

RÉSUMÉ.

1. Nous avons établi le diagramme de solubilité du système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ pour la température de 50° . Le diagramme se compose de deux courbes représentant respectivement des solutions saturées de nitrate de calcium trihydraté et des solutions saturées de nitrate de calcium anhydre. Les deux courbes se rencontrent en un point à 2 sels.

2. Le nitrate de calcium dihydraté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fond à $48,4^\circ$ en produisant du nitrate de calcium anhydre solide et une phase liquide, qui est sursaturée en nitrate de calcium trihydraté. Il existe, à une température légèrement inférieure à $48,4^\circ$, un point invariant du système binaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ auquel correspond la coexistence des 3 phases solides $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3. Dans le système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$, nous avons étudié, à 50° , la ligne de saturation du phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

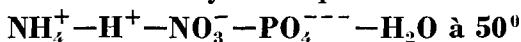
4. A l'aide de 94 essais de saturation, nous avons construit le diagramme de solubilité du système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50° dans les régions représentant les solutions saturées de phosphate monocalcique et les solutions saturées de nitrate de calcium anhydre.

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

56. Contribution à l'étude du système quinaire



XVII. Le système quaternaire



par R. Flatt, G. Brunisholz et A. Dénéreaz.

(26 I 56)

Dans une étude antérieure¹⁾ concernant le système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$, nous avons décrit le diagramme de solubilité de ce système établi pour la température de 25° . Nous communiquons, dans le présent mémoire, les résultats des essais de solubilité que nous avons exécutés en vue de construire le diagramme de solubilité pour 50° dans les domaines de saturation des composés suivants: NH_4NO_3 (symbole NH_4^0), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (symbole NH_4^{I}) et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (symbole NH_4^{II}).

¹⁾ R. Flatt, G. Brunisholz & O. Blumer, Helv. **38**, 753 (1955).

A. Le système ternaire limite $NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - H_2O$ à 50° .

L'étude du système ternaire $NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - H_2O$ à 25° ²⁾ a montré qu'il n'existe que deux phases solides stables à cette température: le nitrate d'ammonium et un sel acide de la formule $NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$. Ce dernier sel fond à $29-30^\circ$ ³⁾; il n'entre donc pas en ligne de compte pour l'établissement du diagramme de solubilité à 50° ; le nitrate d'ammonium neutre est le seul composé qui puisse apparaître à 50° dans les corps de fond des essais de saturation de ce système ternaire.

La composition des solutions saturées que nous avons préparées à 50° est indiquée dans le tableau I. Ces valeurs nous ont permis de construire le diagramme de solubilité de la fig. 1.

Tableau I.
Système ternaire $NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - H_2O$ à 50° .

N ^o	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	mol.-g H_2O	Phases solides
1	100,0	0,0	100,0	130,2	} NH_4^0
2	100,0	0,0	100,0	131,2	
3	69,4	30,6	100,0	95,4	
4	66,0	34,0	100,0	83,8	
5	58,9	41,1	100,0	59,9	
6	55,2	44,8	100,0	5,0	
7	55,3	44,7	100,0	4,2	

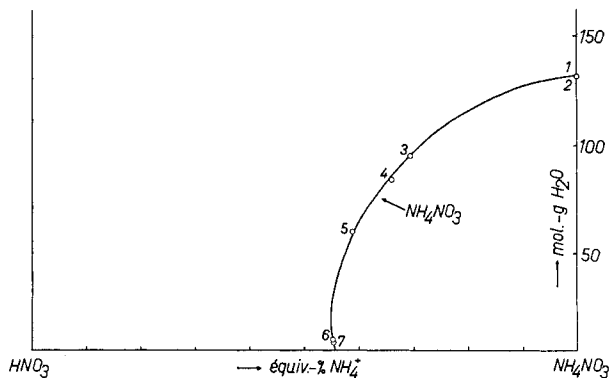


Fig. 1.

