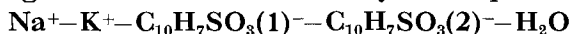


## 19. Contribution à l'étude des sels des acides naphthalène-sulfonique-1 et naphthalène-sulfonique-2.

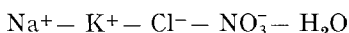
### Le diagramme de solubilité du système quaternaire



par R. Flatt et A. Villard

(6 XII 60)

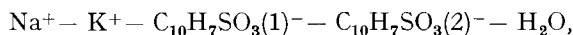
On trouve dans la littérature de nombreux travaux concernant la solubilité de systèmes ternaires et quaternaires formés par des constituants minéraux. Dans bien des cas, on peut déduire des diagrammes obtenus, des procédés conduisant à la séparation des divers constituants du système. Rappelons, à titre d'exemple, que l'étude du système quaternaire



a permis d'établir un cycle d'opérations qui transforme les sels  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{KCl}$  en  $\text{NaCl}$  et  $\text{KNO}_3$  avec un rendement de 100% («conversion du salpêtre»).

On ne rencontre guère de travaux de ce genre dans le domaine de la chimie organique. Pourtant, la connaissance de certains diagrammes de solubilité se rapportant à des corps organiques pourrait présenter un intérêt considérable en vue de l'obtention de composés purs à partir de mélanges de corps difficiles à séparer. Nous pensons tout particulièrement à la séparation des isomères qui se forment inévitablement lors de certaines préparations. Par exemple, la sulfonation du naphthalène produit toujours un mélange d'acide naphthalène-sulfonique-1 et d'acide naphthalène-sulfonique-2. La séparation de ces deux composés est difficile; lorsqu'on opère selon les procédés classiques, les rendements sont relativement faibles.

Nous nous sommes proposé d'étudier le système quaternaire



pensant que les diagrammes de solubilité pourraient indiquer la voie à suivre pour séparer les deux anions avec des rendements élevés.

Par la suite, nous désignerons par  $A^-$  l'anion naphthalène-sulfonate-1 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3(1)^-$ ) et par  $B^-$  l'anion naphthalène-sulfonate-2 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3(2)^-$ ).

**Les coordonnées du diagramme de solubilité.** - Pour représenter la composition des solutions du système étudié, nous adoptons la méthode préconisée par JÄNECKE. On rapporte donc toutes les valeurs à 1 équ.-g de mélange de sels. Sur les deux axes horizontaux du «diagramme carré» (voir fig. 1), nous portons

$$\text{les équivalents-}\%_0 B^-, \text{ soit } x = \frac{\text{équiv.-g } B^-}{\text{équiv.-g } A^- + \text{équiv.-g } B^-} \cdot 100;$$

et

$$\text{les équivalents-}\%_0 K^+, \text{ soit } y = \frac{\text{équiv.-g } K^+}{\text{équiv.-g } K^+ + \text{équiv.-g } Na^+} \cdot 100.$$

La quantité d'eau est exprimée en moles  $\text{H}_2\text{O}$  pour 1 équ.-g d'électrolytes. Cette «cote d'eau»  $z$  est reportée sur un axe perpendiculaire au plan du carré.

**Les systèmes ternaires limites.** – Avant d'étudier le système quaternaire composé des constituants  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{A}^-$ ,  $\text{B}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , il était nécessaire d'établir les diagrammes de solubilité des 4 systèmes ternaires limites, soit

système ternaire  $\text{Na}^+ - \text{A}^- - \text{B}^- - \text{H}_2\text{O}$

système ternaire  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{B}^- - \text{H}_2\text{O}$

système ternaire  $\text{K}^+ - \text{A}^- - \text{B}^- - \text{H}_2\text{O}$

système ternaire  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{A}^- - \text{H}_2\text{O}$

Nous avons étudié ces 4 systèmes ternaires, ainsi que le système quaternaire, aux températures de  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  et  $50^\circ$ .

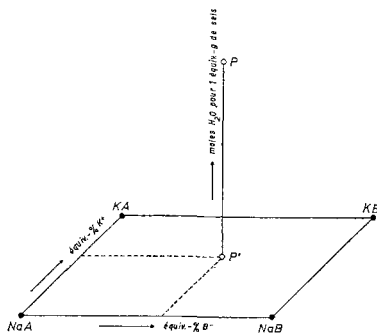


Fig. 1. Coordonnées du diagramme de solubilité du système quaternaire

**Les phases solides.** – Lors de l'établissement de nos diagrammes, nous avons rencontré cinq phases solides, soit :

|                                     |   | Symbole |
|-------------------------------------|---|---------|
| naphtalène-sulfonate-1 de sodium    | $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3(1)\text{Na}$ , $1 \text{ H}_2\text{O}$  | NaA     |
| naphtalène-sulfonate-2 de sodium    | $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3(2)\text{Na}$  | NaB     |
| naphtalène-sulfonate-1 de potassium | $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3(1)\text{K}$ , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$   | KA      |
| naphtalène-sulfonate-2 de potassium | $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3(2)\text{K}$ , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$   | KB      |
| sel double                          | $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3(1)\text{K}$ , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3(2)\text{K}$ , $1 \text{ H}_2\text{O}$ | D       |

Le sel double D n'était pas décrit dans la littérature. Il s'agit d'un sel à solubilité congruente dont la préparation peut se faire de la façon suivante.

