

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



## XIII. Le système quaternaire



par R. Flatt, G. Brunisholz et G. Fell.

(II X 54)

Dans une publication précédente<sup>1)</sup>, nous nous sommes occupés du diagramme de solubilité du système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ , établi pour la température de  $25^\circ$ . Nous communiquons, dans le présent mémoire, les résultats que nous avons obtenus en étudiant ce même système à  $0^\circ$ .

Au début de nos travaux sur ce système, nous n'avions aucun renseignement précis au sujet des phases solides qui apparaissent à la température de  $0^\circ$  et de la composition des solutions saturées, ni dans le système quaternaire, ni dans les deux systèmes ternaires limites  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ . Nous pensions retrouver, comme phases solides stables à  $0^\circ$ , les mêmes sels qu'à  $25^\circ$ . Nos expériences ont effectivement montré l'existence des phases solides stables qui suivent:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$  (« $\text{Ca}^4$ »);  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  (« $\text{Ca}^2$ »);  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (« $\text{Ca}^0$ »);  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  (« $\text{Ca}^I$ »);  $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CaHPO}_4$  (« $\text{Ca}^{II}$ »). Par contre, le nitrate de calcium trihydraté (« $\text{Ca}^3$ ») ne peut donner, à  $0^\circ$ , que des solutions métastables (sursaturées en  $\text{Ca}^4$  ou en  $\text{Ca}^2$ ). Le diagramme de solubilité ne montre donc pas de surface de saturation du  $\text{Ca}^3$ . Il y a une ligne à saturation stable de  $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^2$ .

Cette constatation est en plein accord avec les indications de *M. H. R. J. Plusjé*<sup>2)</sup> qui a trouvé que le  $\text{Ca}^3$  n'existe pas, à  $5^\circ$ , comme phase solide dans le système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ .

Quelques essais d'orientation nous ont montré que la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^I + \text{Ca}^4$  suit, dans la projection sur le carré de base, à peu près la diagonale  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_3\text{PO}_4$  comme nous l'avions déjà trouvé pour  $25^\circ$ . On pouvait prévoir que, par rapport à  $25^\circ$ , le domaine de cristallisation du  $\text{Ca}^4$  serait agrandi au détriment des nitrates de calcium moins riches en eau de cristallisation. L'expérience a confirmé cette supposition: la ligne qui marque le début du surplomb de la

<sup>1)</sup> Helv. **37**, 607 (1954).

<sup>2)</sup> *M. H. R. J. Plusjé*, Staatsmijnen Geleen, "Physico-chemical Investigations on the Treatment of Rock Phosphate with Nitric Acid", thèse, Delft 1946.

surface du  $\text{Ca}^4$  se trouve, à  $0^\circ$ , dans les régions des solutions contenant environ 90 équiv.-%  $\text{H}^+$  et 10 équiv.-%  $\text{Ca}^{++}$ .

### Résultats.

Les valeurs réunies dans les tableaux I, II, III et IV donnent les résultats de nos essais de solubilité faits à la température de  $0^\circ$ . Elles sont calculées pour 100 équivalents-grammes d'électrolytes dissous.

**Tableau I.**

Système ternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$ .

N <sup>o</sup>	éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{H}^+$	éq.-% $\text{NO}_3^-$	mol.-g $\text{H}_2\text{O}$	phases solides
1	100,0	0,0	100,0	464	} $\text{Ca}^4$
2	53,3	46,7	100,0	432	
3	20,7	79,3	100,0	334	
4	13,6	86,4	100,0	284	
5	9,1	90,9	100,0	208	
6	8,0	92,0	100,0	170	
7	8,4	91,6	100,0	158	
8	8,5	91,5	100,0	157	
9	8,6	91,4	100,0	157	} $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^2$
10	8,6	91,4	100,0	153	
11	10,1	89,9	100,0	145	} $\text{Ca}^4$ (métastable)
12	7,1	92,9	100,0	150	} $\text{Ca}^2$
13	7,2	92,8	100,0	147	
14	4,9	95,1	100,0	134	
15	2,5	97,5	100,0	103	} $\text{Ca}^2 + \text{Ca}^0$
16	2,5	97,5	100,0	104	
17	2,5	97,5	100,0	104	

