

133. Contribution à l'étude du système quinaire



XVIII. Les solutions simultanément saturées, à 25°, de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique

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

(27 IV 56)

Dans plusieurs publications antérieures, nous nous sommes occupés de la préparation du phosphate monocalcique à partir de phosphorite et d'acide nitrique.

Il résulte d'une étude se rapportant au système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ qu'on peut obtenir ce composé, avec un bon rendement, par les opérations suivantes:

1. dissolution de la phosphorite dans l'acide nitrique en excès;
2. élimination des corps étrangers insolubles par filtration;
3. neutralisation du filtrat par la chaux, par le phosphate bicalcique ou par le phosphate tricalcique.

Nos recherches concernant le système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ ont montré qu'on peut également obtenir du phosphate monocalcique, en utilisant de l'ammoniac pour la neutralisation du filtrat, à la place de la chaux.

Le phosphate monocalcique est très soluble dans l'eau. Ce sel présente une solubilité incongruente; en même temps qu'il se dissout, il y a précipitation de phosphate bicalcique. On peut éviter la formation de ce précipité si l'on utilise, comme solvant, de l'eau contenant une certaine quantité d'acide phosphorique libre.

La présence de nitrate de calcium diminue la solubilité du phosphate monocalcique. Par contre, l'addition d'acide nitrique au solvant augmente fortement la solubilité de ce sel. Une étude consacrée au domaine de saturation du phosphate monocalcique dans le système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ ³⁾ a conduit à un diagramme qui permet d'établir la solubilité à 25° du phosphate monocalcique en fonction de la teneur en Ca^{++} , NH_4^+ , H^+ et NO_3^- du solvant.

¹⁾ Helv. **37**, 607 (1954).

²⁾ Helv. **37**, 2363 (1954).

³⁾ Helv. **34**, 2348 (1951).

D'autre part, on connaît, dans le même système quinaire à 25°, la composition des solutions saturées simultanément de phosphate monocalcique et d'un nitrate simple ou double de Ca^{++} et de NH_4^+ 4).

Pour obtenir des rendements élevés en phosphate monocalcique cristallisé, par neutralisation des filtrats de désagrégation, il y a lieu de tenir compte des facteurs suivants:

1. Puisque la solubilité du phosphate monocalcique diminue avec l'abaissement de l'acidité du milieu, on a intérêt à utiliser une quantité de base aussi grande que possible. Toutefois, il faut arrêter l'addition de la base au moment où la solution-mère, déjà saturée en phosphate monocalcique, devient saturée d'une deuxième phase solide, en particulier de phosphate bicalcique. En effet, l'emploi d'une trop grande quantité de base conduirait à la transformation du phosphate monocalcique solide en phosphate bicalcique qui s'ajouterait au corps de fond. En même temps, le rendement en phosphate monocalcique diminuerait.

2. Pour que la quantité de phosphate monocalcique restant dans la solution-mère devienne minime, il est avantageux d'opérer avec des solutions contenant les électrolytes à une concentration élevée. Il faut donc introduire, dans ce procédé, relativement peu d'eau. Il est cependant nécessaire d'utiliser assez d'eau pour éviter la cristallisation d'un des nitrates qui apparaîtrait ainsi dans le corps de fond à côté du phosphate monocalcique.

Ces considérations nous ont conduits à étudier, dans le système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$, le domaine des solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique. Dans le diagramme de solubilité établi pour la température de 25°, les solutions saturées de ces deux sels sont représentées par une surface. Celle-ci est délimitée par un certain nombre de «lignes à 3 sels» qui représentent des solutions simultanément saturées de 3 phases solides, soit de phosphate monocalcique, de phosphate bicalcique et d'un troisième sel qui peut être un nitrate simple ou double de Ca^{++} et de NH_4^+ ou encore un phosphate double de calcium et d'ammonium.

Les phases solides qui apparaissent à 25° dans la région qui a fait l'objet de notre étude, sont les suivantes:

phosphate monocalcique	$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca ^I)
phosphate bicalcique	CaHPO_4	(symbole Ca ^{II})
phosphate double de Ca^{++} et NH_4^+	$\text{Ca}_9(\text{NH}_4)_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	(symbole D ^I)
nitrate de calcium tétrahydraté	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca ⁴)
nitrate double de Ca^{++} et NH_4^+	$5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	(symbole D ^{5.1.10})
nitrate double de Ca^{++} et NH_4^+	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(symbole D ^{1.1.3})
nitrate d'ammonium	NH_4NO_3	(symbole NH ₄ ⁰)

4) Helv. 37, 282 (1954).

Les coordonnées des diagrammes de solubilité.

Pour la construction des diagrammes de solubilité de systèmes quinaires constitués d'un solvant, de 3 cations et de 2 anions, il est d'usage de rapporter toutes les valeurs à 100 équivalents-grammes d'électrolytes dissous. On porte sur les 2 axes horizontaux les éq.-% de 2 des 3 cations du système et sur l'axe vertical les éq.-% de l'un des anions (voir *Helv.* 33, 2040 (1950)). Le diagramme de solubilité, établi pour une température donnée, prend ainsi la forme d'un prisme à base triangulaire dont les 6 sommets sont les points figuratifs des 6 électrolytes binaires du système.

Ce type de diagramme que nous appelons «diagramme général» est représenté à la fig. 1.