On dissout dans 1 litre d'eau chaude 100 g de KA et 100 g de KB. On filtre et on laisse refroidir en agitant. Le sel double se dépose sous forme de petits cristaux. On centrifuge le sel D obtenu, on le lave avec un peu d'eau et on l'essore.

Les analyses du sel obtenu lors de divers essais de préparation ont donné les résultats suivants :

|                                |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| équ.-% $\text{B}^-$            | 51,0 | 53,1 | 52,3 | 50,8 | 50,0 |
| moles $\text{H}_2\text{O}$ par | 0,52 | 0,57 | 0,54 | 0,55 | 0,48 |
| équ.-g de sel                  |      |      |      |      |      |

Cette composition correspond à celle d'un composé d'addition formé d'une molécule de KA semihydraté et d'une molécule de KB semihydraté.

**Préparation des sels purs.** – 1. *Naphtalène-sulfonate-1 de sodium.* Nous avons recristallisé le sel commercial dans l'eau, à raison de 250 g de NaA par litre, en présence de 3 g de noir animal.

Le sel recristallisé, centrifugé et séché à  $125^\circ$  est exempt de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  et anion  $\text{B}^-$ .

2. *Naphtalène-sulfonate-2 de sodium.* Le produit commercial contient un peu de dinaphtyl-sulfone, qui est passablement soluble dans les solutions concentrées de NaB, mais peu soluble dans

les solutions diluées de ce sel. Pour l'éliminer, on dissout 150 g de NaB brut dans 1 l d'eau chaude, on ajoute 3 g de noir animal et on filtre. Le sel obtenu par refroidissement, centrifugé et séché, est exempt de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  et anion  $\text{A}^-$ . La solution concentrée de ce sel reste limpide par dilution, ce qui prouve l'absence de dinaphtylsulfone.

3. *Naphtalène-sulfonate-1 de potassium*. On introduit dans 1 l d'eau bouillante 200 g de sel de baryum  $\text{BaA}_2$  (voir sous 5). On ajoute goutte à goutte, en agitant constamment, une solution aqueuse de 63,2 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . On laisse se déposer le  $\text{BaSO}_4$ , on décante la solution surnageante et on l'évapore jusqu'à début de cristallisation. On laisse refroidir, on centrifuge et on sèche à  $150^\circ$ . Le sel obtenu est exempt de  $\text{Ba}^{++}$  et de  $\text{SO}_4^{--}$ .

4. *Naphtalène-sulfonate-2 de potassium*. On opère selon le procédé indiqué sous 3), mais en utilisant 200 g de  $\text{BaB}_2$ .

Le sel ainsi préparé ne renferme ni  $\text{Ba}^{++}$ , ni  $\text{SO}_4^{--}$ .

5. *Naphtalène-sulfonate-1 de baryum et naphtalène-sulfonate-2 de baryum*. On dissout dans 1 l d'eau bouillante 300 g de sel de Na correspondant recristallisé ( $\text{NaA}$  ou  $\text{NaB}$ ) et on ajoute lentement, en agitant, une solution filtrée contenant 31,5 g de  $\text{BaCl}_2$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ . Après refroidissement, on centrifuge le précipité et on le lave jusqu'à disparition de la réaction du  $\text{Cl}^-$  dans l'eau de lavage. On sèche à  $125^\circ$ .

6. *Naphtalène-2-sulfonate de magnésium*. A la solution de 200 g de NaB dans 1 l d'eau bouillante on ajoute, en agitant, une solution filtrée de 105 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Après refroidissement, on centrifuge et on lave jusqu'à disparition de la réaction du  $\text{SO}_4^{--}$ . On sèche à  $125^\circ$ .

**Méthodes d'analyse.** — I. *Méthodes qualitatives.* — a) Recherche de l'anion  $\text{A}^-$  selon LANTZ<sup>1)</sup>: On ajoute à la solution à examiner, acidifiée par  $\text{HCl}$ , un mélange de  $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$  et on porte à l'ébullition.

La formation d'un trouble indique la présence de l'anion  $\text{A}^-$ .

b) Recherche de l'anion  $\text{B}^-$  selon AMBLER & WHERRY<sup>2)</sup>: On ajoute à la solution à examiner quelques gouttes d'une solution concentrée de  $\text{FeCl}_2$ .

