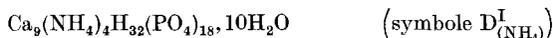


**101. Contribution à l'étude du système quinaire****I. Le diagramme de solubilité du système quaternaire**

par R. Flatt, G. Brunisholz et J. Bourgeois.

(14 III 56)

Lors d'une étude concernant le système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}^1$ , nous avons obtenu un phosphate double de calcium et d'ammonium de la formule



Ce composé, qui cristallise en aiguilles ou en plaques, est facile à séparer de sa solution-mère. Il renferme 54,4 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  et 2,4 % N; on peut envisager l'emploi de ce sel double comme engrais à teneur élevée en constituants fertilisants.

Il résulte de nos recherches qu'il est possible de préparer ce sel à partir de phosphorite, d'acide nitrique et d'ammoniac. A l'aide de nos diagrammes de solubilité, on peut établir les données numériques de procédés de fabrication du phosphate double de calcium et d'ammonium à partir de ces trois matières premières<sup>2)</sup>.

De nombreux sels de potassium présentent des analogies avec les sels d'ammonium correspondants. Nous avons donc pensé qu'il pourrait exister un phosphate double de calcium et de potassium semblable au sel ammonique mentionné ci-dessus.

Quelques essais d'orientation ont effectivement montré qu'on peut préparer un tel sel double potassique en mélangeant, dans certaines proportions, du phosphate monopotassique, du phosphate monocalcique, de l'acide phosphorique et de l'eau. Nous nous sommes demandés si l'on peut obtenir ce sel double en utilisant, comme seules matières premières, la phosphorite, l'acide nitrique et la potasse. Pour pouvoir résoudre cette question, il faut faire une étude de solubilité se rapportant au système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ .

Le diagramme de solubilité de ce système quinaire, établi pour une température donnée, a la forme d'un prisme à base triangulaire (fig. 1)<sup>3)</sup>. La face verticale gauche de ce prisme appartient au système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ . Les diagrammes de solubilité de ce système limite, valables pour les températures de 0°,

<sup>1)</sup> Helv. **34**, 884 (1951).

<sup>2)</sup> E. Plattner, thèse, Lausanne 1955.

<sup>3)</sup> Helv. **33**, 2029 (1950); **33**, 2045 (1950).

25° et 50°, ont fait l'objet de publications antérieures<sup>4)5)6)</sup>. On en déduit<sup>7)</sup> qu'on peut obtenir par désagrégation de la phosphorite (trajectoire 1 → 2, fig. 1) et cristallisation de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$  par refroidissement à très basse température (trajectoire 2 → 3), des solutions dont les points figuratifs se trouvent au voisinage de la base triangulaire représentant le système quaternaire limite  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ . Le point figuratif du sel double dont nous envisageons la préparation est situé dans ce triangle de base. Pour l'étude du problème posé, il était par conséquent particulièrement important de connaître le diagramme de solubilité de ce système.

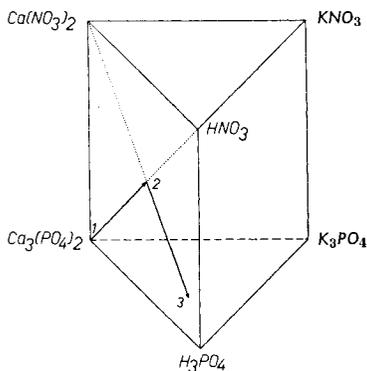


Fig. 1.

Le présent mémoire concerne l'établissement du diagramme de solubilité du système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  pour la température de 25°. Cette étude se limite aux domaines de saturation des sels facilement solubles.

Pour la représentation des solutions saturées, nous utilisons le même type de coordonnées que nous avons employé pour l'établissement du diagramme de solubilité du système analogue  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>.

#### A. Système limite ternaire $\text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 25°.

Le système  $\text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  a été étudié, à 25°, par *L. G. Berg*<sup>8)</sup> et par *M. I. Ravich*<sup>9)</sup>. *B. Wendrow & K. A. Kobe*<sup>10)</sup> ont publié récemment un résumé des travaux concernant les équilibres de phases dans les solutions aqueuses des orthophosphates alcalins.

<sup>4)</sup> Helv. **37**, 2363 (1954).

<sup>5)</sup> Helv. **37**, 607 (1954).

<sup>6)</sup> Helv. **39**, 473 (1956).

<sup>7)</sup> *R. Flatt, G. Brunisholz & F. Pasche*, Album du Centenaire de l'École polytechnique de l'Université de Lausanne, 288 (1953).

