouvait reconnaître si la solution était saturée de un, deux, trois ou quatre sels de notre système, c'est-à-dire si le point figuratif de la solution était situé à l'intérieur d'un solide de saturation, sur la surface commune de deux solides de saturation, sur une ligne à 3 sels ou s'il était un point invariant de l'isotherme de 25°.

Résultats.

Les résultats de notre étude sont réunis dans les tableaux I, II, III et IV. La composition des solutions saturées est indiquée en coordonnées du diagramme général (donc pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous, voir p. 284). (On trouve dans la thèse de M. *Jaunin* la composition des solutions en coordonnées du diagramme spécial I et en g pour 100 g de solution).

Les valeurs des essais 1–27, 39–76 concernent des solutions saturées en Ca^{I} et en un ou plusieurs nitrates. En outre, nous communiquons la composition de solutions non saturées en Ca^{I} , mais saturées de 3 nitrates (essais N^{os} 28–36), de 2 nitrates (essais N^{os} 77–88) ou d'un seul nitrate (essais N^{os} 89–101).

Les diagrammes.

A. *Le diagramme général.* Comme il a été indiqué à la p. 284, les surfaces à 2 sels, qui font l'objet de notre étude, sont représentées par deux diagrammes tridimensionnels, le premier indiquant en fonction de x (équiv.-% H^+) et de y (équiv.-% NH_4^+) la teneur en équiv.-% NO_3^- (z), le deuxième, également en fonction de x et y , la cote d'eau (n).

Les coupes horizontales à travers les deux diagrammes fournissent des « *isonitrates* » (1er diagramme) et des « *isohydres* » (2e diagramme). Pour obtenir un seul diagramme plan, on peut projeter les isonitrates et les isohydres sur le même triangle de base.

Tableau I.

Points invariants (points à 4 sels).

N ^o	équ.-% Ca^{++}	équ.-% NH_4^+	équ.-% H^+	équ.-% NO_3^-	équ.-% PO_4^{---}	mol.-g H_2O	phases solides
1	31,30	26,70	42,00	57,94	42,06	71,09	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3} + \text{D}^{1.1.0}$
2	33,01	38,90	28,09	70,78	29,22	68,90	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.3} + \text{D}^{1.1.0} + \text{NH}_4^0$

Tableau II.

Lignes à 3 sels.