Diagramme de solubilité du système ternaire $NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - H_2O$ à 50° .

D'après les essais 1 et 2 qui concernent la solubilité du nitrate d'ammonium dans l'eau, la dissolution de 100 éq.-g NH_4NO_3 exige, à 50° , 130,7 mol.-g H_2O , ce qui correspond à 340,0 g NH_4NO_3 pour 100 g H_2O ou 77,34 g NH_4NO_3 pour 100 g de solution saturée.

²⁾ R. Flatt & P. Fritz, Helv. **33**, 2045 (1950).

³⁾ E. Groschuff, Z. anorg. Chem. **40**, 1 (1904).

Ce résultat concorde bien avec la valeur de 77,49 g NH_4NO_3 pour 100 g de solution saturée indiquée par Müller & Kaufmann⁴).

La courbe de saturation du NH_4NO_3 présente un faible surplomb, ce qui avait été constaté également à 25°²).

La courbe atteint l'abscisse à la valeur de 55,4 éq.-g NH_4NO_3 . On en déduit que 1 mol.-g HNO_3 anhydre dissout à 50° 1,24 mol.-g NH_4NO_3 .

Il en résulte que 100 g HNO_3 anhydre dissolvent à 50° 157,7 g NH_4NO_3 et que 100 g de solution saturée de NH_4NO_3 renferment 61,2 g NH_4NO_3 et 38,8 g HNO_3 anhydre.

B. Le système ternaire limite $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50°.

L'étude du système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 25°⁵)⁶)⁷) a montré que les composés suivants peuvent apparaître comme phases solides: H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$ («sel de Parravano»), $(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_7\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$ (symbole $\text{NH}_4^{(\text{VII/II})}$), $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Les expériences que nous avons exécutées, avec la collaboration de P. Germond, ne concernent que les domaines de saturation du phosphate monoammonique et du phosphate diammonique. Voici les résultats (tableau II).

Tableau II.

Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50°.

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% PO_4^{---}	mol.-g H_2O	Phases solides
8*	22,7	77,3	100,0	171,8	} NH_4^{I}
9*	33,4	66,6	100,0	309,6	
10**	33,4	66,6	100,0	312,6	
11*	39,4	60,6	100,0	233,2	
12*	43,3	56,7	100,0	187,2	
13*	46,0	54,0	100,0	150,5	} $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$
14*	49,5	50,5	100,0	111,0	
15**	49,7	50,3	100,0	111,3	
16*	53,3	46,7	100,0	154,5	
17*	55,5	44,5	100,0	176,6	} NH_4^{II}
18*	59,0	41,0	100,0	217,6	
19*	62,8	37,2	100,0	250,0	
20**	65,5	34,5	100,0	274,7	
21**	66,2	33,8	100,0	278,3	
22*	66,3	33,7	100,0	274,2	
23**	68,1	31,9	100,0	281,7	$\text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{(\text{VII/II})}$

*) Valeurs obtenues par P. Germond⁸).

**) Valeurs obtenues par A. Dénéreaz⁹).

⁴) W. Müller & P. Kaufmann, Z. physikal. Chem. **42**, 497 (1903).

⁵) R. Flatt, G. Brunisholz & S. Chapuis-Gottreux, Helv. **34**, 683 (1951).

⁶) R. Flatt, G. Brunisholz & O. Blumer, Helv. **38**, 753 (1955).

⁷) R. Flatt, G. Brunisholz & Ph. Rod, Helv. **38**, 769 (1955).

⁸) P. Germond, travail de diplôme, Lausanne (1949).

⁹) A. Dénéreaz, thèse, Lausanne (1955).