<sup>8)</sup> *L. G. Berg*, Bull. Acad. Sci. URSS Classe sci. math. nat. Sér. chim. **1938**, n° 1, 161.

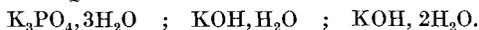
<sup>9)</sup> *M. I. Ravich*, Kalii (URSS) **1936**, n° 10, 33.

<sup>10)</sup> *B. Wendrow & K. A. Kobe*, Chem. Rev. **54**, 913 (1954).

Dans le «système potassique», les auteurs sus-mentionnés signalent l'existence des phases solides suivantes:

$\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$	(symbole $\text{K}^{\text{I/VI}}$ )	(«sel de <i>Parravano</i> » <sup>11)</sup> )
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	(symbole $\text{K}^{\text{I}}$ )	
$\text{K}_5\text{H}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(symbole $\text{K}^{\text{V/IV}}$ )	(«sel de <i>Staudenmaier</i> » <sup>12)</sup> )
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(symbole $\text{K}^{\text{II}}$ )	
$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(symbole $\text{K}^{\text{III}}$ )	

Dans les solutions renfermant de la potasse libre, on a encore constaté l'apparition des phases solides



Les résultats de nos essais de solubilité, qui concernent le domaine des solutions composées de  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , sont consignés dans le tableau I<sup>13)</sup>. Nos valeurs concordent d'une manière satisfaisante avec celles des auteurs précités.

A l'aide des 29 valeurs du tableau I, nous avons construit le diagramme de solubilité de ce système ternaire (fig. 2).

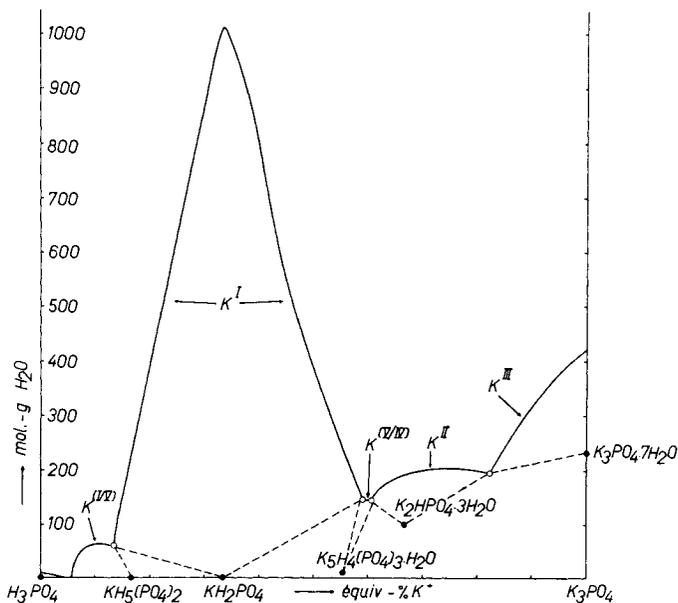


Fig. 2.  
Système ternaire  $\text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4 \text{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$ .

Il est intéressant de comparer ce diagramme avec le diagramme de solubilité du système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4 \text{---} - \text{H}_2\text{O}$  que nous avons publié antérieurement<sup>14)</sup>.

<sup>11)</sup> N. Parravano & A. Mieli, Gazz. chim. ital. **38**, 541 (1908).

<sup>12)</sup> L. Staudenmaier, Z. anorg. Chem. **5**, 386 (1894).

<sup>13)</sup> J. Bourgeois, thèse, Lausanne 1953.

<sup>14)</sup> Helv. **34**, 690 (1951); **38**, 762 (1955); **38**, 782 (1955).

Tableau I.

Système ternaire  $K^+ - H^+ - PO_4^{---} - H_2O$  à 25°.