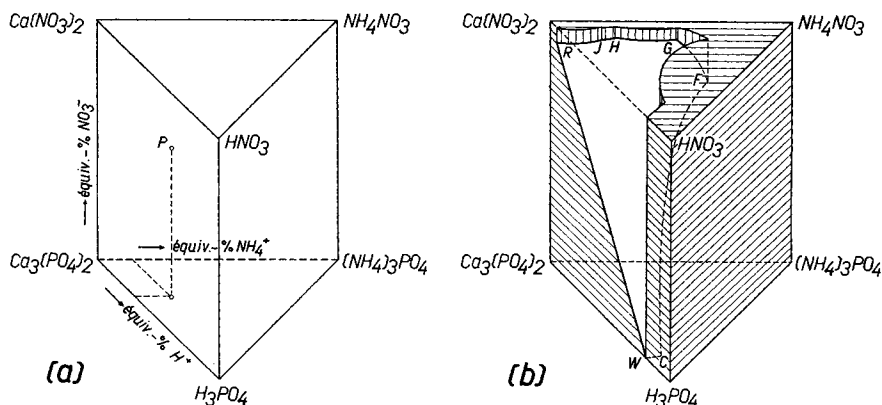


Fig. 1.

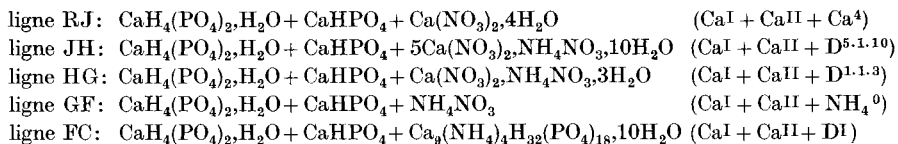
Système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ à 25° .

Surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ (coordonnées du «diagramme général»).

Le prisme est composé d'un certain nombre de «solides de saturation» dont chacun correspond à l'ensemble de toutes les solutions saturées d'une phase solide définie.

Les surfaces communes à deux solides de saturation représentent des solutions saturées de deux phases solides. Ainsi toutes les solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique ont leurs points figuratifs sur la surface de contact des solides de saturation de Ca^{I} et de Ca^{II} («surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ »).

A l'aide des données des tableaux I, II et III, on peut établir l'étendue de la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$. Celle-ci est représentée, en perspective, dans la fig. 1 b. Elle est délimitée, à l'intérieur du prisme, par les «lignes à 3 sels» suivantes:



La représentation de la surface $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ avec les coordonnées du diagramme général ne se prête pas bien à l'établissement des valeurs numériques se rapportant à la préparation du phosphate monocalcique à partir de phosphorite et d'acide nitrique. En particulier, ce diagramme ne donne pas d'indications au sujet de la teneur en eau des diverses solutions saturées de Ca^{I} et de Ca^{II} .

Pour pouvoir résoudre les problèmes qui nous intéressent, il est préférable d'utiliser un diagramme établi avec d'autres coordonnées.

Lors d'une étude antérieure concernant le solide de saturation du phosphate monocalcique³), nous avons utilisé un «diagramme spécial I» construit de la façon suivante:

On considère une solution contenant les constituants Ca^{++} , NH_4^+ , H^+ , NO_3^- , PO_4^{---} et H_2O comme une dissolution de phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ dans un solvant composé de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , HNO_3 et H_2O . Toutes les valeurs sont rapportées à 100 éq.-g NO_3^- . Dans un diagramme tridimensionnel, on porte sur les axes de coordonnées horizontaux les éq.-% HNO_3 (= x) et les éq.-% NH_4NO_3 (= y) et sur l'axe vertical la quantité d'eau du solvant en mol.-g H_2O (= z) pour 100 éq.-g NO_3^- .

Les 3 valeurs x, y et z d'un point P du diagramme définissent la composition du solvant seul. La quatrième coordonnée d'une solution saturée de phosphate monocalcique est la «cote» n du point P. Elle indique le nombre d'équivalents-grammes de phosphate monocalcique qu'on doit dissoudre dans l'unité de solvant (contenant 100 éq.-g NO_3^-) pour obtenir la saturation en phosphate monocalcique. Nous avons indiqué antérieurement⁵) les formules pour le calcul des coordonnées du diagramme spécial I à partir des coordonnées du diagramme général et réciproquement.

Les points figuratifs des solutions saturées simultanément de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique sont situés sur une surface (surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$) à l'intérieur du diagramme prismatique. Nous avons construit, dans la fig. 2 b, les lignes à 3 sels qui délimitent cette surface dans la région étudiée (jusqu'à la valeur $z = 1250$ mol.-g H_2O pour 100 éq.-g NO_3^-).

Comme le montre la fig. 2 b, la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ présente une pente très raide. C'est pourquoi la projection des isohydes sur le

⁵) Helv. **34**, 2364 (1951).

triangle de base donnerait une série de courbes très serrées qu'il serait difficile d'utiliser pour établir la composition exacte de solutions saturées de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$.