N ^o	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	éq.-% H ⁺	éq.-% NO ₃ ⁻	éq.-% PO ₄ ⁻⁻⁻	mol.-g H ₂ O	phases solides
I. Solutions saturées en Ca ^I							
a) Ligne à 3 sels Ca ^I + Ca ⁴ + D ^{5.1.10}							
3	67,64	13,38	18,98	79,88	20,12	189,8	} Ca ^I + Ca ⁴ + D ^{5.1.10}
4	56,80	8,60	34,60	65,50	34,50	173,2	
5	50,35	5,92	43,73	56,21	43,79	150,3	
6	49,80	5,30	44,90	56,60	43,40	154,2	
7	48,70	4,90	46,40	56,20	43,80	153,4	
8	46,39	4,10	49,51	52,78	47,22	146,5	
9	43,00	2,50	54,50	47,84	52,16	139,5	
b) Ligne à 3 sels Ca ^I + D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}							
10	66,56	24,25	9,19	90,02	9,98	170,4	} Ca ^I + D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}
11	66,20	23,85	9,95	89,14	10,86	165,8	
12	52,59	23,11	24,30	75,30	24,70	128,6	
13	49,81	23,21	26,98	72,31	27,68	128,1	
14	37,01	23,61	39,38	60,65	39,35	94,7	
15	33,72	25,12	41,16	58,75	41,25	81,7	
c) Ligne à 3 sels Ca ^I + D ^{5.1.10} + D ^{1.1.0}							
16	25,90	22,10	52,00	48,11	51,89	59,8	} Ca ^I + D ^{5.1.10} + D ^{1.1.0}
17	19,77	17,54	62,69	39,28	60,72	54,2	
d) Ligne à 3 sels Ca ^I + D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0}							
18	31,56	32,37	36,07	63,22	36,78	68,3	} Ca ^I + D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0}
e) Ligne à 3 sels Ca ^I + D ^{1.1.3} + NH ₄ ⁰							
19	35,78	41,05	23,17	75,47	24,53	80,3	} Ca ^I + D ^{1.1.3} + NH ₄ ⁰
f) Ligne à 3 sels Ca ^I + D ^{1.1.0} + NH ₄ ⁰							
20	30,94	37,98	31,08	68,17	31,83	65,1	} Ca ^I + D ^{1.1.0} + NH ₄ ⁰
21	28,52	36,91	35,29	63,22	36,78	57,4	
22	21,30	32,87	45,83	52,50	47,50	46,9	
g) Ligne à 2 sels Ca ^I + Ca ⁴ du système limite Ca ⁺⁺ —H ⁺ —NO ₃ ⁻ —PO ₄ ⁻⁻⁻ —H ₂ O ¹⁾							
23	76,9	—	23,1	76,3	23,7	258	} Ca ^I + Ca ⁴
24	58,1	—	41,9	59,1	40,9	188	
25	52,6	—	47,4	54,3	45,7	183	
26	43,1	—	56,9	45,4	54,6	152	
27	41,0	—	59,0	44,5	55,5	144	
II. Solutions non saturées en Ca ^I							
h) Ligne à 3 sels D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0}							
28	34,69	35,70	29,61	90,89	9,11	116,5	} D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0}
29	33,91	35,68	30,42	90,68	9,32	106,9	
30	33,53	37,95	28,52	83,68	16,32	87,6	
31	33,70	33,77	32,53	82,89	17,11	95,7	
32	33,33	39,03	27,63	82,06	17,94	83,5	
33	32,54	29,42	38,04	68,15	31,85	81,1	
i) Ligne à 3 sels D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0} + NH ₄ ⁰							
34	33,64	39,73	26,63	73,32	26,68	72,6	} D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0} + NH ₄ ⁰
35	32,82	40,15	27,03	73,52	26,48	71,8	
36	33,44	40,10	26,46	73,93	26,07	70,1	

1) G. Fell, thèse Lausanne (1951).

Tableau III.
Surfaces à 2 sels.

N ^o	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	éq.-% H ⁺	éq.-% NO ₃ ⁻	éq.-% PO ₄ ⁻⁻⁻	mol.-g H ₂ O	phases solides
I. Solutions saturées de Ca ^I							
a) Surface à 2 sels Ca ^I +Ca ⁴							
39	75,20	6,17	18,63	79,72	20,28	234,5	} Ca ^I +Ca ⁴
40	65,70	7,50	26,80	72,50	27,50	205,7	
41	62,42	8,08	29,40	70,35	29,65	186,8	
42	61,68	8,42	29,90	70,80	29,20	185,7	
43	58,22	5,49	36,29	63,93	36,03	179,0	
44	52,69	3,66	43,56	56,79	43,21	170,3	
b) Surface à 2 sels Ca ^I +D ^{5.1.10}							
45	70,82	20,79	8,39	90,79	9,21	182,6	} Ca ^I +D ^{5.1.10}
46	56,96	18,41	24,63	74,81	25,19	152,6	
47	45,32	13,12	41,56	58,67	41,33	132,7	
48	48,07	7,22	44,71	55,71	44,29	148,5	
49	37,51	12,67	49,82	50,89	49,11	116,3	
50	38,97	10,97	50,06	50,75	49,25	120,8	
51	33,42	14,26	52,32	49,47	50,53	94,4	
52	37,18	8,41	54,41	47,85	52,15	122,8	
53	32,49	13,07	54,44	46,69	53,04	102,2	
54	33,54	11,33	55,13	45,80	54,20	108,5	
55	38,04	4,41	57,55	45,20	54,80	129,4	
56	36,75	4,77	58,48	43,51	56,49	126,4	
57	25,00	15,40	59,60	41,90	58,10	74,8	
58	26,87	13,44	59,69	41,96	58,04	87,2	
59	30,17	8,48	61,35	40,86	59,14	104,8	
60	31,31	4,46	64,23	38,39	61,61	111,2	
61	25,99	8,45	65,56	36,73	63,27	91,0	
62	27,76	4,23	68,01	34,85	65,15	107,7	
c) Surface à 2 sels Ca ^I +D ^{1.1.3}							
63	53,80	33,20	13,00	86,06	13,94	143,2	} Ca ^I +D ^{1.1.3}
64	50,28	34,90	14,82	84,05	15,95	138,1	
65	40,79	29,32	29,89	68,88	31,12	105,9	
d) Surface à 2 sels Ca ^I +NH ₄ ⁰							
66	33,80	56,90	9,30	88,60	11,40	147,6	} Ca ^I +NH ₄ ⁰
67	33,20	57,20	9,60	88,40	11,60	147,3	
68	32,00	57,55	10,45	87,10	12,90	143,2	
69	26,60	58,50	14,80	82,10	17,90	148,1	
70	32,80	50,00	17,20	80,60	19,40	129,1	
71	21,80	59,60	18,60	77,40	22,60	155,4	
72	23,05	57,63	19,32	76,56	23,44	144,8	
73	30,16	43,88	25,96	71,74	28,26	104,6	
74	21,90	49,80	28,30	66,90	33,10	125,5	
75	24,28	39,49	36,23	60,80	39,20	87,34	
76	18,90	36,05	45,05	53,38	46,62	77,87	

