

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



### II. Les solutions simultanément saturées, à 25°, de phosphate monocalcique et de phosphate monopotassique

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

(14 III 56)

Dans le cadre de nos travaux sur le système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ , nous avons publié, en 1953, un diagramme de solubilité pour les solutions simultanément saturées, à 25°, de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique<sup>1)</sup>.

Nous communiquons dans le présent mémoire les résultats d'une étude analogue qui concerne le système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ . Nous avons préparé et analysé des solutions saturées de phosphate monocalcique  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  (symbole  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ) et de phosphate monopotassique  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (symbole  $\text{K}^{\text{I}}$ ), et, à l'aide des coordonnées de ces solutions, nous avons construit, pour 25°, le diagramme de solubilité des solutions saturées, à la fois, de  $\text{Ca}^{\text{I}}$  et de  $\text{K}^{\text{I}}$ .

Pour ce système quinaire «potassique», nous nous servons du même type de diagramme que pour le système quinaire «ammonique» décrit antérieurement<sup>2)</sup>. Toutes les valeurs sont rapportées à 100 éq.-g d'électrolytes dissous. Le diagramme de solubilité est un prisme à base triangulaire composé d'un certain nombre de «solides de saturation». Les points figuratifs des solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate monopotassique sont situés sur la surface de contact des solides de saturation du  $\text{Ca}^{\text{I}}$  et du  $\text{K}^{\text{I}}$  («surface à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}}$ »).

Dans le diagramme prismatique, la surface à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}}$  est délimitée par les courbes suivantes:

- ligne à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}}$  dans le système quaternaire limite  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ ;
- ligne à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$  ( $\text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}} = \text{Ca}_9\text{K}_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18}, 10\text{H}_2\text{O}$ , voir mémoire précédent<sup>3)</sup>);
- ligne à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}} + \text{K}^{(\text{I/V})}$  ( $\text{K}^{(\text{I/V})} = \text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ , voir mémoire précédent<sup>3)</sup>);
- ligne à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}} + \text{K}^0$  ( $\text{K}^0 = \text{KNO}_3$ ).

Les valeurs numériques se rapportant à la ligne à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}}$  du système quaternaire limite ont été indiquées antérieurement (essais n° 44 à 48 du mémoire précédent). Dans le tableau I, nous avons réuni

<sup>1)</sup> Helv. **36**, 1980 (1953).

<sup>2)</sup> Helv. **33**, 2029 (1950); **33**, 2045 (1950).

<sup>3)</sup> Helv. **39**, 841 (1956).

les résultats des essais de saturation qui concernent les trois lignes à 3 sels situées à l'intérieur du prisme.

**Tableau I.**

Système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$ .

Solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate monopotassique.

N°	éq.-% $\text{Ca}^{++}$ (x)	éq.-% $\text{K}^+$ (y)	éq.-% $\text{H}^+$	éq.-% $\text{NO}_3^-$ (z)	éq.-% $\text{PO}_4^{---}$	mol.-g $\text{H}_2\text{O}$ (n)	Phases solides
38	8,2	12,4	79,4	—	100,0	162,6	} $\text{Ca}^I + \text{K}^I + \text{D}_{(\text{K})}^I$
90	8,4	13,5	78,1	2,3	97,7	151,0	
91	8,7	14,7	76,6	4,6	95,4	144,0	} $\text{Ca}^I + \text{K}^I + \text{D}_{(\text{K})}^I + \text{K}^0$
92	8,9	15,5	75,6	6,2	93,8	144,1	
93	7,7	15,4	76,9	5,3	94,7	127,2	} $\text{Ca}^I + \text{K}^I + \text{K}^0$
94	6,0	15,1	78,9	4,5	95,5	111,2	
95	5,0	15,0	80,0	4,1	95,9	97,6	} $\text{Ca}^I + \text{K}^I + \text{K}^{(I/V)} + \text{K}^0$
96	3,9	15,1	81,0	3,5	96,5	81,4	
97	2,6	14,7	82,7	3,1	96,9	64,1	} $\text{Ca}^I + \text{K}^I + \text{K}^{(I/V)}$
98	2,5	14,6	82,9	3,0	97,0	65,7	
99	2,4	14,0	83,6	1,9	98,1	63,1	} $\text{Ca}^I + \text{K}^I + \text{K}^{(I/V)}$
100	2,3	13,4	84,3	0,9	99,1	64,9	
37	2,0	12,6	85,4	—	100,0	68,5	