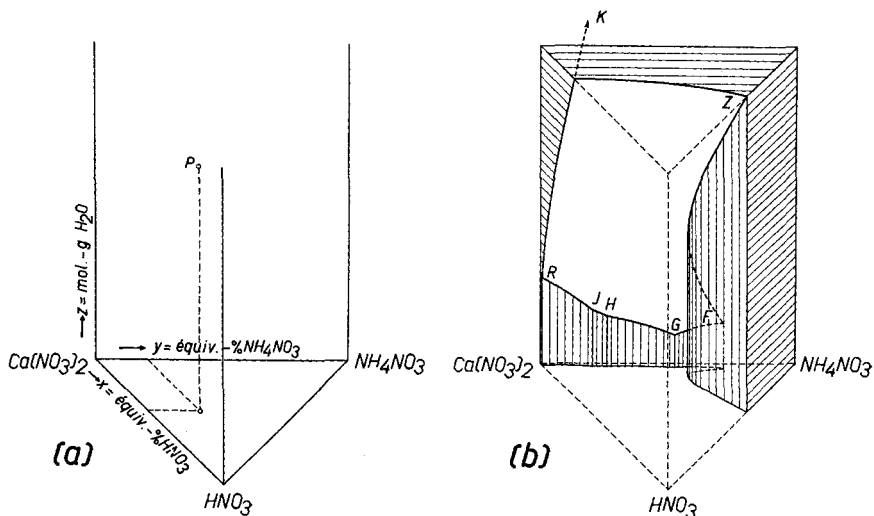


Fig. 2.

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

Surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ (coordonnées du «diagramme spécial I»).

Afin d'obtenir un «diagramme de travail» permettant de lire des coordonnées avec précision, nous préférons projeter la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$, non pas verticalement sur le triangle de base $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{HNO}_3$, mais horizontalement sur la paroi postérieure du diagramme prismatique. Nous projetons donc la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ dans la *direction parallèle à l'arête $\text{HNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$* sur la face verticale passant par l'arête $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$ du prisme.

En opérant ainsi, on obtient un diagramme plan (fig. 3, voir p. 1139) avec les axes de coordonnées suivants:

axe horizontal de gauche à droite:

$$\text{éq.-% } \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{éq.-% } \text{HNO}_3 = x + y, \text{ donc:}$$

axe horizontal de droite à gauche: $\text{éq.-% } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = u = 100 - x - y$;

axe vertical: mol.-g H_2O pour 100 éq.-g $\text{NO}_3^- = z$.

Pour définir, dans cette projection, la teneur en HNO_3 des diverses solutions saturées de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$, on fait, à travers le diagramme tridimensionnel, une série de coupes verticales parallèles au plan de projection. Les lignes d'intersection de ces coupes avec la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ sont des lignes d'égale teneur en HNO_3 des solutions saturées de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$. Ces lignes, que nous appellerons «isoacides»,

sont également projetées sur la face postérieure du diagramme spatial (voir fig. 3).

Connaissant les valeurs u et z (coordonnées horizontales et verticales de la fig. 3) d'une solution saturée de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$, on peut établir la valeur de x (éq.-% HNO_3) par interpolation entre les isoacides de la fig. 3. Puis on trouve par la relation

$$u + x + y = 100$$

la teneur relative en NH_4NO_3 (y).

La quatrième valeur qui définit une solution saturée de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ est la «cote»; elle indique la quantité de phosphate monocalcique qu'on doit dissoudre dans l'unité de solvant (100 éq.-g NO_3^-) pour obtenir la saturation simultanée en Ca^{I} et Ca^{II} . On peut tracer, sur la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ du diagramme tridimensionnel, des lignes d'égaux cotes et les projeter sur la face postérieure du diagramme. On obtient ainsi une série d'«isophosphates» (voir fig. 3), à l'aide desquelles on peut trouver, par interpolation, la cote du phosphate monocalcique de toute solution de la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$, pour laquelle les valeurs des coordonnées u et z sont connues.

RÉSULTATS.

Dans les tableaux I à V, nous indiquons la composition des solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique qui ont été obtenues à la température de 25°.

Tableau I.

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

Points invariants de l'isotherme de 25°.

(Coordonnées du diagramme général.)

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	mol.-g H_2O	Phases solides
1	76,8	19,2	4,0	95,4	4,6	202,4	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}^{\text{A}} + \text{D}^{5.1.10}$
2	76,3	19,0	4,7	94,5	5,5	201,2	
J (moy. 1/2)	76,5	19,1	4,4	95,0	5,0	201,8	
3	71,8	24,3	3,9	95,3	4,7	179,0	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$
4	71,4	24,6	4,0	95,5	4,5	182,6	
H (moy. 3/4)	71,6	24,4	4,0	95,4	4,6	180,8	
5	46,0	49,3	4,7	94,4	5,6	111,7	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$
6	45,7	49,3	5,0	94,3	5,7	111,8	
G (moy. 5/6)	45,9	49,3	4,8	94,4	5,6	111,7	
7	29,6	57,5	12,9	84,4	15,6	148,6	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4^0 + \text{D}^{\text{I}}$
8	27,7	56,7	15,6	81,3	18,7	142,8	
9	25,7	58,9	15,4	81,6	18,4	151,7	
F (moy. 7-9)	27,7	57,7	14,6	82,4	17,6	147,7	

Tableau II.

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

Lignes à 3 sels.

(Coordonnées du diagramme général.)