En présence d'anion  $\text{B}^-$ , il se forme un précipité cristallin.

c) Recherche de l'anion  $\text{SO}_4^{--}$ : Pour contrôler l'absence de  $\text{SO}_4^{--}$  dans les sels de l'acide HB, il faut préalablement transformer HB en acide nitronaphtalènesulfonique, en faisant bouillir la solution avec un même volume de  $\text{HNO}_3$  conc. (cf. WITT<sup>3)</sup>).

II. *Méthodes quantitatives.* Dans nos essais de saturation, nous avons dosé:

- a) la somme des sels dissous,
- b) la teneur en cation  $\text{K}^+$ ,
- c) la teneur en anion  $\text{B}^-$ .

De ces trois valeurs, on peut déduire les quantités relatives des 5 constituants  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{A}^-$ ,  $\text{B}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

a) Dosage de la somme des sels dissous. On évapore à sec une prise aliquote de la solution à analyser et on sèche le résidu à  $150^\circ$ .

Nous avons vérifié que les sels ainsi séchés ne contiennent plus d'eau de cristallisation. A cet effet, nous avons fait passer la solution aqueuse contenant le sel alcalin par un échangeur cationique et titré l'acide libéré.

b) Dosage du potassium. Le dosage du potassium se fait sous forme de tétraphénylborate de potassium, conformément aux indications de JEVINSCH et GUDRINECE<sup>4)</sup>.

c) Dosage de l'anion  $\text{B}^-$ . Les méthodes de dosage de l'ion  $\text{B}^-$  à côté de l'ion  $\text{A}^-$  qu'on trouve dans la littérature ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants. Voilà pourquoi nous avons élaboré la méthode suivante:

La prise à analyser doit contenir 0,05–0,1 g  $\text{B}^-$  par 10 ml, quelle que soit la quantité de  $\text{A}^-$ . On porte la solution à l'ébullition et on lui ajoute les 2/5 de son volume d'une solution saturée à froid de  $\text{MgCl}_2$ , 6 $\text{H}_2\text{O}$ . Il se forme un précipité de  $\text{MgB}_2$  qu'on laisse reposer une nuit.

<sup>1)</sup> R. LANTZ, Bull. Soc. chim. France 1935, 1913.

<sup>2)</sup> J. A. AMBLER & E. T. WHERRY, J. ind. eng. Chemistry 12, 1085 (1920).

<sup>3)</sup> O. N. WITT, Ber. deutsch. chem. Ges. 48, 743 (1915).

<sup>4)</sup> A. F. JEVINSCH & E. J. GUDRINECE, Zhur. anal. Khim. 9, 270 (1954), cf. Z. anal. Chem. 147, 68 (1955).

On filtre sur creuset filtrant A<sub>2</sub>. Le filtrat, qui est recueilli dans un récipient propre, est utilisé pour faire passer tout le précipité dans le creuset. On lave le précipité, d'abord avec un peu d'alcool à 96% (1,5 ml d'alcool pour 100 mg de précipité) afin d'éliminer la plus grande partie du MgCl<sub>2</sub> retenu par celui-ci, puis avec une solution diluée de MgB<sub>2</sub> (2,9 g MgB<sub>2</sub> anhydre par litre) jusqu'à disparition de la réaction du Cl<sup>-</sup>. En général, 5 à 6 lavages avec 5 ml sont suffisants. On sèche une nuit à l'étuve à 125° et on pèse le MgB<sub>2</sub> anhydre.

Lorsque les solutions sont très riches en isomère A<sup>-</sup> (plus de 60–70% du mélange A<sup>-</sup> + B<sup>-</sup>), le MgA<sub>2</sub> précipite partiellement, sous forme gélatineuse. Le lavage est alors plus lent et il convient d'employer au début 2–3 fois la quantité d'alcool indiquée.

Les essais que nous avons effectués avec des mélanges contenant des proportions variables de A<sup>-</sup> et B<sup>-</sup> ont montré que la méthode permet de déterminer la teneur en anion B<sup>-</sup> d'un mélange avec une précision de ± 1–2%, calculée sur la somme des anions A<sup>-</sup> et B<sup>-</sup>.

Remarque: Nous avons essayé les méthodes de dosage de l'anion A<sup>-</sup> préconisées par LANTZ<sup>1)</sup> et par TERENTJEW & MAGARAM<sup>5)</sup>, sans pouvoir obtenir des résultats suffisamment précis et reproductibles.

III. *Identification des phases solides.* On peut identifier les phases solides constituant un corps de fond, par l'analyse chimique. D'autre part, on peut encore les reconnaître par l'analyse roentgenographique.

Les 5 phases solides qui se forment dans le système étudié donnent des spectres de diffraction des rayons X caractéristiques. Ces spectres, obtenus par la méthode de DEBYE et SCHERRER à l'aide d'une camera GUINIER-NONIUS et d'un tube à anticathode de cuivre, sont reproduits à la fig. 2. En comparant les spectres de diffraction de nos corps de fond avec ces spectres types, nous avons pu facilement déceler les diverses phases solides qui se trouvaient dans le corps de fond.

