

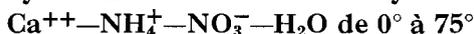
3. In radiation induced inactivation there is a parallelism between the proportion of lost activity and thiol oxidation. After inactivation a partial regeneration of free SH-groups can be achieved, but this regeneration does not restore enzymatic activity. It is suggested that radiation induced inactivation is due to denaturation rather than SH-oxidation only.

Medizinisch-chemisches Institut und Röntgeninstitut
der Universität Bern

195. Contribution à l'étude du système quinaire



XX. La polytherme de saturation du système ternaire



par R. Flatt, G. Brunisholz et R. Muhlethaler

(19. VIII. 61)

Lors d'une étude de solubilité se rapportant au système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}^1$)²⁾, l'isotherme de saturation du système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ a été établie pour 25°. A cette température, le diagramme de solubilité se compose de 4 courbes de saturation représentant des solutions saturées respectivement des phases solides suivantes:



Nous avons étudié ce même système à d'autres températures dans le but de pouvoir construire la polytherme du système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$. Nos expériences concernent essentiellement les isothermes de saturation pour 0°, 50° et 75°. En outre, nous avons fait un certain nombre d'essais de saturation à des températures intermédiaires afin de nous orienter sur la position de quelques points invariants de la polytherme.

Au cours de notre étude, nous avons constaté que les composés suivants peuvent apparaître entre 0° et 75° comme phases solides stables en équilibre avec des solutions saturées:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca^4)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	(» Ca^3)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre	(» Ca^0)
NH_4NO_3	(» NH_4^0)
$5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	(» $\text{D}^{5.1.10}$)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	(» $\text{D}^{1.1.3}$)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3(\alpha)$	(» $\text{D}^{1.1.0}$)

Outre les trois nitrates de calcium Ca^4 , Ca^3 et Ca^0 , on connaît le nitrate de calcium dihydraté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$. On peut préparer ce composé en faisant cristalliser le nitrate de calcium à température ordinaire (25°) dans l'acide nitrique à env. 50%. Dans le système binaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$, le sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ne peut se former qu'en

¹⁾ P. FRITZ, thèse, Berne 1946.

²⁾ R. FLATT & P. FRITZ, *Helv.* 33, 2045 (1950).

phase métastable. Les solutions aqueuses saturées de ce sel sont, suivant la température, sursaturées en Ca^4 , en Ca^3 ou en Ca^0 .

A côté des sels doubles $\text{D}^{5.1.10}$, $\text{D}^{1.1.3}$ et $\text{D}^{1.1.0}$ que nous avons rencontrés dans nos corps de fond, on a encore signalé l'existence des nitrates doubles de calcium et d'ammonium suivants:



Les composés $\text{D}^{1.1.0\beta}$, $\text{D}^{3.1.0}$ et $\text{D}^{1.2.0}$ ont été obtenus par P. FRITZ en milieu très fortement nitrique.

Dans les tableaux qui suivent, nous avons calculé la composition des solutions saturées et des corps de fond pour 100 équivalents-grammes d'électrolytes. Les diagrammes ont été construits avec les coordonnées suivantes:

$$x = \frac{\text{équiv.-g NH}_4^+}{\text{équiv.-g Ca}^{++} + \text{équiv.-g NH}_4^+} \cdot 100,$$

$$y = \frac{\text{moles H}_2\text{O}}{\text{équiv.-g Ca}^{++} + \text{équiv.-g NH}_4^+} \cdot 100 \quad (= \text{« cote d'eau »}).$$