N°	éq.-% $K^+$	éq.-% $H^+$	éq.-% $PO_4^{---}$	mol.-g $H_2O$	Phases solides
1	—	100,0	100,0	8,4	} $H_3PO_4$
2	1,6	98,4	100,0	5,4	
3	6,0	94,0	100,0	19,0	
4	6,4	93,6	100,0	30,5	} $K^{(I/V)}$
5	8,0	92,0	100,0	56,5	
6	9,1	90,9	100,0	60,0	
7	11,7	88,3	100,0	66,6	
8	13,0	87,0	100,0	60,0	
9	13,4	86,6	100,0	54,4	} $K^{(I/V)} + K^I$
10	13,3	86,7	100,0	75,8	
11	19,8	80,2	100,0	374,2	} $K^I$
12	22,5	77,5	100,0	511,4	
13	27,2	72,8	100,0	715,0	
14	31,4	68,6	100,0	942,0	
15	33,2	66,8	100,0	1000,0	
16	38,6	61,4	100,0	863,4	
17	43,6	56,4	100,0	620,4	
18	49,0	51,0	100,0	410,5	
19	56,0	44,0	100,0	226,7	
20	59,3	40,7	100,0	145,3	
21	59,0	41,0	100,0	149,3	} $K^{(V/IV)} + K^{II}$
22	60,6	39,4	100,0	145,0	
23	62,1	37,9	100,0	167,5	} $K^{II}$
24	66,1	33,9	100,0	188,8	
25	66,8	33,2	100,0	191,1	
26	71,5	28,5	100,0	199,8	
27	74,4	25,6	100,0	205,4	
28	82,3	17,7	100,0	195,2	
29	100,0	—	100,0	424,4	} $K^{III}$

Le phosphate monopotassique  $KH_2PO_4$  est le sel le moins soluble des divers phosphates de potassium. Pour la solubilité du  $KH_2PO_4$  dans l'eau pure, on obtient une cote de 1000 mol.-g  $H_2O$  pour 100 éq.-g  $KH_2PO_4$ . Une telle solution renferme 24,3 g  $KH_2PO_4$  pour 100 g  $H_2O$ . La solubilité du phosphate monoammonique dans l'eau est 41,2 g  $NH_4H_2PO_4$  pour 100 g  $H_2O$ .

La courbe de saturation du  $KH_2PO_4$ , qui atteint son point culminant à l'abscisse de 33,3 éq.-%  $K^+$ , descend vers le «côté acide» et vers le «côté basique» avec une très forte pente.

L'addition de  $H_3PO_4$  au solvant augmente considérablement la solubilité du  $KH_2PO_4$ . En extrapolant la ligne de saturation du «côté

acide», on obtient, sur l'abscisse, la valeur de 12,6 éq.-%  $K^+$  à la cote d'eau zéro. (La valeur correspondante du système  $NH_4^+ - H^+ - PO_4^{---} - H_2O$  est 12,2 éq.-%  $NH_4^+$ .) Ce point ne peut pas être atteint, car, dans les solutions concentrées d'acide phosphorique, le  $KH_2PO_4$  se dissout entièrement et il se forme, comme nouveau corps de fond, le sel  $KH_5(PO_4)_2$ , dont l'existence fut relevée par *Parravano*<sup>11</sup>). Nous avons préparé plusieurs solutions saturées de ce sel (essais n° 3 à 9). Par extrapolation de ces valeurs, on trouve que la courbe de saturation du «sel de Parravano» atteint la cote d'eau zéro à l'abscisse de 5,8 éq.-%  $K^+$ .

Lors de l'étude du système  $NH_4^+ - H^+ - PO_4^{---} - H_2O$ , nous avons observé, entre les domaines de saturation des sels  $NH_4H_5(PO_4)_2$  et  $NH_4H_2PO_4$ , l'apparition d'un phosphate acide de la formule  $(NH_4)_3H_9(PO_4)_4$ . Les essais effectués en vue d'obtenir le sel potassique correspondant  $K_3H_9(PO_4)_4$  ont conduit à des résultats négatifs. Nous concluons donc que le point d'intersection des courbes de  $KH_5(PO_4)_2$  et de  $KH_2PO_4$  correspond à la saturation stable en sel de *Parravano* et en phosphate monopotassique.

A l'extrémité gauche du diagramme apparaît la ligne de saturation de l'acide phosphorique anhydre. Entre les domaines de saturation de  $H_3PO_4$  et de  $KH_5(PO_4)_2$ , il y a une région de solutions non saturées anhydres (abscisse de 3,4 éq.-%  $K^+$  à 5,8 éq.-%  $K^+$ ).

Le sel  $K_5H_4(PO_4)_3, H_2O$ , signalé par *Staudenmaier*<sup>12</sup>), s'intercale entre les domaines de saturation du phosphate monopotassique et du phosphate dipotassique trihydraté. La courbe de saturation de ce sel est très courte. Elle est limitée par les points à 2 sels

$KH_2PO_4 + K_5H_4(PO_4)_3, H_2O$  (59,3 éq.-%  $K^+$ ; 40,7 éq.-%  $H^+$ ; 145,3 mol.-g  $H_2O$ )  
 et  $K_5H_4(PO_4)_3, H_2O + K_2HPO_4, 3H_2O$  (60,6 éq.-%  $K^+$ ; 39,4 éq.-%  $H^+$ ; 145,0 mol.-g  $H_2O$ )

Il n'existe pas de sel d'ammonium correspondant au «sel de *Staudenmaier*».