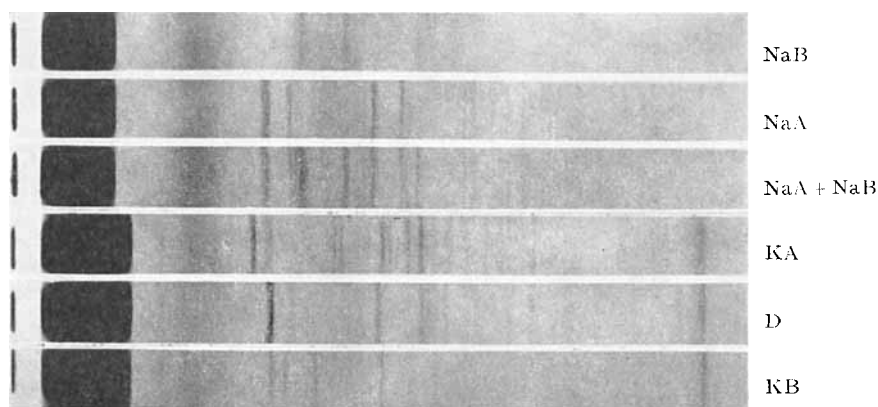


Fig. 2. Spectres de diffraction

### Résultats

Nous avons exécuté 254 essais de solubilité afin d'établir les lignes de saturation dans les 4 systèmes ternaires limites ainsi que la forme et l'étendue des diverses surfaces de saturation du système quaternaire. L'ensemble de ces valeurs est consigné dans la thèse de doctorat de l'un de nous (A.V.), déposée à la Bibliothèque cantonale et universitaire de Lausanne.

Dans les tableaux ci-dessous, nous ne donnons que les coordonnées des points les plus importants de nos divers diagrammes, établis aux températures de 0°, 25°

<sup>5)</sup> A. P. TERENTJEW & K. K. MAGARAM, *Mossk. goss. Univ. Utsch. Sap.* 6, 207; cf. *Chem. Zbl.* 1937 II, 1630.

et 50°, soit la solubilité des 5 phases solides dans l'eau, les points à 2 sels des systèmes ternaires limites, les points à 3 sels du système quaternaire.

Les polythermes de saturation des 5 sels sont représentées dans la fig. 3 (g sels anhydres par 1000 g H<sub>2</sub>O).

Tableau I. Solubilité des 5 sels dans l'eau à 0°, 25° et 50°

| Sel | Solubilité en g de sel anhydre par 1000 g H <sub>2</sub> O |      |     | Cote d'eau (moles H <sub>2</sub> O pour dissoudre 1 équ.-g de sel) |      |      |
|-----|--|------|-----|--|------|------|
|     | 0°   | 25°  | 50° | 0°   | 25°  | 50°  |
| NaA | 86,3   | 145  | 255 | 148  | 88,3 | 50,2 |
| NaB | 29,4   | 59,4 | 116 | 436  | 215  | 116  |
| KA  | 49,6   | 102  | 233 | 276  | 134  | 58,7 |
| KB  | 35,2   | 87,1 | 260 | 388  | 157  | 52,4 |
| D   | 22,5   | 51,6 | 115 | 606  | 165  | 119  |

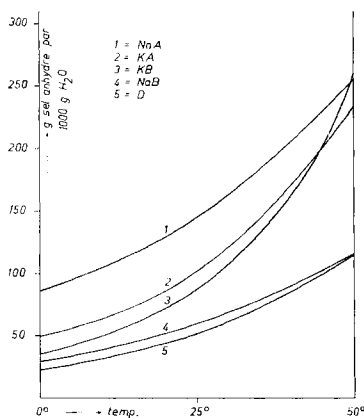


Fig. 3. Polytherme des sels purs

Tableau II. Système quaternaire Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>-B<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O à 0°

| Composition de la solution pour 1 équ.-g de sels dissous |                       |                        | Phases solides |
|--|-----------------------|------------------------|----------------|
| équ.-% B <sup>-</sup>                                    | équ.-% K <sup>+</sup> | moles H <sub>2</sub> O |                |
| 0  | 0                     | 148                    | NaA            |
| 12,7   | 0                     | 127                    | NaA + NaB      |
| 100  | 0                     | 436                    | NaB            |
| 100  | 60,5                  | 236                    | NaB + KB       |
| 100  | 100                   | 388                    | KB             |
| 93,0   | 100                   | 341                    | KB + D         |
| 2,0  | 100                   | 249                    | D + KA         |
| 0  | 100                   | 276                    | KA             |
| 0  | 28,4                  | 115                    | KA + NaA       |
| 0,8  | 29,2                  | 112                    | NaA + KA + D   |
| 17,3   | 16,8                  | 108                    | NaA + NaB + D  |
| 87,9   | 57,7                  | 235                    | NaB + KB + D   |