I. Système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ à 0° (v. Tableau I)

Tableau I. *Système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ à 0°*

points à 2 sels	N°	composition des solutions saturées			composition des corps de fond humides			phases solides
		éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	mol.-g H_2O	éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	mol.-g H_2O	
A	1	100	0	465,6	—	—	—	} Ca^4
	2	100	0	465,8	—	—	—	
	3	90,5	9,5	404,2	96,3	3,7	280,1	
	4	85,8	14,2	373,9	—	—	—	
	5	71,8	28,2	277,5	89,1	10,9	229,5	
	6	70,3	29,7	266,7	85,9	14,1	227,0	
	7	65,1	34,9	228,3	83,1	16,9	214,7	
H	8	68,7	31,3	256,9	79,8	20,2	200,0	} $\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$
	9	68,5	31,5	256,5	79,6	20,4	199,4	
	10	66,5	33,5	251,4	66,3	33,7	160,3	
	11	61,8	38,2	238,0	64,3	35,7	163,8	
	12	59,4	40,6	228,6	63,5	36,5	155,2	
Q	13	55,1	44,9	213,1	61,7	38,3	143,9	} $\text{D}^{1.1.3}$
	14	53,4	46,6	208,4	60,7	39,3	126,8	
	15	53,3	46,7	207,5	58,0	42,0	121,6	
	16	53,3	46,7	207,3	54,7	45,3	129,7	
	17	53,3	46,7	206,2	59,8	40,2	123,1	
	18	49,7	50,3	229,5	18,8	81,2	85,8	
	19	35,9	64,1	290,6	—	—	—	
V	20	25,0	75,0	325,8	8,1	91,9	124,3	} NH_4^0
	21	9,5	90,5	356,5	2,2	97,8	83,1	
	22	0	100	372,0	—	—	—	

3) J. LAMBERGER & R. PÄRIS, Bull. Soc. chim. France [5] 17, 546 (1950).

4) R. FLATT & P. FRITZ, Helv. 34, 231 (1951).

D'après nos essais, seuls les sels Ca^4 , $\text{D}^{1.1.3}$ et NH_4^0 peuvent apparaître comme phases solides stables à 0° . A cette température, le sel double $\text{D}^{5.1.10}$ est instable en présence d'une solution de notre système.

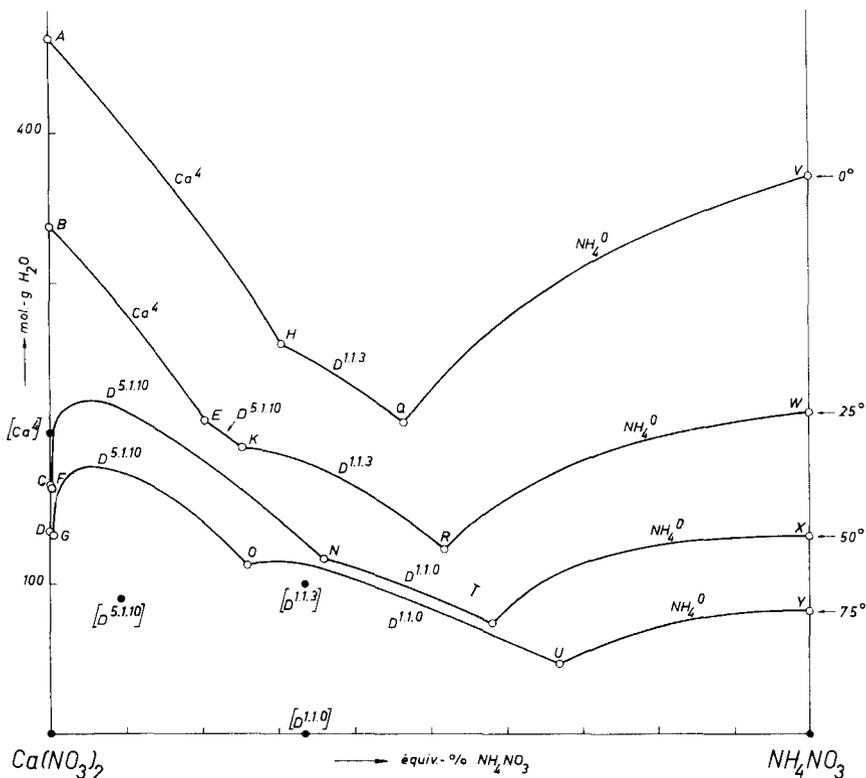


Fig. 1. Système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Isothermes de 0° , 25° , 50° et 75°

Le diagramme de solubilité de la fig. 1 montre qu'il existe, à 0° , deux points à 2 sels à saturation stable, soit

point à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$ (point H),

coordonnées: 31,4 éq.-% NH_4^+ ; 257 moles H_2O ;

point à 2 sels $\text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$ (point Q),

coordonnées: 46,7 éq.-% NH_4^+ ; 207 moles H_2O .

LAMBERGER & PÂRIS⁵⁾ ont pu obtenir, à 0° , une solution simultanément saturée en Ca^4 et NH_4^0 . Les coordonnées de ce point à 2 sels sont 42,5 éq.-% NH_4^+ ; 182,3 moles H_2O .

Il résulte de nos expériences que cette solution est métastable (sursaturée en $\text{D}^{1.1.3}$).