Tableau III (suite).

N°	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	éq.-% H ⁺	éq.-% NO ₃ ⁻	éq.-% PO ₄ ⁻⁻⁻	mol.-g H ₂ O	phases solides
II. Solutions non saturées en Ca ^I							
e) Surface à 2 sels Ca ⁴ + D ^{5.1.10}							
77	71,40	14,40	14,20	93,10	6,90	206,0	} Ca ^I + D ^{5.1.10}
78	70,30	15,40	14,30	25,80	14,20	189,7	
79	63,60	12,20	24,20	75,90	24,10	174,0	
f) Surface à 2 sels D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}							
80	58,16	27,43	15,01	94,70	5,30	169,9	} D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}
81	67,61	24,36	8,03	92,30	7,70	172,5	
82	34,89	34,94	30,22	91,28	8,72	112,3	
83	38,17	31,38	30,45	87,83	12,17	118,6	
84	35,85	30,06	34,08	78,69	21,31	102,6	
85	39,60	24,63	35,77	66,42	33,58	103,7	
g) Surface à 2 sels D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0}							
86	33,03	37,20	29,77	75,17	24,83	73,4	} D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0}
87	32,64	36,58	30,78	74,35	25,65	76,7	
88	32,25	34,59	33,16	72,60	27,40	75,0	

Tableau IV.

Solutions saturées d'un seul sel.

N°	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	éq.-% H ⁺	éq.-% NO ₃ ⁻	éq.-% PO ₄ ⁻⁻⁻	mol.-g H ₂ O	phases solides
a) Saturation en Ca ⁴							
89	65,50	10,80	23,70	88,26	11,74	209,0	} Ca ⁴
90	75,80	8,90	15,30	84,30	15,70	257,5	
b) Saturation en D ^{5.1.10}							
91	72,60	22,70	4,70	95,20	4,80	188,2	} D ^{5.1.10}
92	66,87	20,07	13,06	86,73	13,27	179,5	
93	56,80	18,73	24,47	75,50	24,50	156,2	
c) Saturation en D ^{1.1.3}							
94	61,97	25,55	12,48	92,01	7,99	181,5	} D ^{1.1.3}
95	33,20	39,41	27,39	75,13	24,87	72,2	
d) Saturation en D ^{1.1.0}							
96	28,85	34,35	36,80	87,50	12,50	98,59	D ^{1.1.0}
e) Saturation en NH ₄ ⁰							
97	52,41	38,54	9,14	90,75	9,25	138,8	} NH ₄ ⁰
98	47,01	37,61	15,38	84,54	15,46	123,4	
99	40,95	28,37	30,68	69,15	30,85	107,4	
100	22,43	33,94	43,63	56,01	43,99	46,3	
101	18,48	32,02	49,50	49,90	50,10	36,7	

La fig. 3 montre:
 en traits continus épais: les projections des lignes à 3 sels,
 en traits continus fins: les projections des isohydrés de 50, 60, 80...
 240 mol.-g H₂O,
 en traits pointillés: les projections des isonitrates de 35, 40... 90 équiv.-
 % NO₃⁻.