Tableau III. *Système quaternaire Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>-B<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O à 25°*

| Composition de la solution pour 1 équ.-g de sels dissous |                       |                        | Phases solides |
|--|-----------------------|------------------------|----------------|
| équ.-% B <sup>-</sup>                                    | équ.-% K <sup>+</sup> | moles H <sub>2</sub> O |                |
| 0  | 0                     | 88,3                   | NaA            |
| 23,1   | 0                     | 66,6                   | NaA + NaB      |
| 100  | 0                     | 215                    | NaB            |
| 100  | 57,6                  | 95,6                   | NaB + KB       |
| 100  | 100                   | 157                    | KB             |
| 90,4   | 100                   | 144                    | KB + D         |
| 1,6  | 100                   | 120                    | D + KA         |
| 0  | 100                   | 134                    | KA             |
| 0  | 36,9                  | 56,7                   | KA + NaA       |
| 2,8  | 37,7                  | 53,5                   | NaA + KA + D   |
| 28,4   | 17,1                  | 52,5                   | NaA + NaB + D  |
| 92,6   | 58,4                  | 89,2                   | NaB + KB + D   |

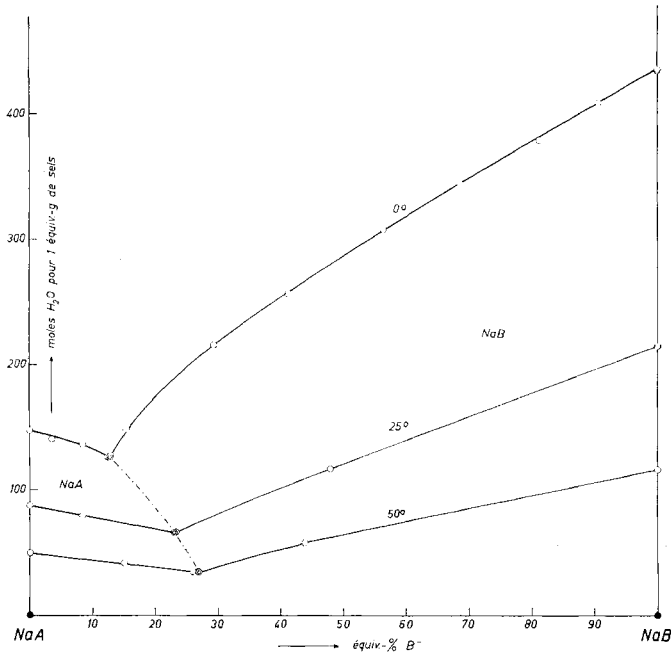


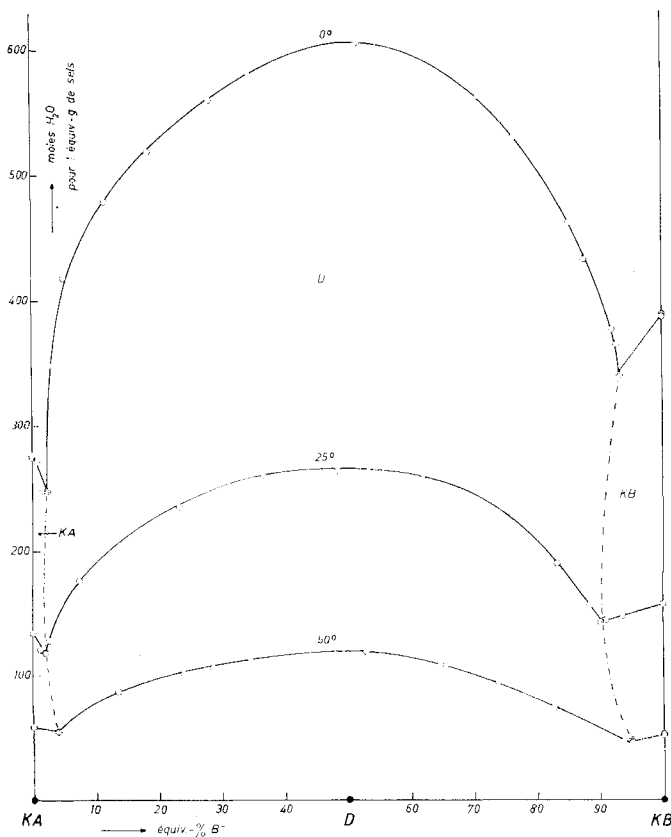
Fig. 4. *Système ternaire Na<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>-B<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O*

Les diagrammes donnent lieu aux constatations suivantes:

*Système ternaire Na<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>-B<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O.* Le sel NaA est plus soluble que NaB. Il s'ensuit que la polytherme de la saturation simultanée en NaA + NaB se trouve dans la partie gauche du diagramme de la fig. 4. On remarque que, pour le sel NaA pur, la cote d'eau diminue dans la proportion de 148:50,2 = 2,95, lorsque la température passe de 0° à 50°, mais que, pour le sel NaB pur, ce rapport devient 436:116 =