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	mol.-g H_2O	Phases solides
a) Ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}^{\text{I}}$							
R	94,9	—	5,1	93,7	6,3	317,0	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}^{\text{I}}$
10	83,1	11,4	5,5	93,5	6,5	249,6	
b) Ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{5.1.10}$							
J	76,5	19,1	4,4	95,0	5,0	201,8	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{5.1.10}$
11	71,8	24,3	3,9	95,3	4,7	179,0	
c) Ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{1.1.3}$							
H	71,6	24,4	4,0	95,4	4,6	180,8	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$
12	57,9	37,6	4,5	94,6	5,4	153,3	
d) Ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4^0$							
G	45,9	49,3	4,8	94,4	5,6	111,7	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$
13	34,4	56,4	9,2	88,9	11,1	145,4	
14	30,5	57,5	12,0	85,6	14,4	148,4	
e) Ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{\text{I}}$							
F	27,7	57,7	14,6	82,4	17,6	147,7	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4^0 + \text{D}^{\text{I}}$
15	30,8	51,3	17,9	78,2	21,8	190,7	
16	32,5	45,5	22,0	73,2	26,8	221,7	
17	34,7	37,3	28,0	65,6	34,4	267,0	
18	36,2	34,6	29,2	63,1	36,9	312,9	
19	35,4	30,7	33,9	57,2	42,8	319,1	
20	33,8	26,1	40,1	49,2	50,8	333,8	
21	33,3	23,8	42,9	45,7	54,3	330,2	
22	31,8	20,3	47,9	39,4	60,6	330,1	
23	27,5	17,4	55,1	30,1	69,9	322,7	
24	25,8	15,8	58,4	26,1	73,9	317,7	
25	25,1	15,5	59,4	24,6	75,4	314,7	
26	23,3	14,3	62,4	21,1	78,9	305,1	
27	22,0	13,9	64,1	18,8	81,2	298,0	
28	21,0	13,2	65,8	17,0	83,0	294,0	
29	19,9	12,4	67,7	14,7	85,3	287,6	

Remarques: Les essais 25 à 29 ont donné des solutions saturées de Ca^{I} , de Ca^{II} et de D^{I} qui renferment pour 2 ions-g PO_4^{---} moins de 1 ion-g Ca^{++} . Ces solutions ne peuvent pas être représentées par un point figuratif dans le diagramme spécial I.

Dans une étude antérieure se rapportant au solide de saturation du phosphate monocalcique dans le système quinaire³⁾, nous avons indiqué qu'on peut construire, pour ces solutions, un «diagramme spécial II». Les solutions contenant les constituants Ca^{++} , NH_4^+ , H^+ , NO_3^- , PO_4^{---} et H_2O sont considérées comme des dissolutions de phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans un solvant composé de H_2O et des ions NH_4^+ , H^+ , NO_3^- et PO_4^{---} . Les divers solvants sont alors représentés avec les coordonnées des «diagrammes carrés», et la teneur en phosphate monocalcique pour l'unité de solvant (100 éq.-g d'électrolytes de «solvant») devient la «cote».

Tableau III.

Système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ à 25°.
Solutions saturées de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$.
(Coordonnées du diagramme général.)

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{--}	mol.-g H_2O	Phases solides
A) Système limite quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$							
30	89,4	—	10,6	87,5	12,5	389,0	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
31	79,4	—	20,6	75,2	24,8	466,0	
32	69,8	—	30,2	63,8	36,2	477,0	
33	58,7	—	41,3	49,9	50,1	480,0	
34	55,6	—	44,4	45,9	54,1	474,1	
35	50,5	—	49,5	39,5	60,5	458,0	
36	46,9	—	53,1	34,7	65,3	461,0	
37	44,2	—	55,8	30,3	69,7	465,6	
38	36,5	—	63,5	21,0	79,0	446,0	
B) Système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$							
39	68,6	22,6	8,8	89,8	10,2	268,8	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
40	58,8	18,2	23,0	72,1	27,9	367,0	
41	50,1	14,3	35,6	56,3	43,7	402,4	
42	41,8	10,5	47,7	40,8	59,2	423,2	
43	38,8	6,0	55,2	31,0	69,0	416,0	
44	48,5	37,1	14,4	82,3	17,7	251,2	
45	44,6	27,4	28,0	65,1	34,9	333,1	
46	34,1	16,9	49,0	37,5	62,5	365,6	
47	26,1	13,6	60,3	24,2	75,8	320,5	

Tableau IV.

Système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ à 25°.
Points invariants et lignes à 3 sels de l'isotherme de 25°.
(Coordonnées du diagramme spécial I.)

N°	éq.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	éq.-% NH_4NO_3	éq.-% HNO_3	mol.-g H_2O	éq.-g Ca^{I}	Phases solides
a) Ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}^{\text{I}}$						
R	99,1	—	0,9	337,4	6,8	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}^{\text{I}}$
10	86,6	12,1	1,3	265,8	6,9	
b) Ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{5.1.10}$						
J	78,8	20,1	1,1	211,6	5,3	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{5.1.10}$
11	74,9	24,3	0,8	192,7	4,9	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{5.1.10}$
c) Ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{1.1.3}$						
H	73,5	25,6	0,9	188,8	4,9	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$
12	59,2	39,8	1,0	161,1	5,7	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{1.1.3}$
d) Ligne à 3 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4^0$						
G	46,6	52,2	1,2	117,4	6,0	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$
13	34,5	63,5	2,0	161,4	12,5	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4^0$
14	30,0	67,2	2,8	170,6	16,8	

Tableau IV (Suite).