Les courbes de saturation des deux phosphates $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (fig. 2) présentent la même allure générale que les courbes correspondantes du diagramme de 25° . Le point culminant de la courbe du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ correspond à la solution qu'on obtient en saturant l'eau pure par $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

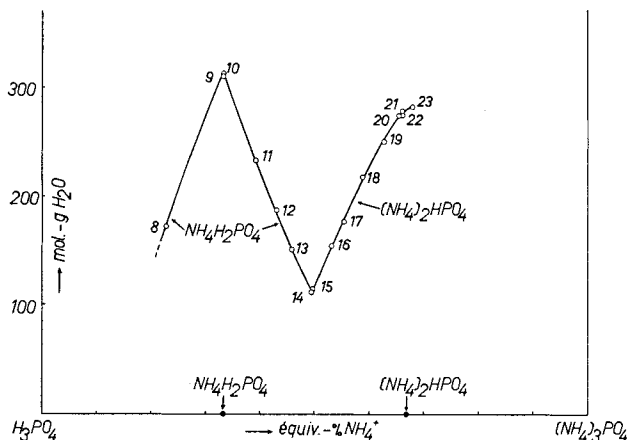


Fig. 2.

Diagramme de solubilité du système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50° .
Domaines de saturation de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Il est intéressant de comparer la solubilité à 50° des deux phosphates d'ammonium avec celle qu'on trouve à 25° .

100 g H_2O dissolvent à 25°	41,2 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
100 g H_2O dissolvent à 50°	68,2 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
100 g H_2O dissolvent à 25°	73,1 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
100 g H_2O dissolvent à 50°	87,8 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

L'élévation de la température de 25° à 50° provoque donc dans le cas du phosphate monoammonique une augmentation de la solubilité de 66 %, tandis que la solubilité du phosphate diammonique n'augmente que de 20 %.

C. Le système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50° .

Dans les tableaux III et IV, on trouve les résultats des essais de solubilité qui se rapportent à des solutions contenant, à la fois, les anions NO_3^- et PO_4^{---} .

Nos essais de saturation concernent essentiellement

- 1^o la ligne à 2 sels $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (essais n^o 24—30)
- 2^o la ligne à 2 sels $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (essais n^o 31—38)
- 3^o les solutions saturées de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dans le système ternaire $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (essais n^o 45—54)
- 4^o les solutions saturées de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ au voisinage du système ternaire $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (essais n^o 66—72)

Tableau III.

Système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à 50°.
Lignes à 2 sels.

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{3-}	mol.-g H_2O	Phases solides
a) Ligne à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{I}}$						
24	27,1	72,9	17,5	82,5	21,6	} $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{I}}$
25	36,0	64,0	28,0	72,0	45,2	
26	44,6	55,4	38,7	61,3	61,4	
27	61,0	39,0	56,7	43,3	81,3	
28	78,2	21,8	75,5	24,5	105,2	
29	97,5	2,5	96,4	3,6	130,9	
30	97,6	2,4	96,6	3,4	129,2	
b) Ligne à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$						
14/15	49,6	50,4	—	100,0	111,2	} $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$
31	54,2	45,8	10,0	90,0	123,1	
32	59,4	40,6	19,9	80,1	134,8	
33	64,5	35,5	29,7	70,3	144,9	
34	66,2	33,8	33,2	66,8	148,6	
35	76,0	24,0	51,8	48,2	161,9	
36	80,9	19,1	60,9	39,1	164,2	
37	84,9	15,1	69,5	30,5	158,7	
38	89,4	10,6	78,6	21,4	142,4	
75	93,5	6,5	86,8	13,2	114,6	$\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$
c) Ligne à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{II}}$						
39	97,7	2,3	94,2	5,8	125,1	} $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{II}}$
40	98,2	1,8	94,6	5,4	123,0	
41	98,5	1,5	95,3	4,7	121,1	

Pour pouvoir construire, avec exactitude, les isohydres des surfaces de saturation, nous avons établi les coordonnées d'un certain nombre de solutions saturées d'une seule phase solide, soit

5° les solutions saturées de NH_4NO_3 (essais n° 42—44)