Tableau IV. *Système quaternaire Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>-B<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O à 50°*

| Composition de la solution<br>pour 1 équ.-g de sels dissous |                       |                        | Phases solides |
|---|-----------------------|------------------------|----------------|
| équ.-% B <sup>-</sup>                                       | équ.-% K <sup>+</sup> | moles H <sub>2</sub> O |                |
| 0   | 0                     | 50,2                   | NaA            |
| 26,3  | 0                     | 35,6                   | NaA + NaB      |
| 100   | 0                     | 116                    | NaB            |
| 100   | 65,3                  | 35,0                   | NaB + KB       |
| 100   | 100                   | 52,4                   | KB             |
| 94,6  | 100                   | 47,6                   | KB + D         |
| 4,1   | 100                   | 55,1                   | D + KA         |
| 0   | 100                   | 58,7                   | KA             |
| 0   | 45,2                  | 27,1                   | KA + NaA       |
| 5,5   | 45,0                  | 25,4                   | NaA + KA + D   |
| 29,1  | 24,6                  | 26,0                   | NaA + NaB + D  |
| 91,9  | 65,1                  | 33,2                   | NaB + KB + D   |

Fig. 5. *Système ternaire K<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>-B<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O*

3,76. Il en résulte que, par élévation de température, le point figuratif des solutions saturées à la fois de NaA et de NaB, se déplace, en descendant, vers la droite.

Du point de vue pratique, on peut encore tirer les conclusions suivantes. Si l'on dispose d'un mélange de NaA + NaB à 23,1% NaB, on peut obtenir à 25° la dissolution intégrale par l'addition de 66,6 moles d'eau par équ.-g de mélange de sels (soit 2000 g H<sub>2</sub>O pour 230 g de sels). Cette solution est saturée des deux sels.

En évaporant cette solution à 50°, on pourrait provoquer la cristallisation de NaA seul, si on arrête l'évaporation lorsque la solution-mère a atteint la composition du point à 2 sels NaA + NaB à 50° (26,3 équ.-% NaB; cote d'eau: 35,6).

D'autre part, il devient possible d'obtenir la cristallisation de NaB seul si la solution est refroidie de 25° à 0° après l'addition d'une quantité appropriée d'eau. La solution-mère doit alors contenir 12,7 équ.-% NaB; sa cote d'eau sera 127.

*Système ternaire K<sup>+</sup> – A<sup>-</sup> – B<sup>-</sup> – H<sub>2</sub>O.* Le système des sels potassiques (fig. 5) se distingue très nettement du système sodique par le fait de l'apparition du sel double D, dont le domaine de cristallisation est très étendu (env. 9/10 de l'espace compris entre KA et KB). Il est en outre intéressant de constater que, à la température de 50°, la cote d'eau du KB (52,4) est plus petite que celle du KA (58,7). C'est le seul cas connu où un sel de l'acide HB est plus soluble que le sel correspond de l'acide HA.

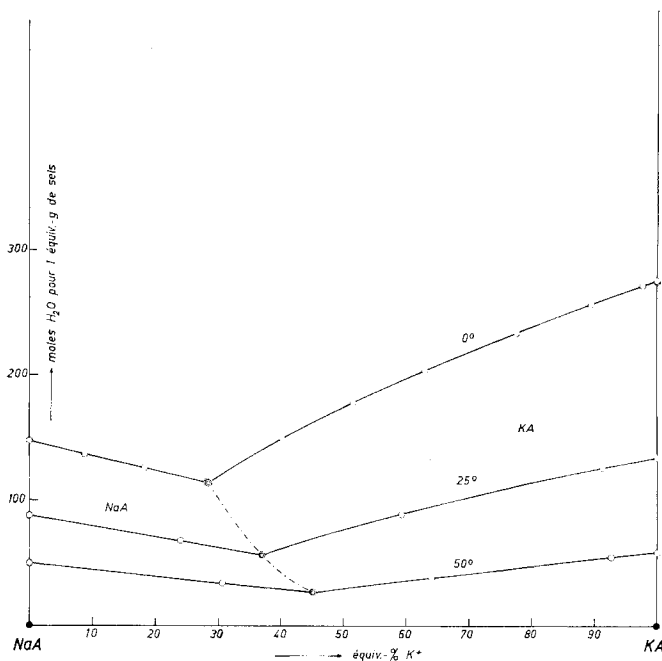


Fig. 6. *Système ternaire Na<sup>+</sup> - K<sup>+</sup> - A<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O*

Le diagramme montre qu'il est facile d'obtenir, à partir d'un mélange de KA + KB, le sel double contenant ces deux constituants dans la proportion de 1:1. Cette préparation peut se faire avec des rendements très élevés, étant donné que les deux polythermes de double saturation (respectivement KA + D et D + KB) se trouvent très près des deux côtés du diagramme.