Pour la solubilité du nitrate de calcium dans l'eau, à 0° , nous trouvons une cote d'eau de 465,7, ce qui correspond à une teneur de 49,5 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans 100 g de solution saturée en Ca^4 .

La littérature⁵⁾ donne pour cette solution 50,5 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans 100 g de solution saturée.

⁵⁾ SEIDELL, Solubilities of Inorg. and Metal Org. Compounds, 3^e éd. I, 303.

La cote d'eau d'une solution aqueuse saturée de NH_4NO_3 à 0° est, d'après nos essais, 372,0. Cette solution contient 54,4 g NH_4NO_3 par 100 g de solution saturée. Cette valeur concorde bien avec les indications de la littérature (54,2 g par 100 g de solution⁶⁾).

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

Dans une publication antérieure²⁾, on trouve les résultats de 39 déterminations effectuées par J. WILHELM et par P. FRITZ à 25° . Pour les points invariants de l'isotherme de 25° , nous retenons les valeurs du Tableau II.

Tableau II. *Système $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ à 25°*
(D'après WILHELM & FRITZ¹⁾ 2))

	composition des solutions saturées			phases solides
	éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	mol.-g H_2O	
B	100	0	338	Ca^4
E	79,6	20,4	209	$\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10}$
K	74,7	25,3	191	$\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$
R	48,1	51,9	123	$\text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$
W	0	100	214	NH_4^0

III. Système $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ à 50° (v. Tableau III)

Le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fond à $42,7^\circ$. A 50° , il n'existe donc pas de solution saturée de ce sel. D'après une étude exécutée par DÉNÉRÉAZ⁷⁾ 8), le nitrate de calcium forme à cette température un trihydrate qui se dissout dans une très faible quantité d'eau (0,318 mole H_2O suffit à 50° pour dissoudre 1 mole de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; point C de la fig. 1).

Dans le système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$, il existe un point à 2 sels $\text{Ca}^3 + \text{D}^{5.1.10}$ (point F) qui se trouve au voisinage immédiat du point C de saturation en Ca^3 du système binaire limite. Nous trouvons pour ce point F à 50° :

99,9 éq.-% Ca^{++} ; 0,1 éq.-% NH_4^+ ; 164 moles H_2O .

On voit dans la fig. 1 que la ligne de saturation du $\text{D}^{5.1.10}$ monte à un maximum situé à env. 94 éq.-% Ca^{++} ; 6 éq.-% NH_4^+ ; 224 moles H_2O , puis descend avec une pente presque constante jusqu'au point à 2 sels $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.0}$. Les coordonnées de ce point sont:

63,6 éq.-% Ca^{++} ; 36,4 éq.-% NH_4^+ ; 116 moles H_2O (point N).

Partant de ce point, la ligne de saturation du $\text{D}^{1.1.0}$ se dirige, en descendant, vers le point à 2 sels $\text{D}^{1.1.0} + \text{NH}_4^0$, dont les coordonnées sont:

41,6 éq.-% Ca^{++} ; 58,4 éq.-% NH_4^+ ; 72,9 moles H_2O (point T).

Finalement, le diagramme se termine par la ligne de saturation du NH_4NO_3 . A l'abscisse de 100 éq.-% NH_4^+ , la cote d'eau atteint la valeur de 131,4 moles H_2O (point X), ce qui correspond à

77,2 g NH_4NO_3 dans 100 g de solution saturée à 50° .

Pour ce même point, DÉNÉRÉAZ⁷⁾ a trouvé la valeur de 77,3 g NH_4NO_3 .

⁶⁾ SEIDELL, Solubilities of Inorg. and Metal Org. Compounds, 3^e éd. I, 1106.

⁷⁾ A. DÉNÉRÉAZ, thèse, Lausanne 1955.

⁸⁾ R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & A. DÉNÉRÉAZ, Helv. 39, 473 (1956).