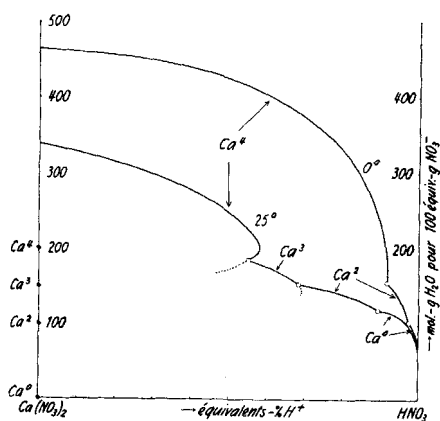


Fig. 1.

Système ternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ .

Diagrammes de solubilité à  $0^\circ$  et  $25^\circ$ .

**Tableau II.**  
Système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  à 0°. Points invariants de l'isotherme de 0°.

N°	éq.-% Ca <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	
R	93,5	6,5	91,4	8,6	433	Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup> + Ca <sup>4</sup>	(moy.essais 18—19)
S	15	85	26	74	70	Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>4</sup> + Ca <sup>2</sup>	(par interpolation)
U	(12)	(88)	(26)	(74)	(50)	Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>2</sup> + Ca <sup>0</sup>	(par interpolation)
X	8,6	91,4	100,0	0,0	156	Ca <sup>4</sup> + Ca <sup>2*</sup>	(moy.essais 8—10)
Z	2,5	97,5	100,0	0,0	104	Ca <sup>2</sup> + Ca <sup>0**</sup>	(moy.essais 15—17)
W	26,1	73,9	0,0	100,0	467	Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>II**</sup>	(essai 26)

\*) Système limite ternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ .

\*\*) Système limite ternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ .

**Tableau III.**  
Système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  à 0°. Lignes à 2 sels.

N°	éq.-% Ca <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	
a) Ligne à 2 sels Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup>							
18	93,5	6,5	91,4	8,6	434	Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup> + Ca <sup>4</sup>	}
19	93,5	6,5	91,4	8,6	433		
20	92,4	7,6	89,9	10,1	490		
21	88,4	11,6	84,0	16,0	533		
22	88,1	11,9	83,8	16,2	539	Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup>	}
23	79,4	20,6	71,8	28,2	590		
24	60,0	40,0	46,7	53,3	596		
25	47,0	53,0	29,2	70,8	565		
26	26,1	73,9	0,0	100,0	462		
b) Ligne à 2 sels Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>4</sup>							
27	80,8	19,2	79,0	21,0	385	Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>4</sup>	}
28	64,4	35,6	63,2	36,8	322		
29	58,7	41,3	57,0	43,0	304		
30	46,7	53,3	46,5	53,5	260		
31	24,9	75,1	26,0	74,0	174		
32	10,0	90,0	16,3	83,7	94,0		
33	9,9	90,1	18,0	82,0	84,5		
34	13,3	86,7	23,5	76,5	74,7		
35	13,7	86,3	24,1	75,9	71,4		
36	13,9	86,1	24,7	75,3	73,0		
c) Ligne à 2 sels Ca <sup>4</sup> + Ca <sup>2</sup>							
8	8,5	91,5	100,0	0,0	157	Ca <sup>4</sup> + Ca <sup>2</sup>	}
9	8,6	91,4	100,0	0,0	157		
10	8,6	91,4	100,0	0,0	153		
37	13,5	86,5	71,0	29,0	137		
d) Ligne à 2 sels Ca <sup>2</sup> + Ca <sup>0</sup>							
15	2,5	97,5	100,0	0,0	103	Ca <sup>2</sup> + Ca <sup>0</sup>	}
16	2,5	97,5	100,0	0,0	104		
17	2,5	97,5	100,0	0,0	104		
38	5,2	94,8	68,1	31,9	84,1		