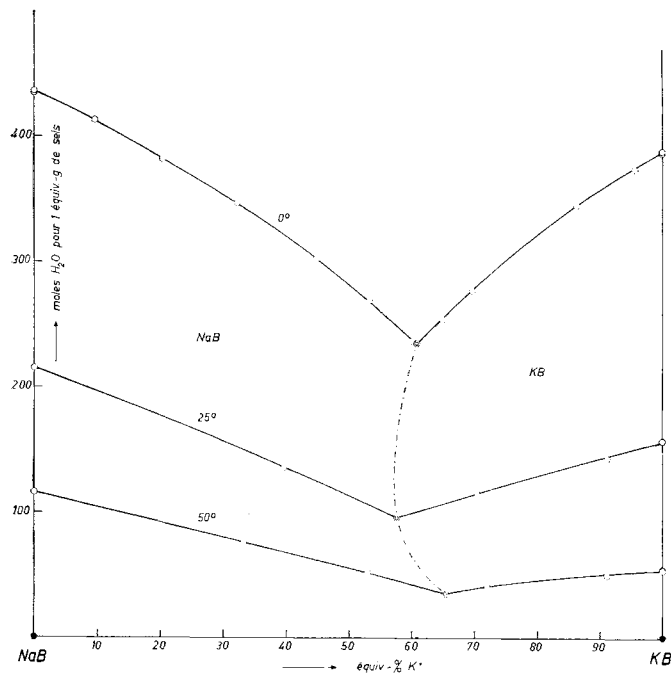


Fig. 7. Système ternaire  $\text{Na}^+-\text{K}^+-\text{B}^- - \text{H}_2\text{O}$

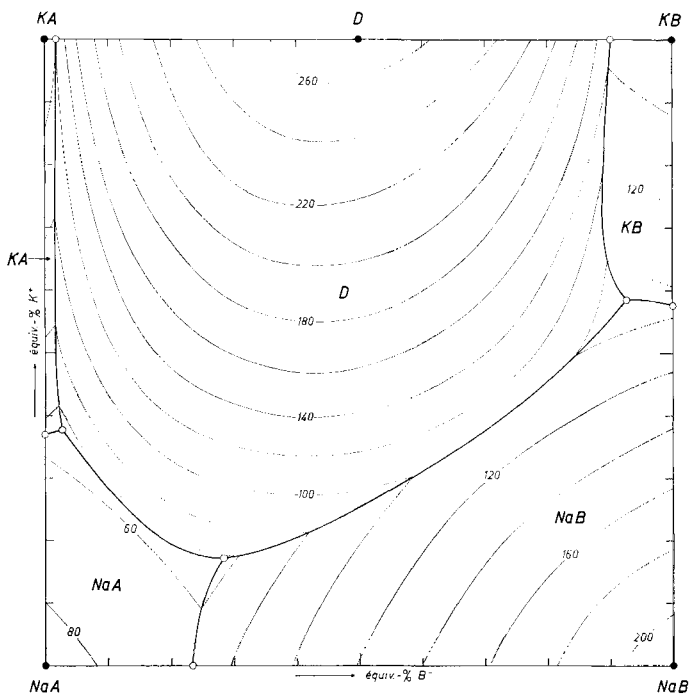


Fig. 8. Système  $\text{Na}^+-\text{K}^+-\text{A}^--\text{B}^- - \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$

Signalons encore que la solution-mère saturée à 25° de KA + D ne renferme plus que 1,6 équ.-% KB. En évaporant à sec une telle solution, on obtiendrait donc un sel KA d'une pureté supérieure à 98%.

*Système ternaire  $Na^+ - K^+ - A^- - H_2O$ .* A 50°, les deux sels NaA et KA ont sensiblement la même solubilité. Les deux courbes de saturation se coupent à 45,2 équ.-% B<sup>-</sup> (fig. 6). Par refroidissement, la solubilité du KA diminue plus fortement que celle du NaA. Par conséquent, la polytherme de la double saturation évolue vers le côté du NaA lorsque la température s'abaisse.

*Système ternaire  $Na^+ - K^+ - B^- - H_2O$ .* Dans la fig. 7, on voit que la polytherme de la saturation simultanée est légèrement concave vers le côté gauche du diagramme. Elle débute, à 0°, à une abscisse de 60,5 équ.-% B<sup>-</sup>, passe à 57,6 équ.-% B<sup>-</sup> pour 25° et termine, à 50°, à 65,3 équ.-% B<sup>-</sup>. Le point à tangente verticale se trouve à env. 56 équ.-% KB et correspond à une température voisine de 20°.