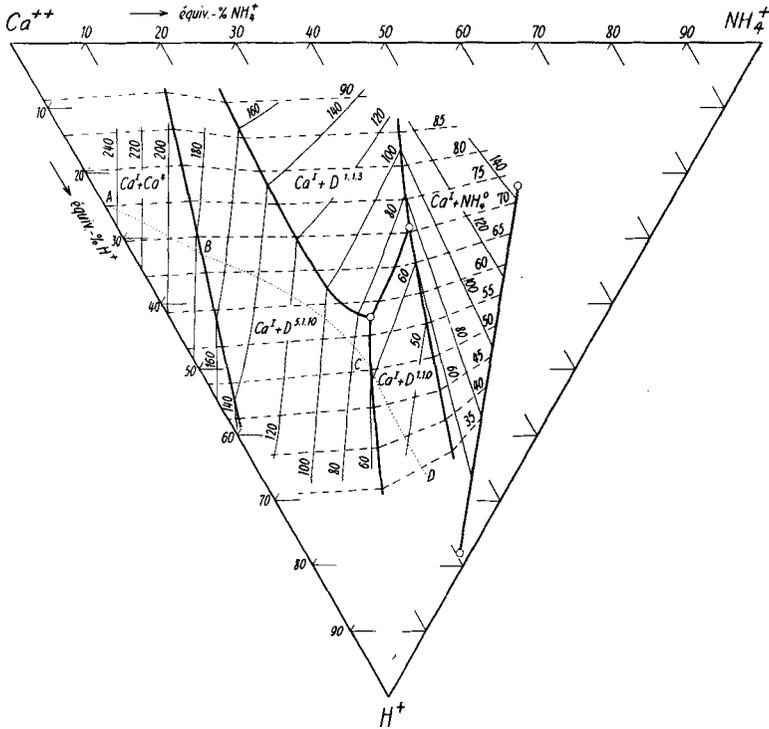


Fig. 3.

Système Ca⁺⁺—NH₄⁺—H⁺—NO₃⁻—PO₄³⁻—H₂O à 25°. Solutions saturées de phosphate monocalcique et d'un nitrate (coordonnées du «diagramme général»).

Dans le diagramme triangulaire, on distingue les domaines appartenant aux différentes surfaces à 2 sels, soit:

- | | | |
|--|---|---|
| surface Ca ^I +Ca ⁴ | surface Ca ^I +D ^{1.1.3} | surface Ca ^I +NH ₄ ⁰ |
| surface Ca ^I +D ^{5.1.10} | surface Ca ^I +D ^{1.1.0} | |

Certaines régions sont laissées en blanc:

a) La région le long du côté Ca⁺⁺—NH₄⁺ du triangle.

Dans les solutions ne contenant que très peu de H⁺, il apparaît, comme phase solide, le phosphate bicalcique (symbole Ca^{II}). Les 4 surfaces à 2 sels qui se dirigent, dans la fig. 3, vers le côté Ca⁺⁺—NH₄⁺ du diagramme se terminent dans les 4 lignes à 3 sels suivantes:

- | | |
|--|---|
| lignes à 3 sels Ca ^I +Ca ^{II} +Ca ⁴ | lignes à 3 sels Ca ^I +Ca ^{II} +D ^{1.1.3} |
| lignes à 3 sels Ca ^I +Ca ^{II} +D ^{5.1.10} | lignes à 3 sels Ca ^I +Ca ^{II} +NH ₄ ⁰ |

Lorsque les solutions peu acides contiennent le cation NH_4^+ en fortes proportions, il se forme, à la place de Ca^{II} , le sel double $\text{Ca}_9(\text{NH}_4)_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18}, 10\text{H}_2\text{O}$ («sel double D^{I} »).

La position exacte de ces diverses lignes à 3 sels n'a pas été établie.

b) La région au voisinage du sommet NH_4^+ du triangle.

Les solutions qui sont saturées en NH_4NO_3 et qui ne renferment que peu de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et suffisamment d'acide nitrique pour empêcher la formation du sel double D^{I} donnent par addition de phosphate monocalcique un corps de fond constitué par du phosphate monoammonique (symbole NH_4^{I}). Par suite de l'élimination de NH_4^+ , la solution devient non saturée en NH_4NO_3 . Il existe, par conséquent, une ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$ qui délimite, dans la fig. 3, la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$. Cette ligne a fait l'objet d'une étude antérieure¹⁾.