coupe A

coupe A

**Tableau IV.**  
Système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  à 0°.  
Surfaces à 1 sel.

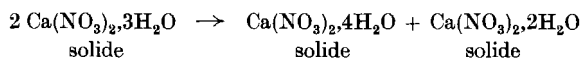
No	éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{H}^+$	éq.-% $\text{NO}_3^-$	éq.-% $\text{PO}_4^{---}$	mol.-g $\text{H}_2\text{O}$	phases solides		
a) Surface du $\text{Ca}^{\text{I}}$								
39	70,7	29,3	66,3	33,7	465	} $\text{Ca}^{\text{I}}$		
40	53,9	46,1	46,3	53,7	457			
41	40,5	59,5	23,7	76,3	506			
42	18,4	81,6	13,5	86,5	221			
b) Surface du $\text{Ca}^4$								
43	69,9	30,1	89,9	10,1	423	} $\text{Ca}^4$	} coupe A	
44	41,5	58,5	80,2	19,8	360			
45	19,8	80,2	73,0	27,0	278			
46	10,5	89,5	69,9	30,1	199			
47	9,8	90,2	69,7	30,3	138			
48	69,1	30,9	84,6	15,4	400	} $\text{Ca}^4$	} coupe B	
49	34,4	65,6	67,1	32,9	305			
50	12,9	87,1	56,8	43,2	197			
51	77,8	22,2	83,0	17,0	398	} $\text{Ca}^4$	} coupe C	
52	55,7	44,3	66,2	33,8	330			
53	36,0	64,0	51,7	48,3	266			
54	27,7	72,3	45,9	54,1	236			
55	10,8	89,2	33,2	66,8	136			
56	9,5	90,5	32,5	67,5	113			
57	10,8	89,2	33,7	66,3	91,0			
58	14,9	85,1	36,1	63,9	84,6			
59	16,0	84,0	36,9	63,1	80,7	} $\text{Ca}^4$ métastable	} coupe C	
60	19,6	80,4	39,4	60,6	79,7			
61	72,2	27,8	83,4	16,6	394	} $\text{Ca}^4$		
62	54,8	45,2	54,6	45,4	293			
63	16,9	83,1	20,7	79,3	142			
c) Surface du $\text{Ca}^2$								
64	11,7	88,3	70,2	29,8	122	} $\text{Ca}^2$	} coupe A	
65	7,2	92,8	68,9	31,1	100			
66	12,3	87,7	34,0	66,0	67,8	} $\text{Ca}^2$	} coupe C	
67	10,9	89,1	33,1	66,9	56,2			
d) Surface du $\text{Ca}^0$								
68	12,0	88,0	33,7	66,3	55,9	} $\text{Ca}^0$ métastable	} coupe C	
69	2,2	97,8	78,9	21,1	82,5			
70	3,9	96,1	59,2	40,8	71,4	} $\text{Ca}^0$		
71	7,2	92,8	40,5	59,5	59,2			

*Diagrammes.*

a) *Le diagramme du système ternaire  $Ca^{++}-H^+-NO_3^- - H_2O$  à  $0^\circ$ .* La fig. 1 montre le diagramme de solubilité du système ternaire  $Ca^{++}-H^+-NO_3^- - H_2O$ , d'une part pour la température de  $0^\circ$ , d'autre part pour  $25^\circ$ .

Il est intéressant de constater, dans cette figure, l'extension considérable que prend le domaine de saturation du  $Ca^4$ , quand on passe de  $25^\circ$  à  $0^\circ$ . Par ce changement de température, la région de cristallisation du  $Ca^2$  est fortement déplacée vers des solutions plus riches en acide nitrique. L'effet du refroidissement est moins prononcé pour la solubilité du  $Ca^3$ . Ainsi il arrive que toutes les solutions saturées de  $Ca^3$  deviennent métastables à basses températures. Lorsque la cristallisation de  $Ca^4$  et de  $Ca^2$  s'amorce, il y a disparition de la phase solide  $Ca^3$  et on obtient une solution dont le point figuratif se trouve sur les courbes de saturation de  $Ca^4$  ou de  $Ca^2$  ou encore au point d'intersection de ces deux courbes (point X).