N ^o	éq.-% Ca(NO ₃) ₂	éq.-% NH ₄ NO ₃	éq.-% HNO ₃	mol.-g H ₂ O	éq.-g Ca ^I	Phases solides
e) Ligne à 3 sels Ca ^I + Ca ^{II} + D ^I						
F	26,5	70,0	3,5	175,7	21,3	} Ca ^I + Ca ^{II} + D ^I
15	30,0	65,7	4,3	239,2	27,9	
16	32,2	62,2	5,6	297,0	36,7	
17	35,5	56,8	7,7	398,3	52,4	
18	37,9	54,8	7,3	486,9	58,6	
19	36,9	53,7	9,4	545,2	74,8	
20	34,3	53,0	12,7	661,9	103,5	
21	33,3	52,0	14,7	703,0	118,9	
22	29,4	51,6	19,0	812,8	154,0	
23	13,9	57,9	28,2	1033,8	232,3	
24	4,6	60,7	34,7	1171,4	283,6	

Tableau V.

Système quinaire Ca⁺⁺-NH₄⁺-H⁺-NO₃⁻-PO₄⁻⁻⁻⁻-H₂O à 25°.
Solutions saturées de Ca^I + Ca^{II}.
(Coordonnées du diagramme spécial I.)

N ^o	éq.-% Ca(NO ₃) ₂	éq.-% NH ₄ NO ₃	éq.-% HNO ₃	mol.-g H ₂ O	éq.-g Ca ^I	Phases solides
A) Système limite quaternaire Ca ⁺⁺ -H ⁺ -NO ₃ ⁻ -PO ₄ ⁻⁻⁻⁻ -H ₂ O						
30	97,4	—	2,6	442,2	14,3	} Ca ^I + Ca ^{II}
31	94,6	—	5,4	614,2	32,9	
32	90,4	—	9,6	738,2	56,7	
33	84,2	—	15,8	945,3	100,4	
34	81,8	—	18,2	1012,5	117,7	
35	76,7	—	23,3	1133,9	153,2	
36	72,3	—	27,7	1295,8	187,8	
37	69,1	—	30,9	1498,8	230,1	
38	48,6	—	51,4	2060,9	376,2	
B) Système quinaire Ca ⁺⁺ -NH ₄ ⁺ -H ⁺ -NO ₃ ⁻ -PO ₄ ⁻⁻⁻⁻ -H ₂ O						
39	72,6	25,2	2,2	297,5	11,4	} Ca ^I + Ca ^{II}
40	68,6	25,3	6,1	502,6	38,7	
41	63,1	25,3	11,6	701,6	77,6	
42	54,2	25,5	20,3	1012,2	144,9	
43	50,8	19,4	29,8	1304,8	222,6	
44	51,8	45,0	3,2	301,6	21,5	
45	50,7	42,0	7,3	502,8	53,6	
46	35,4	45,2	19,4	947,5	166,8	
47	3,6	56,1	40,3	1270,5	312,7	

Les solutions saturées de Ca^I + Ca^{II} qui appartiennent au diagramme spécial II renferment beaucoup d'eau et leurs cotes de phosphate monocalcique sont très élevées. Pour la préparation du phosphate monocalcique à partir de la phosphorite et de l'acide nitrique, cette région de saturation simultanée de Ca^I + Ca^{II} ne présente donc guère d'intérêt.

Diagramme.

Les solutions saturées de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique du domaine du diagramme spécial I sont représentées à la fig. 3, selon les indications de la p. 1135.

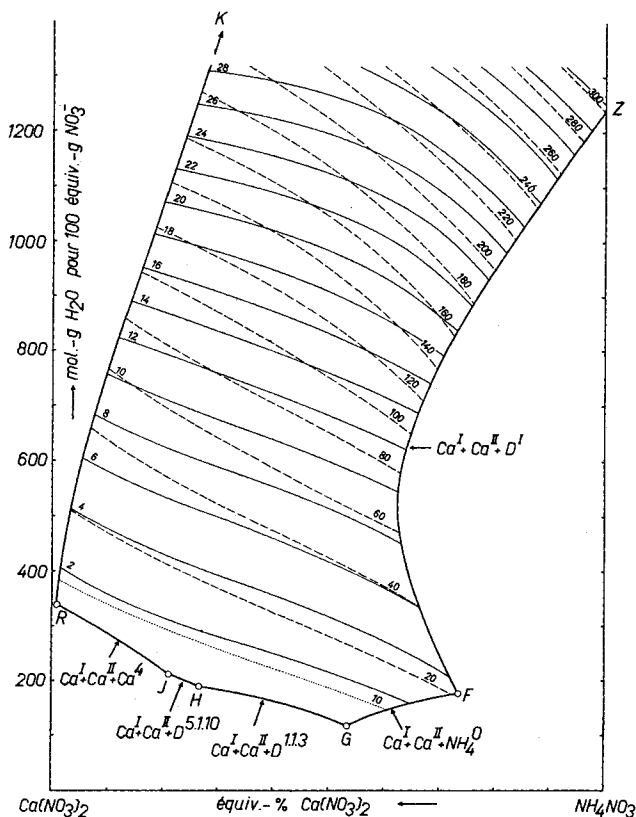


Fig. 3.

Système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ à 25° .
 Solution saturée de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique
 (coordonnées du « diagramme spécial I »).