6° les solutions saturées de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (essais n° 55—65)

7° les solutions saturées de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (essais n° 73—74)

A l'aide des valeurs numériques des tableaux I, II, III et IV, nous avons construit le diagramme de solubilité de la fig. 3. Il concerne les régions de saturation des trois sels NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

a) *Surface de saturation du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.* La surface de saturation du phosphate monoammonique est comparable à une montagne allongée avec une crête aiguë et des pentes très raides. Dans la fig. 3, la projection de la crête est confondue avec la droite qui relie les points figuratifs des deux phases solides $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et NH_4NO_3 .

Tableau IV.

Système quaternaire $\text{NH}_4-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ à 50° .

Solutions saturées de 1 phase solide.

N ^o	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	mol.-g H_2O	Phases solides
d) Surface du NH_4^0						
42	33,9	66,1	34,0	66,0	32,5	} NH_4^0
43	43,1	56,9	43,1	56,9	56,8	
44	52,5	47,5	52,6	47,4	71,3	
e) Surface du NH_4^{I}						
9/10	33,4	66,6	—	100,0	311,1	} NH_4^{I}
45	40,2	59,8	10,6	89,4	365,8	
46	46,2	53,8	19,6	80,4	399,7	
47	51,0	49,0	27,0	73,0	421,0	
48	56,9	43,1	35,2	64,8	433,7	
49	61,1	38,9	41,1	58,9	439,2	
50	66,4	33,6	49,5	50,5	441,9	
51	74,8	25,2	62,2	37,8	420,4	
52	84,1	15,9	76,0	24,0	368,5	
53	89,7	10,3	84,6	15,4	307,4	
54	94,7	5,3	92,1	7,9	218,2	
55	45,4	54,6	31,1	68,9	242,8	
56	69,5	30,5	58,8	41,2	269,5	
57	53,9	46,1	15,4	84,6	190,2	
58	54,1	45,9	15,8	84,2	202,8	
59	59,7	40,3	24,1	75,9	188,7	
60	61,1	38,9	25,1	74,9	170,5	
61	56,6	43,4	27,1	72,9	303,9	
62	65,7	34,3	32,4	67,6	159,3	
63	68,2	31,8	37,7	62,3	174,9	
64	70,3	29,7	40,8	59,2	158,5	
65	70,2	29,8	48,1	51,8	293,3	
f) Surface du NH_4^{II}						
66	72,1	27,9	20,4	79,6	334,0	} NH_4^{II}
67	78,9	21,1	39,3	60,7	356,6	
68	85,7	14,3	58,7	41,3	348,8	
69	89,1	10,9	69,3	30,7	316,8	
70	92,7	7,3	80,6	19,4	263,0	
71	96,6	3,4	91,5	8,5	155,4	
72	96,8	3,2	91,8	8,2	159,7	
73	67,5	32,5	22,0	78,0	263,8	
74	76,1	23,9	44,4	55,6	261,6	

Dans le diagramme spatial du système $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$, la ligne de crête part du système limite $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à une cote de 311, monte à un maximum de 442 et s'abaisse en direction du point figuratif de NH_4NO_3 . Elle atteint la surface de saturation du NH_4NO_3 à la cote 130.