On peut conclure de ces essais de solubilité que le nitrate de calcium trihydraté devient instable à basse température et se décompose suivant la réaction



Nous avons fait des essais spéciaux pour prouver l'instabilité du  $Ca^3$ . En traitant, à  $0^\circ$ , du nitrate de calcium trihydraté, en fort excès, avec des solutions aqueuses d'acide nitrique (env. 1 mol.-g  $HNO_3$  + 1,5 mol.-g  $H_2O$ ) et en introduisant, comme germes de cristallisation, de petites quantités de  $Ca^4$  et de  $Ca^2$ , nous avons régulièrement obtenu des solutions ayant la composition du point X (solution saturée de  $Ca^4$  +  $Ca^2$  voir tableau II) et observé la disparition de la phase solide  $Ca^3$ .

La courbe de saturation du  $Ca^4$  présente un faible «surplomb».

b) *Le diagramme du système quaternaire  $Ca^{++}-H^+-NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$  à  $0^\circ$ .* La fig. 2 est la projection du diagramme spatial du système quaternaire sur le carré de base. Elle montre 4 domaines distincts représentant les surfaces de saturation du phosphate monocalcique ( $Ca^1$ ) et des nitrates de calcium tétrahydraté ( $Ca^4$ ), dihydraté ( $Ca^2$ ) et anhydre ( $Ca^0$ ).

La ligne à 2 sels  $Ca^1 + Ca^4$  (courbe RW) a été établie à l'aide des essais n<sup>os</sup> 18 à 26. Elle présente la même forme que la ligne correspondante du diagramme pour  $25^\circ$  (voir Helv. **37**, 615 (1954)), mais elle possède partout des cotes d'eau plus élevées (maximum de 600 mol.-g  $H_2O$  entre les points n<sup>os</sup> 23 et 24). En outre, elle est légèrement déplacée vers le «côté basique» par rapport au diagramme de  $25^\circ$ .

La surface de saturation du  $Ca^1$  est fortement inclinée dans la direction du point figuratif de  $HNO_3$ . Les essais 39 à 42 ont donné

des solutions uniquement saturées en  $\text{Ca}^{\text{I}}$ . Ces points de repère nous ont facilité la construction des lignes d'égaux cotes d'eau (isohydes de 100, 150, 200 . . . . 550 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$  pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous).