Le long de la ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$, la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$ rencontre la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ dont traite notre publication précédente²⁾.

c) La région au voisinage du sommet H^+ du triangle.

Nous n'avons pas étudié la solubilité du Ca^{I} dans des solutions contenant HNO_3 en fort excès par rapport aux sels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et NH_4NO_3 . C'est pourquoi nous ne pouvons pas indiquer les lignes à 3 sels qui délimitent les 3 surfaces $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{5.1.10}$, $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.0}$ et $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$ dans un milieu très fortement acide.

La fig. 3 montre que, dans les surfaces à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^4$, $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{5.1.10}$ et $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.3}$, les isonitrates sont sensiblement parallèles au côté $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+$ du triangle. Par contre, on constate qu'elles se redressent de plus en plus dans les surfaces $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.0}$ et $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$ au fur et à mesure que l'acidité du milieu augmente.

Le plan π (voir fig. 1) coupe les surfaces $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^4$, $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{5.1.10}$ et $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.0}$. La ligne pointillée ABCD de la fig. 3 est la projection des courbes d'intersection de ces surfaces avec le plan π .

Toutes les solutions saturées de Ca^{I} et d'un nitrate qui, dans la fig. 3, sont situées à gauche de la ligne ABCD, ont leur point figuratif *au-dessus* du plan π du diagramme prismatique représenté par la fig. 1. Les solutions appartenant au domaine $\text{Ca}^{++} - \text{A} - \text{B} - \text{C} - \text{D} - \text{NH}_4^+$ de la fig. 3 se trouvent, dans le diagramme prismatique (fig. 1), légèrement *au-dessous* du plan π .

Les solides de saturation des divers nitrates se trouvent *au-dessus* de diverses surfaces à 2 sels que nous avons établies; le solide de saturation du phosphate monocalcique est *au-dessous* de ces surfaces.

Les isohydres de la fig. 3 peuvent être comparées aux lignes de niveau d'une carte topographique représentant des sommets, des pentes et des vallées.

¹⁾ Helv. **35**, 336 (1952).

²⁾ Helv. **36**, 1980 (1953).

La surface $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^4$ présente une forte inclinaison en direction vers l'intérieur du diagramme. Elle s'arrête le long de la ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10}$ pour céder la place à la surface $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{5.1.10}$ qui est un peu moins inclinée que la surface $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^4$.

Les surfaces $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.3}$ et $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.0}$ descendent avec une pente assez faible en direction de l'arête $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+$. Elles rencontrent la surface $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$ qui s'abaisse du point à 4 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$ avec une pente de plus en plus accentuée jusqu'aux lignes à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$ et $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.0} + \text{NH}_4^0$. Ces deux lignes marquent le fond d'une vallée descendant en direction du « côté acide » du diagramme.

B. *Le diagramme spécial I.* Au lieu d'indiquer la composition des solutions saturées par 100 équiv.-g d'électrolytes dissous comme nous l'avons fait pour la construction du « diagramme général », on peut rapporter les quantités relatives des constituants à 100 équiv.-g NO_3^- contenus dans les diverses solutions saturées de deux phases solides (voir p. 284).

Pour la construction de la fig. 4 (diagramme spécial I), nous avons considéré les valeurs

$$x' = \text{équiv.-% HNO}_3 \text{ et } y' = \text{équiv.-% NH}_4\text{NO}_3$$

comme variables indépendantes. Le triangle de base est, par conséquent, délimité par les points figuratifs de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 et HNO_3 . Les deux diagrammes tridimensionnels qui donnent, le premier, la quantité d'eau (z'), le deuxième, la quantité de phosphate monocalcique (n') des diverses solutions saturées de deux phases solides, ont été projetés sur ce triangle de base. Les projections des lignes de niveau du premier diagramme sont les *isohydres* et celles des lignes de niveau du deuxième diagramme les « *isophosphates* ».

On reconnaît dans la fig. 4:

en traits continus épais: les projections des lignes à 3 sels,

en traits continus fins: les projections des isohydres de 80, 100, 120, ... 320 mol.-g H_2O ,

en traits pointillés: les projections des isophosphates de 20, 30, ... 190 équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, H_2O .