On reconnaît, dans la partie inférieure du diagramme, les lignes à 3 sels qui correspondent à la saturation simultanée en Ca^{I} , en Ca^{II} et en un nitrate, soit :

- ligne R-J : saturation en $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- ligne J-H : saturation en $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- ligne H-G : saturation en $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- ligne G-F : saturation en $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4\text{NO}_3$

La courbe RK représente les solutions saturées de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ du système limite quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$. Dans la fig. 3, le point K se trouverait à droite du diagramme au-dessus du

point Z; le diagramme de solubilité de ce système quaternaire, que nous avons établi antérieurement¹⁾, permet de déterminer ses coordonnées dans le diagramme spécial I. On trouve:

$$\left. \begin{array}{l} 0 \text{ éq.-% Ca(NO}_3)_2 \\ 100 \text{ éq.-% HNO}_3 \\ 3460 \text{ mol.-g H}_2\text{O} \\ 770 \text{ éq.-g CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ point K}$$

Les solutions saturées de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{D}^{\text{I}}$ ont leurs points figuratifs sur la courbe FZ. Au point Z, cette ligne à 3 sels quitte le diagramme spécial I et entre dans le domaine appartenant au diagramme spécial II. Dans une publication ultérieure, nous nous occuperons de cette branche de courbe qui peut être suivie jusqu'au système limite quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$.

Dans la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ de la fig. 3, on voit, en trait plein, les isoacides de 2, 4, 6, ... 28 éq.-% HNO_3 .

Nous avons tracé, en pointillé, les isophosphates pour les valeurs de 10, 20, 40, 60, ... 300 éq.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$.

Etablissement des coordonnées de solutions saturées de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$.

A l'aide du diagramme de la fig. 3, on peut établir, pour la température de 25°, la composition de toute solution saturée simultanément de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique, pour autant que la quantité d'eau ne dépasse pas 1300 mol.-g H_2O pour 100 éq.-g de NO_3^- .

La composition d'une solution appartenant au système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ est définie par 4 valeurs (coordonnées), soit: u éq.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; x éq.-% HNO_3 ; z mol.-g H_2O ; n éq.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$.

La teneur relative en NH_4NO_3 (y) est donnée par la relation

$$u + x + y = 100.$$

Si cette solution doit être saturée en Ca^{I} et en Ca^{II} , il suffit de fixer 2 de ces 4 valeurs, car les 2 autres sont alors définies par la double condition de la saturation en Ca^{I} et en Ca^{II} .

Connaissant 2 coordonnées d'une solution saturée de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$, on trouve les 2 autres par interpolation; on fait des coupes à travers le diagramme de la fig. 3 et on construit les rabattements.

Cas I. Admettons qu'on connaisse les coordonnées u_0 (p. ex. 60 éq.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) et z_0 (p. ex. 520 mol.-g H_2O) d'une solution P_0 et qu'on désire établir les valeurs correspondantes de x_0 et n_0 .

L'abscisse et l'ordonnée de P_0 étant connues, on peut situer directement, dans le diagramme de solubilité, la projection P'_0 du point figuratif de cette solution P_0 .

La fig. 4A montre que le point P'_0 se trouve entre les isoacides 6 et 8 et entre les isophosphates 40 et 60. La valeur exacte de x_0 s'ob-

tient par une coupe verticale par P'_0 ($\pi - \pi'$) et par le rabattement de la fig. 4B. Cette construction donne:

$$x_0 = 7,3 \text{ \u00e9q.-\% HNO}_3.$$

D'une mani\u00e8re semblable, on \u00e9tablit, par la m\u00eame coupe, le rabattement des valeurs de n (fig. 4C). Il en r\u00e9sulte:

$$n_0 = 48 \text{ \u00e9q.-g CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}.$$

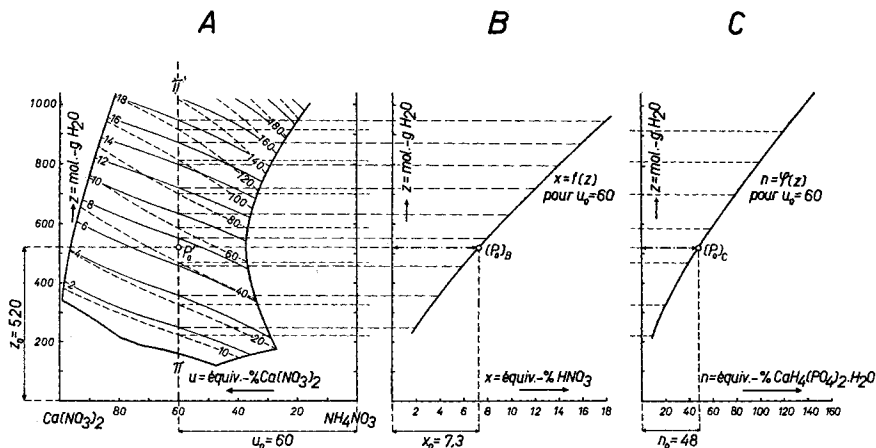


Fig. 4.

Etablissement des coordonn\u00e9es de solutions simultan\u00e9ment satur\u00e9es de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique.

Il est \u00e9vident que la construction de la fig. 4 permet \u00e9galement de r\u00e9soudre les probl\u00e8mes suivants:

Cas 2. Coordonn\u00e9es donn\u00e9es: u_0, x_0 ; coordonn\u00e9es cherch\u00e9es: z_0, n_0 .