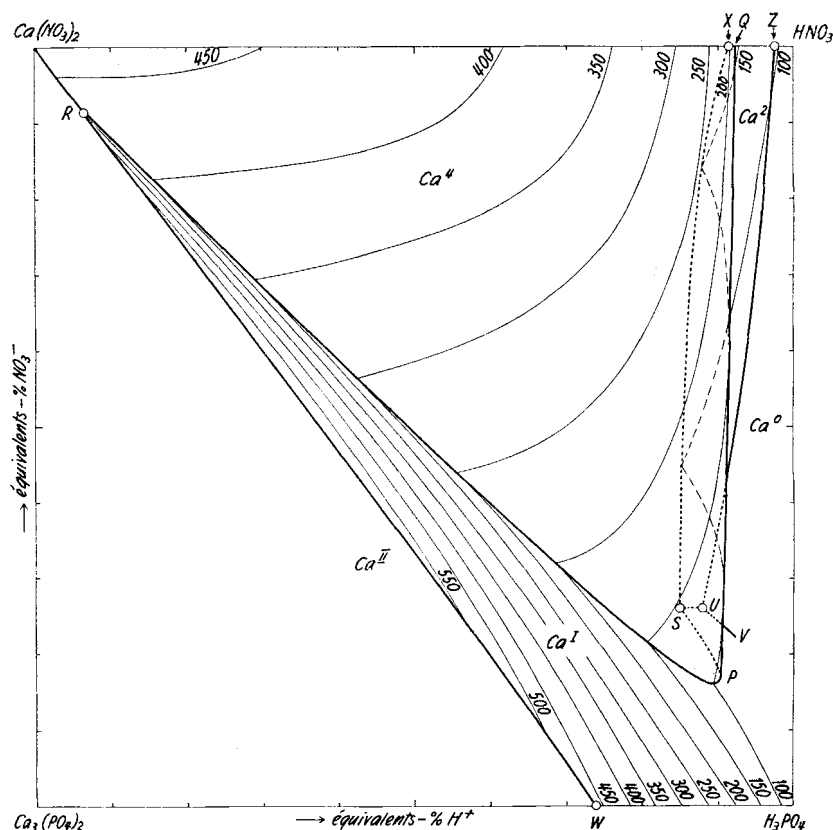


Fig. 2.  
Système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ .  
Diagramme de solubilité à  $0^\circ$ .

Le nitrate de calcium tétrahydraté possède un domaine de saturation très étendu (env. 4/10 de la surface du carré). Comme pour  $25^\circ$ , la surface du  $\text{Ca}^4$  présente un «surplomb» qui est ici fortement déplacé vers le «côté acide» comparativement au diagramme de  $25^\circ$ . Dans la fig. 2, la ligne PQ indique le début du surplomb du  $\text{Ca}^4$ . La ligne à 2 sels  $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^2$  (ligne SX) est entièrement masquée par le surplomb.

Pour pouvoir établir, avec précision, la forme de la surface du  $\text{Ca}^4$ , nous avons fait 3 coupes à travers le diagramme spatial, en établissant la solubilité du nitrate de calcium dans les solvants suivants:

- Coupe A: 66,7 équ.-g  $\text{HNO}_3 + 33,3$  équ.-g  $\text{H}_3\text{PO}_4 +$  quantités variables d'eau
- Coupe B: 50,0 équ.-g  $\text{HNO}_3 + 50,0$  équ.-g  $\text{H}_3\text{PO}_4 +$  quantités variables d'eau
- Coupe C: 25,0 équ.-g  $\text{HNO}_3 + 75,0$  équ.-g  $\text{H}_3\text{PO}_4 +$  quantités variables d'eau

Les résultats de ces essais nous ont permis de construire, dans la surface du  $\text{Ca}^4$ , les isohydes de 100, 150, . . . . 450 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les surfaces de saturation du phosphate monocalcique et du nitrate de calcium tétrahydraté se coupent dans la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^I + \text{Ca}^4$  (essais nos 27–36). Partant du point R (saturation en  $\text{Ca}^I + \text{Ca}^{II} + \text{Ca}^4$ ), elle suit sensiblement la diagonale  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$  du carré et atteint au point P la ligne du surplomb du  $\text{Ca}^4$ , puis elle revient en arrière dans le surplomb du  $\text{Ca}^4$  et se termine au point à 3 sels  $\text{Ca}^I + \text{Ca}^4 + \text{Ca}^2$  (point S de la fig. 2).

Nous n'avons pas étudié en détail les domaines de saturation des sels  $\text{Ca}^2$  et  $\text{Ca}^0$ . Les coupes A et C nous ont procuré des indications concernant la forme de la surface du  $\text{Ca}^2$  et les lignes à 2 sels  $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^2$  et  $\text{Ca}^2 + \text{Ca}^0$ .

Les coordonnées du point à 3 sels  $\text{Ca}^I + \text{Ca}^4 + \text{Ca}^2$  (point S) ont été établies par interpolation (construction de l'intersection des lignes à 2 sels  $\text{Ca}^I + \text{Ca}^4$  et  $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^2$ ). Etant donné que ces deux lignes sont bien connues jusqu'au voisinage immédiat du point S, les valeurs pour S que nous indiquons au tableau II peuvent être considérées comme exactes à  $\pm 1\%$  près. Toutefois nous ne pouvons pas affirmer si S est un point à 3 sels à saturation stable ou métastable.