Tableau III. *Système Ca⁺⁺-NH₄⁺-NO₃⁻-H₂O à 50°*

points à 2 sels	N°	composition des solutions saturées			composition des corps de fond humides			phases solides	
		éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	mol.-g H ₂ O	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	mol.-g H ₂ O		
C	a*	100	0	165,9	—	—	—	Ca ³	
F	23	99,9	0,1	164,2	99,7	0,3	161,6	Ca ³ + D ^{5.1.10}	
	24	99,9	0,1	163,9	98,7	1,3	148,2		
	25	99,9	0,1	164,3	96,3	3,7	134,7		
	26	99,9	0,1	164,0	95,7	4,3	132,1		
	27	98,8	1,2	211,3	94,6	5,4	148,8		
	28	97,4	2,6	219,4	93,1	6,9	134,9		
	29	97,3	2,7	216,3	94,2	5,8	156,9		
	30	95,0	5,0	222,1	92,3	7,7	141,0		
	31	93,5	6,5	223,6	91,6	8,4	145,8		
	32	90,0	10,0	211,4	90,4	9,6	142,2		D ^{5.1.10}
33	90,0	10,0	214,4	—	—	—	D ^{5.1.10} métabstable		
34	80,9	19,1	185,8	—	—	—			
35	71,9	28,1	150,0	83,7	16,3	113,8			
36	65,3	34,7	122,7	80,6	19,4	106,2			
37	63,0	37,0	111,8	82,2	17,8	97,5			
38	61,1	38,9	101,9	74,9	25,1	99,0			
39	63,7	36,3	115,4	69,3	30,7	69,5			
N	40	63,6	36,4	117,9	69,3	30,7		101,0	D ^{5.1.10} + D ^{1.1.0}
	41	63,5	36,5	114,8	70,5	29,5		60,0	
	42	60,6	39,4	113,3	63,4	36,6		50,4	
	43	57,5	42,5	104,4	61,7	38,3	57,3		
	44	53,8	46,2	100,1	61,8	38,2	37,9		
	45	53,5	46,5	96,9	62,6	37,4	37,4		
	46	48,0	52,0	89,0	59,0	41,0	38,4		
	47	45,7	54,3	79,6	—	—	—	D ^{1.1.0}	
T	48	41,9	58,1	73,8	53,7	46,3	32,2	D ^{1.1.0} + NH ₄ ⁰ NH ₄ ⁰ métabstable	
	49	41,6	58,4	72,9	43,8	56,2	31,3		
	50	43,5	56,5	66,0	19,1	80,9	28,0		
	51	40,8	59,2	74,8	26,8	73,2	49,6		
	52	37,1	62,9	95,8	—	—	—		
	53	36,6	63,4	98,9	19,3	80,7	52,2		
	54	31,7	68,3	109,8	—	—	—		
	55	21,1	78,9	124,7	10,4	89,6	62,6		NH ₄ ⁰
X	56	9,5	90,5	130,6	4,8	95,2	63,6	NH ₄ ⁰	
	57	0	100	131,4	—	—	—		

* Valeur de DÉNÉRÉAZ⁷⁾IV. *Système Ca⁺⁺-NH₄⁺-NO₃⁻-H₂O à 75°* (v. Tableau IV)

Le diagramme de solubilité (fig. 1) commence à gauche avec une très courte ligne de saturation du nitrate de calcium anhydre. Du point à 2 sels Ca⁰ + D^{5.1.10} (point G), dont les coordonnées sont

99,5 éq.-% Ca⁺⁺; 0,5 éq.-% NH₄⁺; 133 moles H₂O,
part la ligne de saturation du D^{5.1.10} qui présente un maximum à env. 6 éq.-% NH₄⁺;
elle rejoint le domaine de saturation du D^{1.1.0} au point à 2 sels D^{5.1.10} + D^{1.1.0} (point O),
qui se trouve aux coordonnées de

74,0 éq.-% Ca^{++} ; 26,0 éq.-% NH_4^+ ; 113,4 moles H_2O .

A 75°, la ligne de saturation du $\text{D}^{1.1.0}$ est très étendue. Elle se termine au point à 2 sels $\text{D}^{1.1.0} + \text{NH}_4^0$ (point U) avec les coordonnées

33,0 éq.-% Ca^{++} ; 67,0 éq.-% NH_4^+ ; 46,5 moles H_2O .