Dans l'essai n° 92, nous avons obtenu la solution saturée des 4 phases solides suivantes :

phosphate monocalcique	$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ ,
phosphate monopotassique	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,
phosphate double de Ca et de K	$\text{Ca}_9\text{K}_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18}, 10\text{H}_2\text{O}$ ,
nitrate de potassium	$\text{KNO}_3$ ,

et l'essai n° 97 a conduit à la solution saturée de

phosphate monocalcique	$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ ,	phosphate acide de potassium	$\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$ ,
phosphate monopotassique	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,	nitrate de potassium	$\text{KNO}_3$ .

Pour représenter les solutions saturées de  $\text{Ca}^I$  et de  $\text{K}^I$ , nous utilisons deux diagrammes tridimensionnels (voir Helv. 36, 1980 (1953)); le premier donne la teneur en  $\text{NO}_3^-$  (z) en fonction de la teneur en  $\text{Ca}^{++}$  (x) et  $\text{K}^+$  (y), le deuxième la teneur en eau (n), également en fonction de x et y. Dans chacun des diagrammes, on construit des lignes d'égaux cotes (isonitrates pour  $z = 1, 2, 3, 4, 5$  et  $6$  éq.-%  $\text{NO}_3^-$ ; isohydrés pour  $n = 75, 100, 125$  et  $150$  mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$ ), puis on projette ces lignes sur le triangle de base.

Dans la fig. 1, ces projections sont réunies dans le même diagramme triangulaire. La figure montre, en outre, la projection des lignes à 3 sels qui délimitent la surface à 2 sels  $\text{Ca}^I + \text{K}^I$ .

Ces projections n'occupent qu'une petite partie de la surface du triangle de base dont les sommets sont les points figuratifs de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (voir fig. 1 a). C'est pourquoi nous avons construit la région de la surface de saturation  $\text{Ca}^I + \text{K}^I$  à une échelle plus grande. Le diagramme de la fig. 1 b correspond à la surface hachurée de la fig. 1 a.

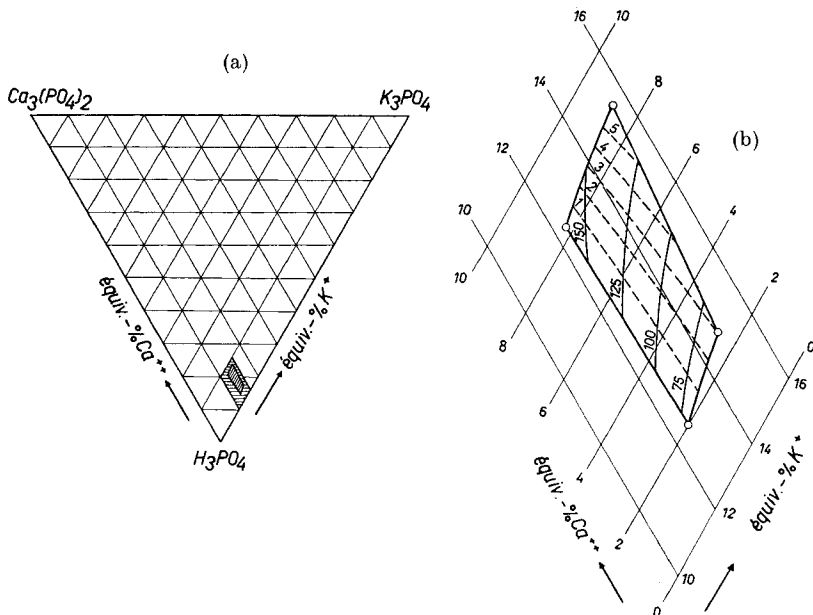


Fig. 1.