Il résulte de nos essais de solubilité que le point à 3 sels  $\text{Ca}^I + \text{Ca}^2 + \text{Ca}^0$  (point U) se trouve au voisinage immédiat du point S. La connaissance de la forme de la surface du  $\text{Ca}^I$  et de la position de la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^2 + \text{Ca}^0$  nous a permis de trouver approximativement ses coordonnées (voir Tableau II). Il est possible que U soit un point à 3 sels métastable.

Du point U part la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^I + \text{Ca}^0$  (ligne UV) pour laquelle nous ne disposons pas de données expérimentales.

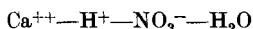
Les isohydes de 100 et 150 présentent une forme particulière. L'isohyde 100 quitte le côté  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$  du diagramme dans la surface du  $\text{Ca}^0$  au voisinage du point Z. Elle atteint la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^2 + \text{Ca}^0$ , puis continue dans la surface du  $\text{Ca}^2$ , d'abord visible, puis masquée par le surplomb du  $\text{Ca}^4$ . Elle arrive à la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^2$ , passe dans la surface du  $\text{Ca}^4$  et contourne le surplomb pour devenir visible sur la partie supérieure de la surface du  $\text{Ca}^4$ . Au voisinage du point P, elle atteint la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^I + \text{Ca}^4$ , puis elle se termine dans la surface du  $\text{Ca}^I$  très près du sommet  $\text{H}_3\text{PO}_4$  du carré.

L'isohyde 150 traverse la surface du  $\text{Ca}^2$ , d'abord visible, puis masquée; elle arrive à la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^2$ , puis elle évolue dans le surplomb du  $\text{Ca}^4$ , franchit la ligne PQ et apparaît dans la région supérieure du  $\text{Ca}^4$ . Finalement elle passe à la surface du  $\text{Ca}^I$ .

Les isohydes de 200, 250, . . . . présentent une allure habituelle.

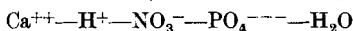
## RÉSUMÉ.

1° Le diagramme de solubilité du système ternaire



est établi pour la température de 0°. A cette température, les phases solides stables sont:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  anhydre. Le sel  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$  ne peut donner que des solutions saturées métastables.

2° Les résultats de 71 essais de solubilité ont permis de construire le diagramme de solubilité, à 0°, du système quaternaire



pour les régions dans lesquelles apparaissent des sels facilement solubles, soit le phosphate monocalcique et les nitrates de calcium tétrahydraté, dihydraté et anhydre.

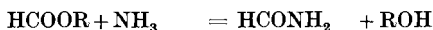
Laboratoire de Chimie minérale et analytique  
de l'Université de Lausanne.

## 275. Über die Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf aliphatische Amine

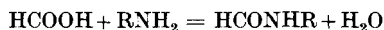
von H. Winteler †<sup>1)</sup>, A. Bieler und A. Guyer.

(26. X. 54.)

Analog der Synthese von Formamid aus Ameisensäureestern und Ammoniak werden Mono- und Dialkylformamide durch Umsetzung von Ameisensäureestern mit aliphatischen Mono- und Diaminen erhalten<sup>2)</sup>:



An Stelle der Ameisensäureester können auch die Säurechloride oder die Säureanhydride verwendet werden<sup>3)</sup>. Bei der Umsetzung freier Ameisensäure mit aliphatischen Aminen wird neben den Alkylformamiden auch Wasser gebildet:



Es stellt sich dabei ein Gleichgewicht ein, das sich durch Anwendung eines Überschusses an Ameisensäure stark auf die Seite des Alkylformamids verschieben lässt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> *Heinrich Winteler* ist vor dem Abschluss seiner Promotionsarbeit am 23. August 1953 gestorben.

<sup>2)</sup> *A. Mailhe*, C. r. **176**, 1159 (1923).

<sup>3)</sup> *G. F. D'Alelio & E. E. Reid*, Am. Soc. **59**, 109 (1937).

<sup>4)</sup> *J. A. Mitchell & E. E. Reid*, Am. Soc. **53**, 1879 (1931).