Cas 3. Coordonn\u00e9es donn\u00e9es: u_0, n_0 ; coordonn\u00e9es cherch\u00e9es: z_0, x_0 .

Au cas 2, la connaissance de la valeur x_0 permet de situer le point $[P_0]_B$ dans le diagramme B. De l\u00e0, on \u00e9tablit la position de P'_0 et $[P_0]_C$ dans les diagrammes A et C.

Par contre, on utilise, dans le cas 3, d'abord le diagramme C pour \u00e9tablir le point $[P_0]_C$, \u00e0 l'aide duquel on d\u00e9duit ensuite les points P'_0 et $[P_0]_B$ des diagrammes A et B.

Il est possible de construire, dans le diagramme de solubilit\u00e9 de la fig. 3, l'isoacide pour n'importe quelle valeur de x comprise entre les limites de 0,9 et 28 \u00e9q.-\% HNO_3 . Afin d'obtenir l'isoacide i ($x = i$ \u00e9q.-\% HNO_3), on fait une s\u00e9rie de coupes verticales pour des valeurs arbitrairement choisies de u (p. ex. $u_I = 20$; $u_{II} = 40$; $u_{III} = 60$; $u_{IV} = 80$ \u00e9q.-\% HNO_3). Pour chaque coupe, on construit un rabattement des valeurs de x analogue au diagramme auxiliaire de la fig. 4B, puis on \u00e9tablit, sur les diverses courbes du diagramme B la position des points $[P_0]_B$ dont l'abscisse poss\u00e8de la valeur i de l'isoacide cherch\u00e9e. Les ordonn\u00e9es de ces points $[P_0]_B$ sont report\u00e9es sur les coupes

respectives du diagramme A. On obtient ainsi une série de points de repère ($P'_I, P'_{II}, P'_{III}, P'_{IV}$) par lesquels on peut tracer, avec une bonne précision, l'isoacide i désirée.

D'une manière analogue, on peut établir les isophosphates pour toute valeur de n entre 5 et 300 éq.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$.

Ces constructions sont utiles pour résoudre les problèmes suivants:

Cas 4. Coordonnées données: z_0, x_0 ; coordonnées cherchées: u_0, n_0 .

On construit, dans le diagramme A, l'isoacide x_0 selon le procédé indiqué ci-dessus. L'intersection de cette courbe avec l'horizontale correspondant au niveau $z = z_0$ est le point figuratif de la solution P_0 définie par les valeurs z_0 et x_0 .

Cas 5. Coordonnées données: z_0, n_0 ; coordonnées cherchées: u_0, x_0 .

Construction de l'isophosphate n_0 et établissement de l'intersection avec l'horizontale du niveau $z = z_0$.

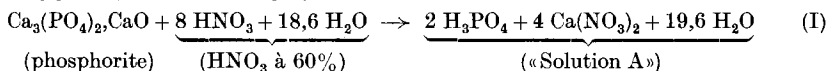
Cas 6. Coordonnées données: x_0, n_0 ; coordonnées cherchées: u_0, z_0 .

Dans ce cas, il faut construire l'isoacide x_0 et l'isophosphate n_0 . Leur point d'intersection, dans le diagramme A, est le point figuratif P'_0 de la solution P_0 .

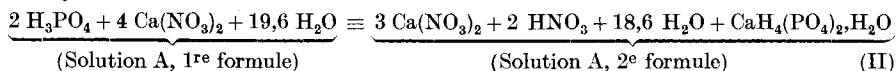
Emploi du diagramme.

Pour illustrer l'utilité du diagramme de solubilité de la fig. 3, nous montrons comment on peut établir les données numériques de la préparation de phosphate monocalcique selon le procédé esquissé à la p. 1130.

Nous admettons qu'on dispose d'un phosphate de calcium de la formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaO}$ et qu'on emploie, pour la désagrégation, l'acide nitrique à 60% (1 mol.-g $\text{HNO}_3 + 2,33$ mol.-g H_2O) en quantité telle que tout le calcium de la phosphorite soit transformé en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. L'équation de désagrégation devient:



Pour pouvoir utiliser le diagramme de la fig. 3, on doit considérer la Solution A comme une dissolution de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ dans un solvant composé de $\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$. Sa «formule» est donc la suivante:



La composition de la Solution A, exprimée en coordonnées du diagramme spécial I, est par conséquent:

$$\begin{aligned} \text{teneur en } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2: & \quad \frac{6}{6+2} \cdot 100 = 75 \text{ éq.-% } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \\ \text{teneur en } \text{NH}_4\text{NO}_3: & \quad \text{—} \\ \text{teneur en } \text{HNO}_3: & \quad \frac{2}{6+2} \cdot 100 = 25 \text{ éq.-% } \text{HNO}_3 \\ \text{teneur en } \text{H}_2\text{O} \text{ (de solvant)}: & \quad \frac{18,6}{6+2} \cdot 100 = 232,5 \text{ mol.-g } \text{H}_2\text{O} \\ \text{teneur en } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}: & \quad \frac{6}{6+2} \cdot 100 = 75 \text{ éq.-g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

On envisage la neutralisation de la Solution A par l'ammoniac gazeux pour provoquer la cristallisation de phosphate monocalcique et on désire connaître la quantité de NH_3 qu'on doit utiliser pour que le rendement en $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ précipité atteigne un maximum. Ce sera le cas si l'on arrête l'introduction de l'ammoniac au moment où la solution-mère (« Solution B ») atteint l'état de saturation en phosphate bicalcique. Puisque cette solution finale sera donc simultanément saturée en $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ et en CaHPO_4 , son point figuratif se trouvera sur la surface à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{Ca}^{II}$ du diagramme de solubilité de la fig. 3.