Le phosphate dipotassique possède un domaine de saturation étendu. Les cotes d'eau restent au-dessous de 210. Ce sel est donc très soluble (100 g  $H_2O$  dissolvent à 25° 467 g  $K_2HPO_4, 3H_2O$ ).

Le diagramme de solubilité se termine, à droite, par la ligne de saturation du phosphate tripotassique  $K_3PO_4, 7H_2O$ . Elle atteint à 100 éq.-%  $K^+$  la cote de 424.

La comparaison des diagrammes de solubilité des systèmes ternaires  $K^+ - H^+ - PO_4^{---} - H_2O$  et  $NH_4^+ - H^+ - PO_4^{---} - H_2O$  montre qu'il existe une grande analogie dans la «région acide» (< 50 éq.-%  $K^+$ ). Par contre, la différence est frappante dans les régions de cristallisation des phosphates secondaires et tertiaires (> 50 éq.-%  $K^+$ ). Relevons, en particulier, que le phosphate tripotassique cristallise avec 7 molécules d'eau et se dissout dans 424 mol.-g  $H_2O$  pour 100 éq.-g de ce sel, tandis que le phosphate triammonique cristallise avec 3 molé-

cules d'eau et que sa courbe de saturation atteint pour 100 éq.-%  $\text{NH}_4^+$  la cote de 1600 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$ .

B. *Système limite ternaire*  $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$ .

Dans le système ternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ , le seul sel facilement soluble qui puisse apparaître comme phase solide à  $25^\circ$  est le phosphate monocalcique  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  (symbole  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ). La courbe de saturation de ce composé a été établie par *S. Chapuis-Gottreux* lors de l'étude du système ternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ <sup>15</sup>). Nous avons utilisé les données numériques de cette étude.

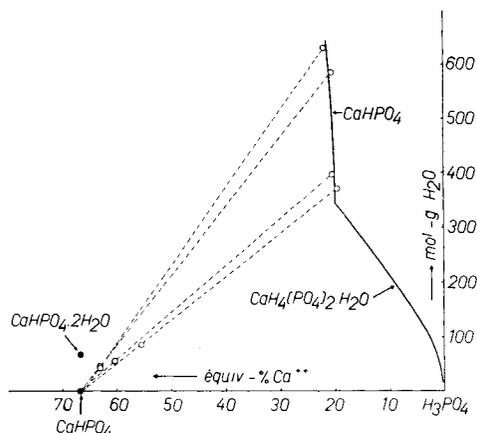


Fig. 3.

On sait que le phosphate bicalcique (symbole  $\text{Ca}^{\text{II}}$ ) peut cristalliser à l'état anhydre et aussi à l'état de dihydrate. Selon *H. Bassett*<sup>16</sup>),

**Tableau II.**

Système ternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$ .  
Solutions saturées de phosphate bicalcique.

N°		éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{H}^+$	éq.-% $\text{PO}_4^{---}$	mol.-g $\text{H}_2\text{O}$
30	solution . . . . .	20,5	79,5	100,0	396,2
	corps de fond humide	60,4	39,6	100,0	56,4
31	solution . . . . .	19,6	80,4	100,0	370,8
	corps de fond humide	55,4	44,6	100,0	86,0
32	solution . . . . .	21,9	78,1	100,0	630,0
	corps de fond humide	62,9	37,1	100,0	42,6
33	solution . . . . .	20,6	79,4	100,0	584,5
	corps de fond humide	63,1	36,9	100,0	45,8

<sup>15</sup>) *Helv.* **34**, 685 (1951).

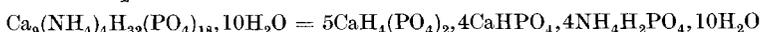
<sup>16</sup>) *H. Bassett*, *Z. anorg. Chem.* **59**, 1 (1908).

la solution simultanément saturée, à 25°, de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique est en équilibre stable avec le  $\text{CaHPO}_4$  anhydre.

Nous avons fait quelques essais de solubilité dans le domaine de saturation du phosphate bicalcique au voisinage du point à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ . Le tableau II indique les résultats de l'analyse des solutions et des corps de fond humides. La composition de la phase solide pure s'établit par la méthode des restes. La fig. 3 montre que tous nos essais ont donné un précipité de phosphate bicalcique anhydre, ce qui confirme les indications de *H. Bassett*.