Tableau IV. Système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 75°

points à 2 sels	N°	composition des solutions saturées			composition des corps de fond humides			phases solides	
		éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	mol.-g H_2O	éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	mol.-g H_2O		
D	58	100	0	135,8	—	—	—	Ca^0	
	59	100	0	135,2	—	—	—		
G	60	99,5	0,5	132,8	95,7	4,3	116,1	$\text{Ca}^0 + \text{D}^{5.1.10}$	
	61	99,2	0,8	160,2	93,9	6,1	116,0		
	62	99,2	0,8	161,4	94,2	5,8	118,9		
	63	98,4	1,6	172,4	94,1	5,9	142,6		
	64	96,6	3,4	175,1	93,0	7,0	127,7		
	65	96,3	3,7	176,5	92,1	7,9	119,5		
	66	93,4	6,6	177,4	92,2	7,8	114,7		$\text{D}^{5.1.10}$
	67	90,2	9,8	170,8	90,6	9,4	122,1		
	68	85,7	14,3	164,9	91,2	8,8	101,7		
	69	82,1	17,9	145,9	—	—	—		
O	70	79,7	20,3	140,8	—	—	—	$\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.0}$	
	71	76,6	23,4	125,3	88,1	11,9	93,4		
	72	74,0	26,0	114,5	70,6	29,4	44,1		
	73	74,0	26,0	112,2	83,9	16,1	80,6		
	74	72,1	27,9	113,6	68,3	31,7	39,7		
	75	69,4	30,6	114,9	67,2	32,8	39,2		
	76	67,1	32,9	114,0	66,5	33,5	40,4		
	77	60,1	39,9	102,3	65,3	34,7	23,1		
	78	56,1	43,9	92,8	63,0	37,0	30,1		
	79	54,9	45,1	90,8	66,3	33,7	34,8		$\text{D}^{1.1.0}$
	80	50,7	49,3	83,1	64,6	35,4	25,3		
	81	50,1	49,9	83,3	65,3	34,7	36,5		
	82	45,2	54,8	70,6	60,2	39,8	28,5		
	83	45,0	55,0	70,3	62,7	37,3	27,9		
84	39,7	60,3	62,0	58,8	41,2	23,9			
U	85	34,1	65,9	49,2	53,3	46,7	19,8	$\text{D}^{1.1.0} + \text{NH}_4^0$	
	86	33,0	67,0	46,5	32,0	68,0	18,3		
	87	28,9	71,1	57,0	12,4	87,6	23,8		
Y	88	19,2	80,8	71,1	7,3	92,7	31,8	NH_4^0	
	89	10,2	89,8	81,9	4,2	95,8	49,2		
	90	0	100	81,4	—	—	—		

La solubilité dans l'eau des deux sels simples $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre et NH_4NO_3 est à 75°:

100 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans 135,5 moles H_2O , soit

77,1 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans 100 g de solution saturée

(littérature⁵⁾: 78,2 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans 100 g sol. sat.), et

100 éq.-g NH_4NO_3 dans 81,4 moles H_2O , soit

84,5 g NH_4NO_3 dans 100 g de solution saturée

(littérature⁶⁾: 84,9 g NH_4NO_3 dans 100 g sol. sat.).

V. Essais complémentaires

Les isothermes de 0°, 25°, 50° et 75° nous ont permis de situer approximativement la position de quelques points invariants de la polytherme.

Pour établir les coordonnées de ces points à 3 sels, nous avons fait des essais de solubilité à 20°, 35° et 40°.

a) *Essais à 20°*. Il existe un point à 3 sels représentant la solution simultanément saturée en Ca^4 , $\text{D}^{5.1.10}$ et $\text{D}^{1.1.3}$. Ce point est l'intersection des 3 lignes à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10}$, $\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$ et $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$, dont quelques points étaient connus. Il était à prévoir que la température correspondant à ce point invariant était légèrement au-dessous de +25°. C'est pourquoi nous avons fait à +20° les déterminations du tableau V qui ont permis de trouver par interpolation les coordonnées de ce point à 3 sels.

Tableau V. *Système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ à 20°*

points à 2 sels	N°	composition des solutions saturées			composition des corps de fond humides			phases solides
		éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	mol.-g H_2O	éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	mol.-g H_2O	
J	91	76,9	23,1	220,3	99,0	1,0	195,3	Ca^4
	92	75,4	24,6	206,7	81,9	18,1	164,6	
	93	75,3	24,7	209,3	78,7	21,3	164,3	$\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$
	94	75,1	24,9	208,6	84,1	15,9	152,5	
	95	75,1	24,9	207,1	83,8	16,2	149,8	
	96	72,6	27,4	205,4	66,5	33,5	100,6	$\text{D}^{1.1.3}$