Système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$ .  
Surface à 2 sels  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Le diagramme de solubilité de la fig. 1 b montre qu'il suffit d'introduire une petite quantité de  $\text{NO}_3^-$  dans les solutions contenant les constituants  $\text{Ca}^{++}, \text{K}^+, \text{H}^+, \text{PO}_4^{---}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , pour atteindre la saturation en  $\text{KNO}_3$ . Les solutions saturées en  $\text{Ca}^I, \text{K}^I$  et  $\text{KNO}_3$  renferment au maximum 6,2 éq.-%  $\text{NO}_3^-$  (au point à 4 sels  $\text{Ca}^I + \text{K}^I + \text{D}_{(\text{K})}^I + \text{K}^0$ ). La cote d'eau est alors 144,1 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$ .

La solution qui correspond à ce point contient pour 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  26,8 g  $\text{KNO}_3$ , tandis que 100 g d'eau pure dissolvent, à  $25^\circ$ , 37,5 g  $\text{KNO}_3$ . La présence des phosphates et de l'acide phosphorique diminue donc sensiblement la solubilité du  $\text{KNO}_3$  dans l'eau.

Lors de l'étude de la surface de saturation  $\text{Ca}^I + \text{NH}_4^I$  dans le système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$  <sup>1)</sup>, il a été constaté qu'il existe une solution simultanément saturée en  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  + sel double  $\text{D}_{(\text{NH}_4)}^I + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Le tableau II indique la composition de cette solution ainsi que celle de la solution correspondante du système quinaire potassique.

**Tableau II.**

Comparaison des systèmes quinaires ammonique et potassique.

Système quinaire	Composition, en éq.-%						mol.-g H <sub>2</sub> O
	Ca <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	
Ca <sup>++</sup> – NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> – H <sup>+</sup> – NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – PO <sub>4</sub> <sup>---</sup> – H <sub>2</sub> O Sol. sat. à 25° de Ca <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> + D <sub>(NH<sub>4</sub>)<sup>I</sup> + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></sub>	21,6	—	56,5	21,9	73,8	26,2	143,2
Ca <sup>++</sup> – K <sup>+</sup> – H <sup>+</sup> – NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – PO <sub>4</sub> <sup>---</sup> – H <sub>2</sub> O Sol. sat. à 25° de Ca <sup>I</sup> + K <sup>I</sup> + D <sub>(K)</sub> <sup>I</sup> + KNO <sub>3</sub>	8,9	15,5	—	75,6	6,2	93,8	144,1

La différence entre ces deux solutions est frappante. Elle provient du fait que le nitrate de potassium est beaucoup moins soluble que le nitrate d'ammonium (100 g H<sub>2</sub>O dissolvent respectivement 37,5 g KNO<sub>3</sub> ou 213,8 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>).

Il résulte de notre étude sur l'étendue de la surface de saturation Ca<sup>I</sup> + K<sup>I</sup> dans le système quinaire Ca<sup>++</sup> – K<sup>+</sup> – H<sup>+</sup> – NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – PO<sub>4</sub><sup>---</sup> – H<sub>2</sub>O à 25° que certains procédés de préparation de phosphates, réalisables dans le système quinaire Ca<sup>++</sup> – NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – H<sup>+</sup> – NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – PO<sub>4</sub><sup>---</sup> – H<sub>2</sub>O, ne peuvent pas être appliqués au système quinaire potassique dont nous nous sommes occupés.

## RÉSUMÉ.

1° Nous communiquons la composition de 13 solutions appartenant au système quinaire Ca<sup>++</sup> – K<sup>+</sup> – H<sup>+</sup> – NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – PO<sub>4</sub><sup>---</sup> – H<sub>2</sub>O, qui, à 25°, sont simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate monopotassique.

2° Le diagramme de solubilité de la surface à 2 sels Ca<sup>I</sup> + K<sup>I</sup> (solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate monopotassique) est établi pour la température de 25°.

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