### C. La formule du sel double $D_{(\text{K})}^{\text{I}}$ .

Le sel double  $D_{(\text{NH}_4)}^{\text{I}}$  est à considérer comme un composé d'addition de phosphate monocalcique, de phosphate bicalcique et de phosphate monoammonique:



Le sel double potassique  $D_{(\text{K})}^{\text{I}}$  se présente sous forme d'aiguilles ou plaques du même type que les cristaux du sel  $D_{(\text{NH}_4)}^{\text{I}}$ . D'autre part, les spectres de diffraction du  $D_{(\text{NH}_4)}^{\text{I}}$  et du  $D_{(\text{K})}^{\text{I}}$  sont pratiquement identiques. Nous en concluons que la structure cristalline de ces deux sels est la même, ce qui nous conduit à admettre pour le sel double  $D_{(\text{K})}^{\text{I}}$  la formule



Nous avons fait des essais en vue de vérifier cette formule. Il n'est pratiquement pas possible de préparer le sel double  $D_{(\text{K})}^{\text{I}}$  à l'état pur, car ce sel retient toujours une certaine quantité de solution-mère qu'on ne peut pas enlever par lavage, le sel  $D_{(\text{K})}^{\text{I}}$  donnant des solutions à saturation incongruente. Par le lavage à l'eau, il donnerait, en se décomposant, du phosphate bicalcique comme nouveau corps de fond. Pour déterminer la formule du sel double, nous étions obligés d'utiliser une méthode indirecte.

Nos déterminations de solubilité, dans le système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à 25°, nous ont permis de délimiter le domaine de saturation du sel  $D_{(\text{K})}^{\text{I}}$ . Nous avons calculé la composition d'un mélange de  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  qui devait donner, à 25°, du sel  $D_{(\text{K})}^{\text{I}}$  à l'état cristallisé et une solution dont le point figuratif devait se trouver sensiblement au milieu de la surface de saturation du  $D_{(\text{K})}^{\text{I}}$ . Pour nos essais, nous avons utilisé de tels mélanges auxquels nous avons encore ajouté une faible quantité de  $\text{KNO}_3$ . Après l'établissement de l'équilibre de saturation au thermostat de 25°, nous avons analysé, d'une part, la solution saturée et, d'autre part, le corps de fond retenant une certaine quantité de solution-mère.

Par la teneur en nitrate de la solution et du corps de fond humide, nous avons pu calculer la proportion de la solution-mère retenue par

le sel cristallisé. En déduisant de la composition du sel humide la teneur de chaque constituant provenant du liquide adhérent, nous avons obtenu la composition du sel  $D_{(K)}^I$  pur.

Les essais 34, 35 et 36 nous ont donné les résultats du tableau III.

Tableau III.

N°		éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% K <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
34	solution . . . . .	10,53	13,75	75,72	3,47	96,53	193,6
	corps de fond humide	23,70	10,37	65,93	1,46	98,54	94,9
35	solution . . . . .	13,04	12,75	74,21	4,52	95,48	236,7
	corps de fond humide	24,78	9,91	65,31	1,95	98,05	110,1
36	solution . . . . .	12,41	12,73	74,86	4,09	95,91	220,0
	corps de fond humide	23,80	10,17	66,03	1,90	98,10	109,2

On calcule la composition du sel double  $D_{(K)}^I$  pur selon la même méthode que nous avons décrite pour l'établissement de la formule du sel  $D_{(NH_4)}^I$ .

Dans le tableau IV nous indiquons la composition du sel double  $D_{(K)}^I$  pur telle qu'elle résulte des essais n° 34, 35 et 36, ainsi que la composition théorique pour les formules suivantes:

Formule A:  $1CaH_4(PO_4)_2, 1CaHPO_4, 1KH_2PO_4, 2H_2O$

Formule B:  $5CaH_4(PO_4)_2, 4CaHPO_4, 4KH_2PO_4, 10H_2O$   
ou  $1,25CaH_4(PO_4)_2, 1CaHPO_4, 1KH_2PO_4, 2,5H_2O$

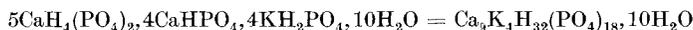
Formule C:  $9CaH_4(PO_4)_2, 8CaHPO_4, 8KH_2PO_4, 18H_2O$   
ou  $1,12CaH_4(PO_4)_2, 1CaHPO_4, 1KH_2PO_4, 2,25H_2O$

Tableau IV.

Composition du sel double  $D_{(K)}^I$ .

	éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% K <sup>+</sup>	éq.-% H <sup>+</sup>	éq.-% PO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	mol.-g H <sub>2</sub> O
Essai n° 34 . .	33,26	7,92	58,82	100,0	23,3
Essai n° 35 . .	33,71	7,76	58,53	100,0	14,1
Essai n° 36 . .	33,69	7,96	58,35	100,0	13,3
Formule A . .	33,33	8,33	58,34	100,0	16,7
Formule B . .	33,33	7,41	59,26	100,0	18,5
Formule C . .	33,33	7,84	58,83	100,0	17,7

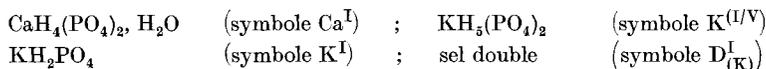
Par analogie avec la formule du sel  $D_{(NH_4)}^I$ , nous admettons pour le phosphate double de calcium et de potassium la formule B, soit



bien que la formule C donne une concordance un peu meilleure entre l'analyse et la composition théorique.

D. *Le système quaternaire*  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à 25°.

L'étude de la solubilité concerne les domaines de saturation des sels suivants:



La composition des solutions saturées que nous avons obtenues est indiquée dans les tableaux V, VI et VII.

**Tableau V.**Système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à 25°.

Points invariants de l'isotherme.

N°	éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% K <sup>+</sup>	éq.-% H <sup>+</sup>	éq.-% PO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	mol.-g H <sub>2</sub> O	Phases solides
37	2,0	12,6	85,4	100,0	68,5	Ca <sup>I</sup> + K <sup>I</sup> + K <sup>(I/V)</sup>
38	8,2	12,4	79,4	100,0	162,6	Ca <sup>I</sup> + K <sup>I</sup> + D <sup>I</sup>
39	11,2	14,0	74,8	100,0	278,5	Ca <sup>II</sup> + K <sup>I</sup> + D <sup>I</sup>
40	16,1	6,6	77,3	100,0	260,0	Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup> + D <sup>I</sup>

Le diagramme de solubilité du système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à 25° est tridimensionnel. Sa base est un triangle équilatéral dont les sommets représentent les composés  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (fig. 4a). Nous choisissons le point figuratif de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  comme origine des deux axes de coordonnées qui seront:

$$x = \text{éq.-% Ca}^{++}; y = \text{éq.-% NH}_4^+$$

L'axe des cotes d'eau est perpendiculaire au plan du triangle de base.

Etant donné que tous les points figuratifs des solutions des tableaux V, VI et VII se trouvent dans la partie du diagramme délimitée par les points  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}^{\text{I}}$  et  $\text{K}^{\text{I}}$  (partie hachurée de la fig. 4a), le diagramme de solubilité que nous avons établi à l'aide de nos essais de saturation (fig. 4) ne concerne que cette partie du triangle.

Signalons que les points figuratifs du phosphate bicalcique et du sel double  $\text{D}^{\text{I(K)}}$  se trouvent à l'extérieur du triangle  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ca}^{\text{I}} - \text{K}^{\text{I}}$ .

Le diagramme de la fig. 4b montre les surfaces de saturation des sels étudiés ainsi que les projections des isohydes correspondant à des valeurs de 50 à 950 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$  pour 100 éq.-g d'électrolytes dissous.

Ce diagramme ressemble beaucoup à celui du système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  publié antérieurement<sup>1)</sup>.

La surface de saturation du phosphate monocalcique s'abaisse à partir de la cote d'eau 344 vers l'arête  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$  du diagramme, avec une pente d'abord faible et presque constante, qui s'accroît ensuite de plus en plus. Elle atteint la cote d'eau zéro au voisinage immédiat de cette arête. Il existe une zone très restreinte de solutions anhydres non saturées.