Les corps de fond des essais 91, 94, 95 et 96 ont été centrifugés. Par cette opération, nous les avons obtenus pratiquement exempts de solution-mère adhérente. Le point figuratif du corps de fond N° 91 est très près du point figuratif du Ca^4 , celui du corps de fond N° 96 coïncide avec le point figuratif du $\text{D}^{1.1.3}$. D'autre part, on constate que les points figuratifs des corps de fond des essais 94 et 95 sont situés sur la droite $\text{Ca}^4-\text{D}^{1.1.3}$. Les essais 92, 93, 94, 95 ont donc conduit au point d'intersection des lignes de saturation du Ca^4 et du $\text{D}^{1.1.3}$. On en conclut que le sel $\text{D}^{5.1.10}$ ne peut pas exister comme phase solide à +20°. Les coordonnées du point à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$ (moyenne des essais 92 à 95) sont :

75,2 éq.-% Ca^{++} ; 24,8 éq.-% NH_4^+ ; 207,9 moles H_2O (point J).

b) *Essais à 40°*. Afin d'obtenir des indications au sujet de la stabilité des deux sels $\text{D}^{1.1.3}$ et $\text{D}^{1.1.0}$ au voisinage de la saturation en $\text{D}^{5.1.10}$, nous avons fait les essais du Tableau VI.

Tableau VI. *Système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ à 40°*

points à 2 sels	N°	composition des solutions saturées			composition des corps de fond humides			phases solides
		éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	mol.-g H_2O	éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	mol.-g H_2O	
M	97	60,9	39,1	116,1	74,6	25,4	102,9	$\text{D}^{5.1.10}$
	98	59,7	40,3	110,8	66,4	33,6	82,3	$\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.0}$
	99	57,4	42,6	108,6	60,7	39,3	68,1	
	100	53,3	46,7	101,5	57,0	43,0	72,1	$\text{D}^{1.1.0}$

Ces déterminations nous ont montré que le domaine de saturation du $D^{1.1.3}$ n'atteint pas la température de 40° . A cette température, on trouve entre les lignes de saturation du $D^{5.1.10}$ et du NH_4^0 une courbe qui correspond à la saturation stable en $D^{1.1.0}$.

c) *Essais à 35°* . Nous avons établi la limite des domaines de saturation de $D^{1.1.3}$ et de $D^{1.1.0}$ à 35° à l'aide des essais du Tableau VII.

Tableau VII. *Système $Ca^{++}-NH_4^+-NO_3^- - H_2O$ à 35°*

points à 2 sels	N°	composition des solutions saturées			composition des corps de fond humides			phases solides
		éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	mol.-g H ₂ O	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	mol.-g H ₂ O	
L	101	64,1	35,9	138,0	66,0	34,0	115,5	$D^{5.1.10} (?) + D^{1.1.3}$
	102	58,3	41,7	128,3	64,6	35,4	107,0	
	103	55,1	44,9	112,8	63,1	36,9	104,8	$D^{1.1.3}$
	104	53,4	46,6	104,3	61,5	38,5	101,5	
	105	51,9	48,1	95,0	57,4	42,6	99,2	
	106	51,8	48,2	95,0	59,4	40,6	97,3	
P	107	51,8	48,2	95,4	58,8	41,2	90,2	$D^{1.1.3} + D^{1.1.0}$
	108	49,9	50,1	93,6	64,7	35,3	14,0	
	109	48,6	51,4	91,2	56,7	43,3	50,0	$D^{1.1.0}$
S	110	47,0	53,0	87,3	28,6	71,4	51,4	$D^{1.1.0} (?) + NH_4^0$
	111	56,0	44,0	107,7	59,8	40,2	99,9	
	112	51,6	48,4	94,1	54,1	45,9	89,8	$D^{1.1.2}$ métastable
	113	50,0	50,0	90,7	54,0	46,0	82,5	

Cette série nous a procuré quelques renseignements particulièrement intéressants:

1) Dans des solutions contenant, à 35° , relativement peu de NH_4NO_3 (de 35,9 à 48,2 éq.-% NH_4^+), le sel $D^{1.1.3}$ est la phase solide stable. Mais lorsque la teneur en NH_4NO_3 dépasse 48,2 éq.-% NH_4^+ (de 48,2 à 53,0 éq.-% NH_4^+), il cristallise le sel anhydre $D^{1.1.0}$. Il existe donc, à 35° , un point à 2 sels $D^{1.1.3} + D^{1.1.0}$, dont les coordonnées sont:

51,8 éq.-% Ca^{++} ; 48,2 éq.-% NH_4^+ ; 95,4 moles H_2O (point P).