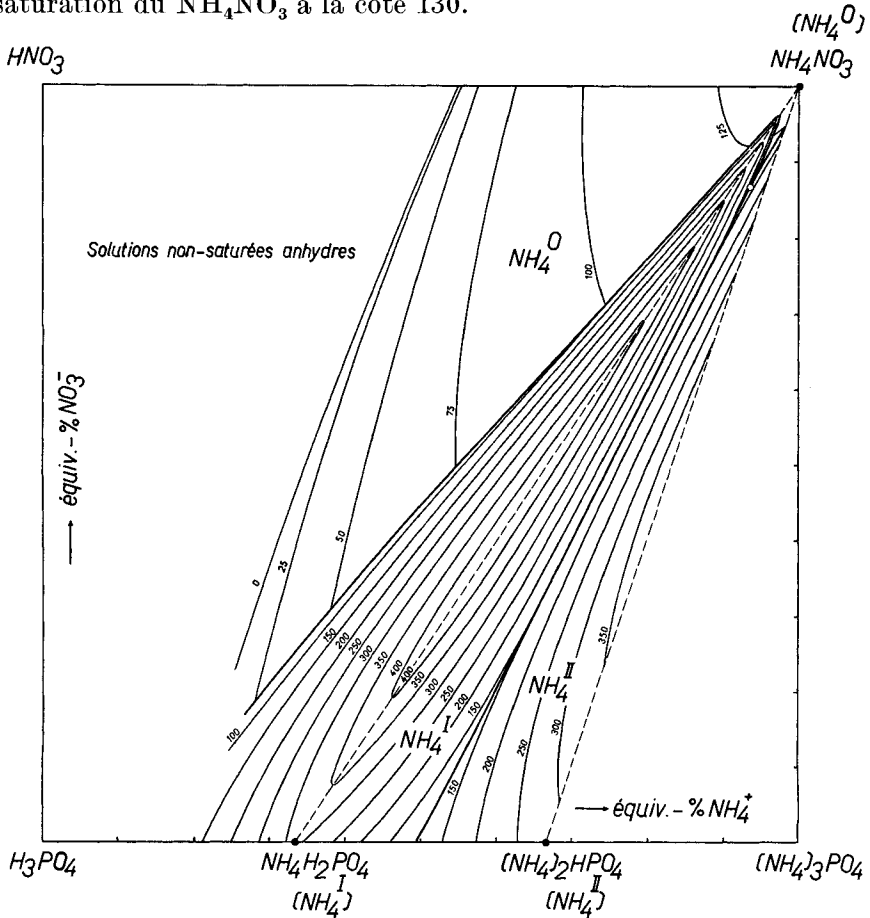


Fig. 3.

Diagramme de solubilité du système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à 50° . Domaines de saturation de NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Du «côté acide», la surface de saturation du phosphate monoammonique est délimitée par la ligne à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^I$. La projection de cette ligne suit sensiblement la diagonale $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ du carré (fig. 3). La cote la plus élevée (130) se trouve au voisinage du point figuratif de NH_4NO_3 . La ligne s'abaisse avec une pente faible en direction du point figuratif de H_3PO_4 . La dernière partie, qui se termine par un point invariant — probablement point à 3 sels $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4 -$, n'a pas été étudiée.

A droite de la crête, la ligne à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{I}}$ se dirige, en descendant faiblement, vers le point à 3 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$ qui représente la solution simultanément saturée de nitrate d'ammonium, de phosphate monoammonique et de phosphate diammonique. Les coordonnées de ce point invariant (essai n° 75, tableau III) sont les suivantes: 93,5 éq.-% NH_4^+ ; 6,5 éq.-% H^+ ; 86,8 éq.-% NO_3^- ; 13,2 éq.-% PO_4^{---} ; 114,6 mol.-g H_2O .

De là part la ligne à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$. La cote monte à un maximum de 164, puis la ligne s'abaisse à la cote de 111 qui est atteinte sensiblement au milieu du segment $\text{NH}_4^{\text{I}} - \text{NH}_4^{\text{II}}$ du système limite $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$.