Pour les raisons que nous avons déjà évoquées, il y a de nouveau quelques régions qui sont laissées en blanc.

Il est intéressant de constater que, dans la représentation sous forme de « diagramme spécial I », la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{5.1.10}$ est très étendue et couvre plus de la moitié du triangle. Dans cette surface, les isohydres sont sensiblement parallèles au côté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$ du diagramme. Les surfaces $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.3}$ et $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.0}$ sont peu inclinées; elles aboutissent aux lignes à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$ et $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.0} + \text{NH}_4^0$ qui constituent ici également le fond de la « vallée ».

A droite de ces deux lignes, la surface $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$ monte d'abord très raide, puis elle s'aplatit et atteint la ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$, qui se trouve, dans ce diagramme, très près du sommet NH_4NO_3 du triangle.

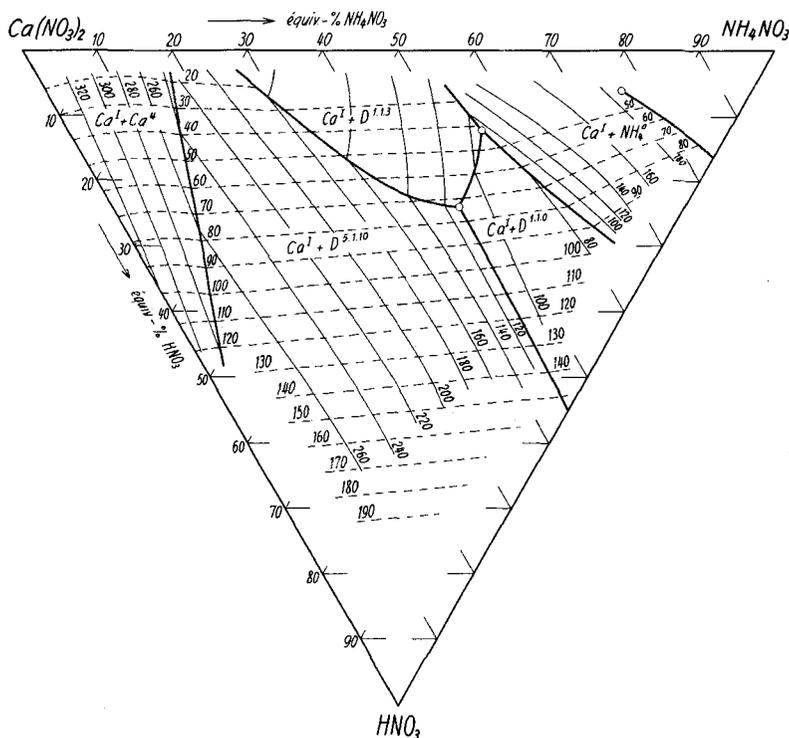


Fig. 4.

Système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ à 25° . Solutions saturées de phosphate monocalcique et d'un nitrate (coordonnées du «diagramme spécial I»).

Dans toutes les surfaces à 2 sels, à l'exception de la surface $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$ les isophosphates sont sensiblement parallèles à l'arête $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3$. Cette allure est le résultat de la compensation de deux actions opposées dont l'une est favorable et l'autre défavorable à la dissolution du phosphate monocalcique.

Lorsqu'on remplace, dans une solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ saturée de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{D}^{5.1.10}$, une partie du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ par du NH_4NO_3 , on doit s'attendre à une *augmentation* de la solubilité du phosphate monocalcique (à cause de la diminution de la concentration du cation Ca^{++}). Mais la saturation en $\text{D}^{5.1.10}$ ne se maintient qu'à condition d'abaisser, simultanément à cette substitution du Ca^{++} par NH_4^+ , la cote d'eau; ceci a pour conséquence une *diminution* de la solubilité du Ca^{I} .

Dans la fig. 4 on remarque, par exemple, que les solutions saturées de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{5.1.10}$ qui renferment la moitié du NO_3^- à l'état de HNO_3 libre (donc $x' = 50$ équiv.-% HNO_3), contiennent entre 130 et 140 équiv.-g Ca^{I} quelque soit le rapport $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{NH}_4\text{NO}_3$ dans le mélange des 3 nitrates constituant, avec l'eau, le solvant, et ceci malgré le fait que la cote d'eau peut varier d'env. 110 à env. 280 mol.-g H_2O .