**Tableau VI.**  
Système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à 25°.  
Solutions saturées de 2 sels.

N°	éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{K}^+$	éq.-% $\text{H}^+$	éq.-% $\text{PO}_4^{---}$	mol.-g $\text{H}_2\text{O}$	Phases solides
a) Ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{(I/V)}}$						
41	0,9	7,6	91,5	100,0	55,0	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{(I/V)}}$
42	1,6	10,0	88,4	100,0	63,8	
43	1,9	11,8	86,3	100,0	66,3	
b) Ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}}$						
44	2,7	12,7	84,6	100,0	81,3	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}}$
45	4,7	12,5	82,8	100,0	114,6	
46	5,8	12,3	81,9	100,0	133,7	
47	7,0	12,5	80,5	100,0	147,8	
48	8,1	12,3	79,6	100,0	159,1	
c) Ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$						
49	9,0	11,1	79,9	100,0	162,4	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$
50	11,0	9,6	79,4	100,0	184,5	
51	12,6	8,6	78,8	100,0	221,5	
52	13,8	7,6	78,6	100,0	234,5	
d) Ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$						
53	17,1	4,8	78,1	100,0	288,3	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
54	18,9	2,1	79,0	100,0	309,0	
e) Ligne à 2 sels $\text{K}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$						
55	9,0	12,5	78,5	100,0	183,4	} $\text{K}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$
56	9,4	12,7	77,9	100,0	192,0	
57	9,5	12,8	77,7	100,0	199,4	
58	9,9	12,9	77,2	100,0	216,1	
59	10,3	13,1	76,6	100,0	231,8	
f) Ligne à 2 sels $\text{K}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$						
60	9,5	15,6	74,9	100,0	324,4	} $\text{K}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
61	7,2	19,6	73,2	100,0	481,2	
62	4,8	24,0	71,2	100,0	681,4	
63	3,0	27,4	69,6	100,0	812,3	
g) Ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$						
64	12,6	11,7	75,7	100,0	278,1	} $\text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$
65	13,8	9,8	76,4	100,0	277,9	

Au voisinage du point figuratif de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apparaît la zone de cristallisation de l'acide phosphorique anhydre. C'est une bande très étroite qui longe l'arête  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ . Sa cote d'eau la plus élevée se trouve au sommet  $\text{H}_3\text{PO}_4$  du diagramme et atteint la valeur de 8,4<sup>17)</sup>.

<sup>17)</sup> Helv. 38, 757 (1955).

**Tableau VII.**  
Système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à 25°.  
Solutions saturées de 1 sel.

N°	éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{K}^+$	éq.-% $\text{H}^+$	éq.-% $\text{PO}_4^{---}$	mol.-g $\text{H}_2\text{O}$	Phases solides
a) Solution saturée de $\text{Ca}^{\text{I}}$						
66	2,6	4,1	93,3	100,0	99,4	} $\text{Ca}^{\text{I}}$
67	6,5	3,9	89,6	100,0	154,2	
68	7,6	8,9	83,5	100,0	159,5	
69	9,8	10,1	80,1	100,0	185,9	
70	10,8	9,1	80,1	100,0	200,2	
71	10,7	3,7	85,6	100,0	208,8	
72	12,4	7,9	79,7	100,0	221,2	
73	16,9	3,5	79,6	100,0	290,0	
b) Solution saturée de $\text{K}^{\text{I}}$						
74	5,9	13,1	81,0	100,0	160,0	} $\text{K}^{\text{I}}$
75	5,2	15,0	79,8	100,0	242,4	
76	2,7	19,3	78,0	100,0	397,8	
77	1,8	26,3	71,9	100,0	722,0	
c) Solution saturée de $\text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$						
78	9,1	11,8	79,1	100,0	169,1	} $\text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$
79	8,5	12,4	79,1	100,0	169,5	
80	8,6	12,4	79,0	100,0	173,7	
81	10,3	10,1	79,6	100,0	186,5	
82	10,7	9,8	79,5	100,0	191,9	
83	10,0	11,9	78,1	100,0	193,2	
84	10,1	12,2	77,7	100,0	196,3	
85	10,3	11,2	78,5	100,0	198,5	
86	12,0	9,3	78,7	100,0	215,1	
87	11,1	12,1	76,8	100,0	234,0	
88	13,7	8,0	78,3	100,0	237,6	
89	14,0	8,5	77,5	100,0	246,3	

Le sel  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  («sel de *Parravano*») est nettement moins soluble que le sel d'ammonium correspondant  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$ . Par conséquent, le sel potassique a une surface de saturation beaucoup plus étendue que le sel  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$  (voir fig. 4, *Helv.* **34**, 892 (1951)). Les essais n° 41 à 43 ont donné des solutions saturées simultanément de  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ . Leurs points figuratifs marquent la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{(\text{IV})}$ . Cette ligne se termine au point à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{(\text{IV})} + \text{K}^{\text{I}}$ , dont les coordonnées sont:

2,0 éq.-%  $\text{Ca}^{++}$ ; 12,6 éq.-%  $\text{K}^+$ ; 85,4 éq.-%  $\text{H}^+$ ; 68,5 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$

La surface de saturation du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  s'abaisse, avec une forte inclinaison, vers la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}}$ . La position de cette ligne est

définie par les essais n° 44 à 48. Partant du point à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{(\text{I/V})} + \text{K}^{\text{I}}$ , elle atteint le point à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$  aux coordonnées suivantes:

8,2 éq.-%  $\text{Ca}^{++}$ ; 12,4 éq.-%  $\text{K}^+$ ; 79,4 éq.-%  $\text{H}^+$ ; 162,6 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$

Le domaine de saturation du sel double  $\text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$  a la forme d'un triangle. Les essais n° 49 à 52 ont donné des solutions appartenant à la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$ ; les essais n° 55 à 59 ont conduit à la ligne à 2 sels  $\text{K}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$ . Plusieurs solutions (n° 78 à 89) n'étaient saturées que de sel  $\text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$ . Elles nous renseignent sur la forme de la surface de saturation du sel double dans le diagramme spatial.