2) Dans quelques essais, nous avons ajouté, comme amorce de cristallisation, un peu de sel $D^{1.1.2}$. Nous avons alors obtenu ce composé comme corps de fond (essais N° 111, 112, 113). Les cotes d'eau de ces solutions sont cependant plus petites que celles des solutions saturées de $D^{1.1.3}$ et de $D^{1.1.0}$. Nous concluons donc qu'à 35° le sel double $Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3, 2H_2O$ ne peut donner que des solutions métastables. Celles-ci sont sursaturées en $D^{1.1.3}$ ou en $D^{1.1.0}$. Il est très probable que cette conclusion soit aussi valable pour d'autres températures et que, dans la polytherme de saturation du système ternaire $Ca^{++}-NH_4^+-NO_3^- - H_2O$, il n'existe pas de surface de saturation stable du sel $D^{1.1.2}$.

3) D'après l'analyse du corps de fond, la solution N° 101 est, sans doute possible, saturée de $D^{1.1.3}$. Puisque la droite qui relie les points figuratifs de la solution saturée et du corps de fond humide ne passe pas exactement par le point figuratif du sel $D^{1.1.3}$ solide, mais entre les points figuratifs de $D^{1.1.3}$ et de $D^{5.1.10}$, il y a lieu d'admettre que la solution 101 était aussi saturée en $D^{5.1.10}$. La polytherme de saturation en $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$ passe donc par le point 101 (point L).

4) La solution N° 110 est saturée en NH_4NO_3 . L'isotherme de saturation du $\text{D}^{1.1.0}$, qui passe par les points 107, 108 et 109, se dirige vers le point 110. Il s'ensuit que le point à 2 sels $\text{D}^{1.1.0} + \text{NH}_4^0$ à 35° (point S) coïncide avec le point 110 ou se trouve au voisinage immédiat de ce point.

VI. La polytherme de saturation du système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ de 0° à 75°

Les déterminations de solubilité exécutées aux températures de 0° , 20° , 25° , 35° , 40° , 50° et 75° permettent de construire la polytherme de saturation stable entre 0° et 75° . Le diagramme de cette polytherme est trimensionnel. Il est composé des surfaces de saturation des phases solides suivantes:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ (Ca^4); $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ (Ca^3); $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre (Ca^0); $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{D}^{5.1.10}$); $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{D}^{1.1.3}$); $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3$ ($\text{D}^{1.1.0}$); NH_4NO_3 (NH_4^0).

Le nitrate de calcium dihydraté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ (Ca^2) fond à $48,4^{(9)}$. C'est une fusion incongruente avec formation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre et d'une solution contenant plus de deux moles H_2O par mole $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Cette solution est sursaturée en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}^{(10)}$. Dans le système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$, il n'existe pas de solution stable saturée en Ca^2 . Ce composé n'apparaît donc pas dans le diagramme de solubilité de notre système.

Les surfaces indiquées ci-dessus sont délimitées par les lignes à 2 sels suivantes:

$\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3$	$\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$
$\text{Ca}^3 + \text{Ca}^0$	$\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.0}$
$\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$	$\text{D}^{1.1.3} + \text{D}^{1.1.0}$
$\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10}$	$\text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$
$\text{Ca}^3 + \text{D}^{5.1.10}$	$\text{D}^{1.1.0} + \text{NH}_4^0$
$\text{Ca}^0 + \text{D}^{5.1.10}$	

A de très basses températures, il existe encore la ligne à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{NH}_4^0$ ($t < -20^\circ$).

Nous établissons le diagramme de la polytherme avec les axes de coordonnées suivants:

1er axe horizontal : température = t

2ème axe horizontal : éq.-% $\text{NH}_4\text{NO}_3 = x$

axe vertical : moles H_2O pour 100 éq.-g de sels dissous = y

La fig. 2 montre, avec ces coordonnées, les isothermes de 0° , 25° , 50° et 75° , ainsi que les polythermes des systèmes limites binaires $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

Pour représenter la polytherme par un diagramme plan, on peut la projeter en direction de l'axe t sur le plan A des axes x et y («diagramme A») ou en direction de l'axe y sur le plan B des axes t et x («diagramme B»).

a) *Diagramme A*. La fig. 3 montre la projection du diagramme spatial sur le plan A.

Les lignes à 2 sels sont tracées en traits gras. A l'aide de coupes perpendiculaires au plan A et de leurs rabattements, nous avons obtenu des points de repère pour la construction d'une série d'isothermes. Dans la fig. 3, les isothermes, échelonnés de 5° à 5° , sont dessinées en traits fins et en lignes pointillées (0° , 25° , 50° et 75°).

b) *Diagramme B*. Pour la construction de la fig. 4 (projection sur le plan B), nous avons maintenu, comme précédemment, l'axe pour les valeurs de x , mais nous avons inversé la direction de

⁹⁾ M. BASSETT & H. S. TAYLOR, J. chem. Soc. 107, 576 (1912).