Par l'introduction de l'ammoniac gazeux, on transforme une partie de HNO_3 en NH_4NO_3 , mais la teneur relative en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et en H_2O reste inchangée. Il s'ensuit que les coordonnées u et z de la Solution A et de la solution-mère (Solution B) sont les mêmes. On conclut que les projections des points figuratifs des deux solutions se confondent dans le diagramme de solubilité de la fig. 3.

Par conséquent, on connaît d'avance les deux coordonnées u et z de la Solution finale B, soit

$$u_B = 75 \text{ éq.-% } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2; z_B = 232,5 \text{ mol.-g } \text{H}_2\text{O}.$$

Il s'agit de déterminer, par interpolation dans la fig. 3, les deux autres coordonnées (x_B et n_B) de la Solution B. La construction exacte selon le procédé exposé précédemment conduit aux valeurs suivantes:

$$u_B = 1,2 \text{ éq.-% } \text{HNO}_3; n_B = 7,0 \text{ éq.-g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}.$$

Pour 100 éq.-g de NO_3^- de la Solution B, on trouvera dans la solution-mère

$$100 - \frac{75}{(\text{éq.-% } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2)} - \frac{1,2}{(\text{éq.-% } \text{HNO}_3)} = 23,8 \text{ éq.-g } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

dont on déduit qu'il faut employer

pour 100 éq.-g NO_3^- dans la solution de désagrégation 23,8 éq.-g NH_3

donc

pour 8 mol.-g HNO_3 de désagrégation $\frac{23,8 \cdot 8}{100} = 1,904 \text{ mol.-g } \text{NH}_3$.

Puisque la Solution A renferme pour 100 éq.-g NO_3^-

$$75 \text{ éq.-g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$$

et la Solution B, pour la même quantité de NO_3^- ,

$$7,0 \text{ éq.-g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$$

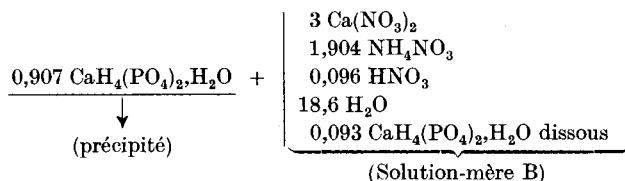
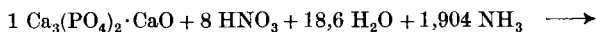
il y a

$$75 - 7,0 = 68,0 \text{ éq.-g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} \text{ précipité,}$$

ce qui correspond à un rendement de

$$\frac{68,0}{75,0} \cdot 100 = 90,7\% \text{ } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} \text{ précipité.}$$

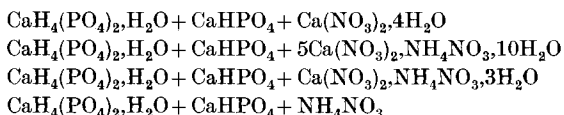
En résumé, la préparation de phosphate monocalcique selon le procédé ci-dessus s'effectue d'après la réaction globale suivante:



RÉSUMÉ.

1. Dans le système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^{+}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$, nous avons étudié, pour la température de 25° , le domaine des solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique.

2. Nous avons établi un diagramme de solubilité pour la surface à 2 sels $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$ ainsi que pour les lignes à 3 sels suivantes:



3. A l'aide de ce diagramme, on peut trouver les 4 coordonnées des solutions composées de Ca^{++} , NH_4^{+} , H^{+} , NO_3^{-} , PO_4^{---} et H_2O qui, à 25° , sont en équilibre de saturation stable avec les phases solides $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ et CaHPO_4 , pour autant que ces solutions ne renferment pas plus de 1300 mol.-g H_2O pour 100 ions-g NO_3^{-} .

4. Ce diagramme est utilisé pour déterminer les données numériques d'un procédé de préparation de phosphate monocalcique à partir de phosphorite, d'acide nitrique et d'ammoniac.

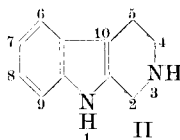
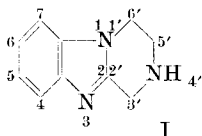
Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne.

134. Piperazino-1',2':1,2-benzimidazole

von J. Schmutz und F. Künzle.

(27. IV. 56.)

Wir interessierten uns für das bis vor kurzem noch nicht beschriebene Ringsystem des Piperazino-1',2':1,2-benzimidazols (I), das gewisse strukturelle Ähnlichkeiten mit dem als Alkaloidbaustein bekannten 2,3,4,5-Tetrahydro- β -carbolin (Tetrahydro-norharman) (II)¹⁾ besitzt und deshalb auch als 10-Aza-2,3,4,5-tetrahydro-3-carbolin bezeichnet werden kann.



¹⁾ Das Alkaloid Eleagnin aus *Eleagnus angustifolia* L. (Eleagnaceae) wurde mit Tetrahydro-norharman identifiziert; G. P. Men'shikov, E. L. Gurevich & G. A. Samsowa, Chem. Abstr. **45**, 2490d (1951).