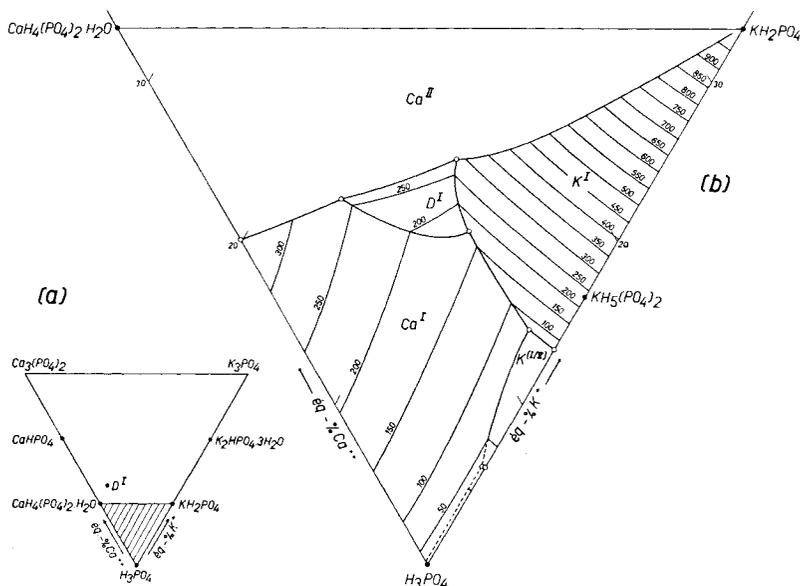


Fig. 4.

Système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$ .

Les nombreuses recherches qui ont été faites dans le système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  ont montré qu'il est difficile d'atteindre l'état de saturation stable en phosphate bicalcique. Ce composé ne se dissout que très lentement dans les solutions peu acides. D'autre part, les solutions qui deviennent sursaturées en phosphate bicalcique, à la suite d'une hydrolyse d'autres sels dissous, n'éliminent le  $\text{Ca}^{\text{II}}$  que très lentement. Il arrive donc que des essais de saturation conduisent à des solutions non saturées ou sursaturées en phosphate bicalcique, même après une longue agitation au thermostat.

Dans nos essais concernant le système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ , nous avons fait les mêmes constatations. Nous

sommes donc obligés de formuler certaines réserves au sujet de l'exactitude des lignes à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ ,  $\text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$  et  $\text{K}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ .

Les solutions n° 53 et 54 sont sans doute saturées de  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ; en effet, leurs cotes d'eau correspondent bien à celles des solutions saturées uniquement de  $\text{Ca}^{\text{I}}$  (p. ex. essais n° 70 et 73). Mais nous ne sommes pas sûrs que les points figuratifs de ces solutions appartiennent aussi à la surface de saturation stable du phosphate bicalcique.

Il en est de même pour les essais n° 64 et 65 qui ont donné des solutions saturées de  $\text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$ , mais qui, peut-être, n'étaient pas en équilibre stable avec le  $\text{Ca}^{\text{II}}$ .

Les points figuratifs des essais n° 60 à 63 sont situés sur la surface de saturation du  $\text{K}^{\text{I}}$ , mais ils pourraient ne pas appartenir à la surface de saturation stable du  $\text{Ca}^{\text{II}}$ .

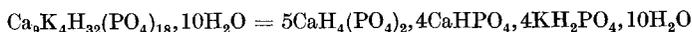
Par contre, il y a lieu d'admettre que, dans la fig. 4, les lignes à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{(\text{IV})}$ ,  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$  et  $\text{K}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$  marquent bien l'état de saturation stable.

#### RÉSUMÉ.

1° Le diagramme de solubilité du système ternaire  $\text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  est établi pour une température de 25°. Il comprend les courbes de saturation des composés suivants :



2° Il existe un phosphate double de calcium et de potassium pour lequel la formule suivante a été adoptée :



3° L'étude de la solubilité dans des solutions composées de phosphate monocalcique, de phosphate monopotassique, d'acide phosphorique et d'eau a conduit à l'établissement du diagramme de solubilité à 25° du système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  dans les domaines des sels facilement solubles.

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