Il existe des solutions simultanément saturées de Ca^{I} et d'un nitrate qui ne peuvent pas être représentées dans le diagramme spécial I. Ce sont les solutions dans lesquelles la teneur en ion phosphate dépasse la quantité de PO_4^{---} nécessaire à la formation de phosphate monocalcique (nombre d'équiv.-g PO_4^{---} supérieur à 3 fois le nombre d'équiv.-g Ca^{++}).

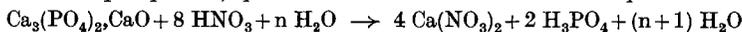
Pour représenter ces solutions, on peut construire un « *diagramme spécial II* », dans lequel on indique la solubilité du phosphate monocalcique dans des solutions aqueuses contenant des ions NH_4^+ , H^+ , NO_3^- et PO_4^{---} . La base de ce diagramme sera un carré dont les 4 sommets sont les points figuratifs de NH_4NO_3 , HNO_3 , H_3PO_4 et $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Nous nous occuperons de ce diagramme spécial II dans quelques publications ultérieures.

Emploi des diagrammes.

A l'aide des diagrammes décrits ci-dessus, on peut résoudre de nombreux problèmes se rapportant à la préparation des divers sels qu'on rencontre dans le système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$. L'exemple suivant illustre la manière de procéder.

Problème. On dispose d'un phosphate de calcium de la formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaO (formule approchée de la phosphorite) qu'on doit dissoudre dans l'acide nitrique selon l'équation



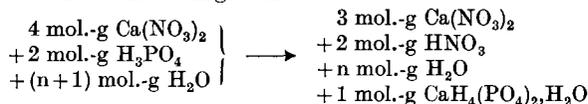
Après séparation des matières étrangères insolubles par filtration, on envisage la neutralisation partielle de la solution par 1,6 NH_3 pour provoquer la cristallisation de phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$.

Afin d'obtenir un rendement aussi élevé que possible en Ca^{I} cristallisé, il faut opérer avec une solution relativement concentrée. Toutefois, la solution doit contenir suffisamment d'eau pour empêcher la cristallisation d'un nitrate (Ca^{IV} ou $\text{D}^{5.1.10}$ ou $\text{D}^{1.1.3}$). Il est évident que les conditions seront les meilleures lorsque la solution finale est non seulement saturée en Ca^{I} , mais aussi en un nitrate. Cependant le corps de fond ne doit contenir que du Ca^{I} .

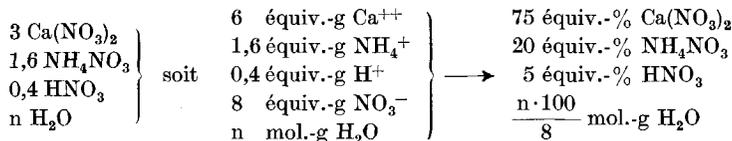
Il s'agit de calculer la concentration de l'acide nitrique à employer pour la dissolution de la phosphorite afin que la solution finale réponde, à 25°, à ces exigences.

On peut résoudre ce problème à l'aide du « diagramme général » (fig. 3), mais la construction est assez compliquée et exige des rabattements. Le « diagramme spécial I » (fig. 4), par contre, permet d'obtenir le résultat désiré d'une manière très simple.

Pour pouvoir utiliser ce diagramme spécial I, il faut exprimer la composition de la solution d'attaque en unités de ce diagramme :



Après addition de 1,6 mol.-g NH_3 , la composition sera :



1 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ (en partie précipité, en partie dans la solution finale)

On marque, dans la fig. 4, le point figuratif de la solution finale ($x = 5$ équiv.-% HNO_3 ; $y = 20$ équiv.-% NH_4NO_3), puis on établit, par interpolation entre les isohydrés, la coordonnée d'eau de la solution, qui, avec ces valeurs de x et y , est simultanément saturée de phosphate monocalcique et d'un nitrate. On trouvera ainsi (dans la surface $\text{Ca}^1 + \text{D}^{5.1.10}$):

$$z = \frac{n \cdot 100}{8} = 215 \text{ mol.-g H}_2\text{O}$$

La valeur de n devient :

$$n = \frac{8 \cdot z}{100} = \frac{8 \cdot 215}{100} = 17,2 \text{ mol.-g H}_2\text{O}$$