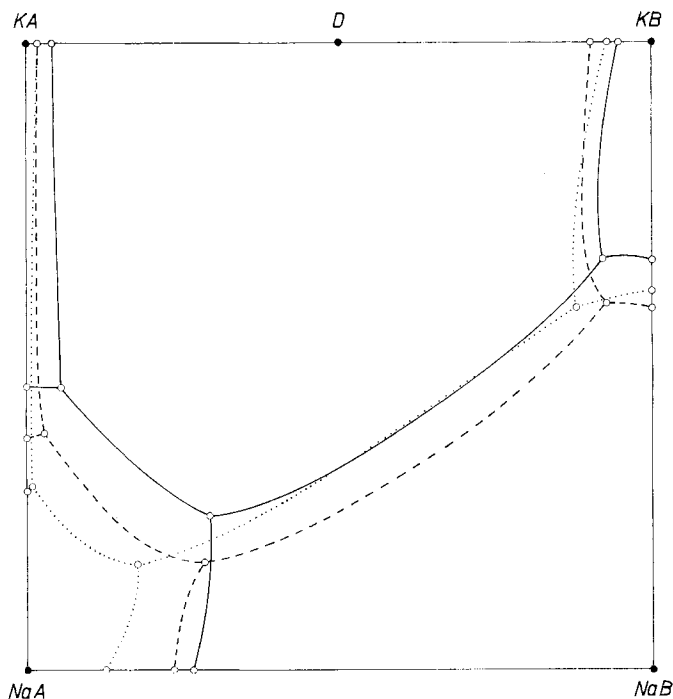


Fig. 9. *Système  $Na^+ - K^+ - A^- - B^- - H_2O$*   
Les lignes à 2 sels à 0° (.....), 25° (-----) et 50° (——)

*Système quaternaire  $Na^+ - K^+ - A^- - B^- - H_2O$ .* La fig. 8 montre la projection sur le carré de base du diagramme de solubilité établi pour la température de 25°. On voit, en trait gras, les lignes à deux sels représentant les solutions saturées de deux phases solides. Elles délimitent les surfaces de saturation des 5 phases solides du système, NaA, NaB, KA, KB et D.

La forme des diverses surfaces de saturation dans le diagramme tridimensionnel est définie par la projection des lignes d'égale cote d'eau («isohydes»). Elles repré-

sentent des solutions saturées contenant par équivalent-gramme de sels dissous 60, 80, 100, . . . , 260 moles  $H_2O$ .

Le point le plus élevé du diagramme spatial se trouve au point figuratif du sel double D (cote 264).

Le domaine de saturation du sel double couvre plus de la moitié de la surface du carré (61,0%). Il est suivi des domaines du NaB (26,6%), NaA (6,5%), KB (4,7%) et KA (1,2%).

On remarque qu'il n'existe pas de solutions simultanément saturées de NaA + KB, ni de KA + NaB. Par contre, il y a des solutions saturées à la fois du sel double et d'un des 4 sels simples du système.

Les solutions saturées de trois phases solides sont représentées par les trois points à 3 sels (NaA + KA + D; NaA + NaB + D; NaB + KB + D). Ils sont tous à saturation congruente et sont donc des points de fin de cristallisation.

On trouve dans la thèse de doctorat précitée (voir p. 151) les diagrammes carrés analogues établis à l'aide de nos essais de solubilité, pour les températures de 0° et 50°. L'allure générale est la même que celle du diagramme de 25° et tous les points à 3 sels sont à saturation congruente, mais les isohydrés sont fortement changés.

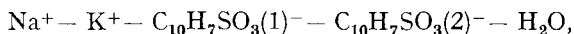
La fig. 9 montre les projections des lignes à 2 sels des trois isothermes de 0°, 25° et 50°. Signalons les particularités essentielles.

Par élévation de la température, le domaine de saturation du NaA est nettement augmenté, celui du KA fortement diminué, de sorte qu'il ne reste, pour ce sel, qu'une étroite bande le long du côté NaA-KA du diagramme. La surface de saturation du sel double augmente entre 0° et 25° en direction de NaB, puis diminue entre 25° et 50°. Les projections de la ligne à 2 sels D + NaB sont très voisines pour 0° et 50°.

Il est évident que les diagrammes de solubilité décrits ci-dessus fournissent de nombreux renseignements sur les possibilités de séparer les anions des deux acides naphthalène-sulfoniques. En particulier, on peut en déduire les données numériques de procédés permettant la séparation de ces deux constituants avec un rendement théorique de 100% pour chacun des deux anions.

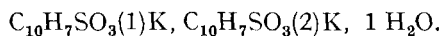
#### RÉSUMÉ

1) En vue d'une étude concernant la solubilité dans le système quaternaire



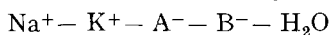
nous avons mis au point une méthode permettant de doser l'anion  $C_{10}H_7SO_3(2)^-$  («anion B») en présence de l'anion  $C_{10}H_7SO_3(1)^-$  («anion A») avec une précision de 1 à 2%, calculée sur la somme de ces deux anions.

2) Nous avons trouvé qu'il existe un sel double



Sa méthode de préparation est décrite.

3) A l'aide de 254 essais de solubilité, nous avons établi, pour les températures de 0°, 25° et 50°, les diagrammes de solubilité du système quaternaire



et de ses 4 systèmes ternaires limites.

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