Dans la fig. 3, nous avons construit les isohydrés pour les cotes d'eau de 100, 150, 200, 250, 300, 350 et 400.

b) *Surface de saturation du $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.* Nous avons étudié seulement la partie de la surface de saturation du phosphate diammonique qui s'étend de la ligne à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$ jusqu'à la droite qui relie les points figuratifs de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et NH_4NO_3 correspondant au système ternaire $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Au delà de cette droite, la surface de saturation du phosphate diammonique continue à monter jusqu'à la ligne à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{(\text{VII}/\text{ID})}$ qui se trouve au voisinage immédiat de la droite $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ de la fig. 3. Le seul point connu de cette ligne à 2 sels se trouve sur le côté $\text{H}_3\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ du carré (essai n° 23). Les coordonnées sont: 68,1 éq.-% NH_4^+ ; 31,9 éq.-% H^+ ; 100,0 éq.-% PO_4^{---} ; 281,7 mol.-g H_2O .

La surface de saturation du phosphate diammonique est légèrement bombée vers le «côté acide»; sa pente est moins forte que les deux pentes de la surface du NH_4^{I} .

On connaît quelques points de la ligne à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{II}}$ (essais n° 39-41).

c) *Surface de saturation du NH_4NO_3 .* Pour la construction des isohydrés, nous disposons d'indications précises le long de la ligne à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{I}}$ (essais n° 24-30) et sur le côté $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ du carré (essais n° 1-7). En outre, nous avons fait une coupe à travers la surface de saturation du NH_4NO_3 par un plan qui est perpendiculaire au carré de base et qui passe par les points figuratifs de NH_4NO_3 et de H_3PO_4 (essais 42-44). Dans la fig. 3, nous avons tracé les isohydrés pour les valeurs de 25, 50, 75, 100 et 125 mol.-g H_2O .

La surface de saturation du NH_4^0 s'abaisse avec une pente de plus en plus croissante vers le carré de base du diagramme. Nous avons établi par extrapolation la courbe qui représente les solutions anhydres saturées de NH_4NO_3 (isohydré 0).

A gauche de cette courbe se trouve le domaine des solutions anhydres non saturées du système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---}$

RÉSUMÉ.

1^o L'étude du système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ a conduit à l'établissement du diagramme de solubilité à 50°. A cette température, le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est la seule phase solide. A 50°, 100 g d'acide nitrique anhydre dissolvent 157,7 g NH_4NO_3 .

2^o Dans le système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$, nous avons construit, pour 50°, les courbes de saturation du phosphate monoammonique et du phosphate diammonique.

3^o Disposant des résultats de 75 essais de saturation concernant le système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50° et ses systèmes ternaires limites, nous avons établi le diagramme de solubilité de ce système quaternaire dans les domaines de saturation de NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

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

57. Zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern.

5. Mitteilung*).

Über den Kupferoxydulgehalt von elektrolytisch hergestellten Kupferpulvern

von N. Ibl, K. Killer und G. Trümpler.

(26. I. 56.)

Bei der Elektrolyse von Kupfersalzlösungen erfolgt der Übergang von der kompakten¹⁾ zu einer unzusammenhängenden, pulverförmigen Abscheidung beim Überschreiten des Grenzstromes der Diffusion. Die Eigenschaften der oberhalb der Grenzstromdichte erhaltenen Pulver hängen dabei wesentlich von den Elektrolysebedingungen ab, namentlich von der Konzentration der elektrolysierten Lösung. Aus sehr verdünnten Kupfersulfatlösungen wird beispielsweise ein sehr fein verteiltes, dunkelbraun bis schwarz aussehendes Pulver erhalten, während im Falle konzentrierterer Lösungen der Niederschlag bedeutend grobkörniger ist und eine rötliche Farbe aufweist²⁾.

*) Vorangehende Mitteilungen: Helv. **37**, 1149 (1954); **36**, 2023 (1953); **35**, 363 (1952); **33**, 1370 (1950).

¹⁾ Eine eingehende Behandlung des Problems der Elektrokristallisation von Metallen findet sich neuerdings bei: *H. Fischer*, Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen (Berlin 1954); *Z. Elektrochem.* **59**, 612 (1955); *W. Lorenz*, *Z. Naturforsch.* **9a**, 716 (1954).

²⁾ *N. Ibl*, Helv. **37**, 1149 (1954).