On conclut donc que, pour l'attaque de la phosphorite, on doit employer un mélange de

$$\begin{array}{r} 8 \text{ mol.-g HNO}_3 = 496 \text{ g HNO}_3 \\ + 17,2 \text{ mol.-g H}_2\text{O} = 310 \text{ g H}_2\text{O} \\ \hline 806 \text{ g} \end{array}$$

ce qui correspond à

$$806 \text{ g HNO}_3 \text{ à } 61,5\% \text{ pour } 1 \text{ mol.-g de phosphorite } [366 \text{ g Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaO}]$$

Le rendement du phosphate monocalcique cristallisé s'établit de la manière suivante :

Par interpolation entre les isophosphates (fig. 4), on trouve que la « cote » de la solution finale ($x = 5$; $y = 20$) est

$$20 \text{ équiv.-g CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} \text{ (pour } 100 \text{ équiv.-g NO}_3^-)$$

Pour 8 équiv.-g NO_3^- , la solution finale renferme

$$\frac{20 \cdot 8}{100} = 1,60 \text{ équiv.-g CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} = 0,267 \text{ mol.-g P}_2\text{O}_5$$

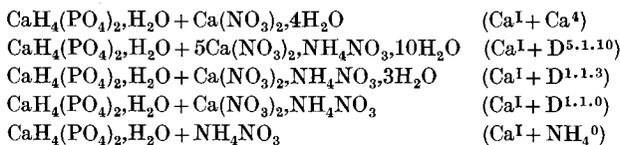
La quantité de P_2O_5 obtenue sous forme de phosphate monocalcique cristallisé sera, par conséquent :

$$1 - 0,267 = 0,733 \text{ mol.-g P}_2\text{O}_5$$

Ce procédé fournirait donc le phosphate monocalcique cristallisé avec un rendement de **73,3%**.

RÉSUMÉ.

1. Dans le système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$, on peut obtenir des solutions qui sont simultanément saturées de phosphate monocalcique et d'un nitrate simple et double des ions Ca^{++} et NH_4^+ . Nous avons déterminé la composition de solutions saturées à 25° de deux phases solides, soit de :



2. Nous avons établi un diagramme de solubilité pour les surfaces de contact du solide de saturation du phosphate monocalcique avec les solides de saturation des divers nitrates mentionnés sous 1., la composition des solutions étant exprimée en équiv.-g pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous (« diagramme général »).

3. Pour certaines applications, il est avantageux d'exprimer la composition des solutions saturées en équiv.-g pour 100 équiv.-g de nitrates dissous. Nous avons construit pour les solutions saturées de phosphates monocalcique et d'un nitrate un diagramme dans lequel les équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, H_2O dissous et les mol.-g H_2O sont indiqués en fonction des équiv.-% HNO_3 et des équiv.-% NH_4NO_3 (« diagramme spécial I »).

4. Nous indiquons, à l'aide d'un exemple, la manière d'utiliser les diagrammes pour établir les données numériques de procédés de préparation.

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

37. Contribution à l'étude du système quinaire



XI. Méthode d'interpolation pour établir,

dans le diagramme à 4 dimensions, les coordonnées de solutions saturées de deux phases solides

par R. Flatt.

(14 XII 53)

Dans notre dernier mémoire consacré au système $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾, nous avons indiqué que l'établissement d'un diagramme de solubilité se rapportant à un système quinaire exige un choix judicieux des charges afin d'éviter des essais de saturation dont le résultat n'offre pas d'intérêt pour la recherche en cours. Etant donné que chaque solution d'un tel système est définie par un nombre assez élevé de variables qu'il s'agit de déterminer (4 variables), il est difficile de prévoir la composition des mélanges de matières premières qui, abandonnés au thermostat, donnent, d'une manière certaine, des quantités convenables des diverses phases solides désirées et une solution dont le point figuratif se trouve dans la région du diagramme qu'on se propose d'explorer.

¹⁾ *Helv.* **37**, 282 (1954).