¹⁰⁾ R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & A. DÉNÉRÉAZ, Helv. 39, 474 (1956).

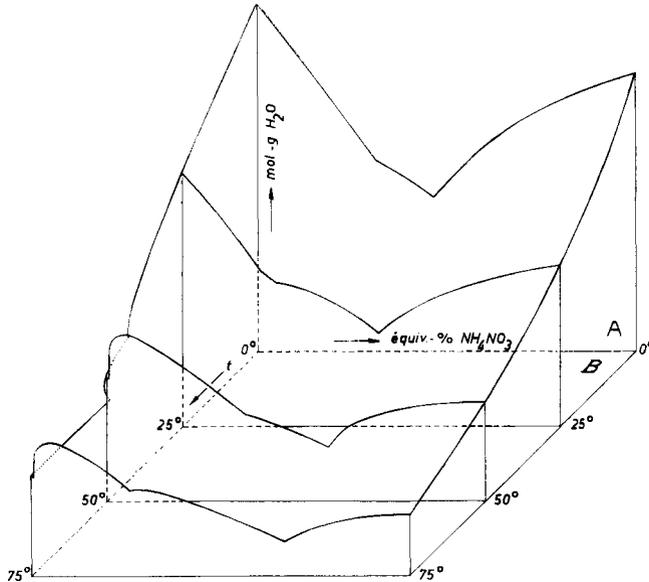


Fig. 2. Système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$. Isothermes dans le diagramme spatial

l'axe des températures de sorte que l'axe vertical de la fig. 4 indique, en montant, l'augmentation de la température, comme il est d'usage pour les diagrammes de ce type.

Dans ce diagramme, seules les lignes à 2 sels sont représentées. La construction des polythermes des solutions saturées de deux phases solides se fait à l'aide des points à 2 sels qui ont été établis expérimentalement sur les isothermes de 0° , 20° , 25° , 35° , 40° , 50° et 75° (points E, F, ... U). Pour obtenir d'autres points de repère de ces lignes, on peut utiliser les points d'intersection des isothermes du diagramme A. Dans la fig. 3, nous avons pu construire, par extrapolation, les isothermes de -5° , -10° , -15° et -20° des surfaces de Ca^4 , de $\text{D}^{1.1.3}$ et de NH_4^0 . Les coordonnées des points situés sur des lignes à 2 sels de la fig. 3 nous ont permis de tracer dans la fig. 4 les lignes à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$ et $\text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$ jusqu'à leur intersection à env. -19° (point I).

Il est évident qu'il serait possible de représenter, dans la fig. 4, la 3e coordonnée des solutions saturées, soit la cote d'eau. A cet effet, on devrait construire des lignes d'égales cote d'eau (« isohydes ») dans les diverses surfaces de saturation. Un tel travail ne donnerait cependant pas d'autres renseignements que ceux qu'on peut déduire du diagramme A de la fig. 3. C'est pourquoi nous avons renoncé à compléter la fig. 4 par la construction des isohydes.

c) *Discussion des diagrammes A et B.* Les fig. 3 et 4 montrent que les sels Ca^4 , $\text{D}^{5.1.10}$, $\text{D}^{1.1.3}$, $\text{D}^{1.1.0}$ et NH_4^0 possèdent des domaines de saturation étendus entre les températures de -20° à $+75^\circ$.

Les solutions saturées de Ca^3 ont leurs points figuratifs dans une région très restreinte à gauche du diagramme (teneur en $\text{NH}_4\text{NO}_3 < 0,2$ équiv.-%). Dans les deux projections, la surface de saturation de Ca^3 est représentée par une bande très étroite au voisinage du point figuratif du sel solide Ca^3 .

Limites de température: de $+42,5^\circ$ à $+51,1^\circ$ (F. du Ca^3).

Limite de cote d'eau: de 139 à 187 moles H_2O .

La surface de saturation du Ca^0 est, entre les températures de 50° et 75° , également très étroite (teneur en NH_4NO_3 max. 0,5 éq.-%). Etant donné que le sel double $\text{D}^{5.1.10}$ fond à $97-98^\circ$ avec formation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre solide (fusion incongruente),

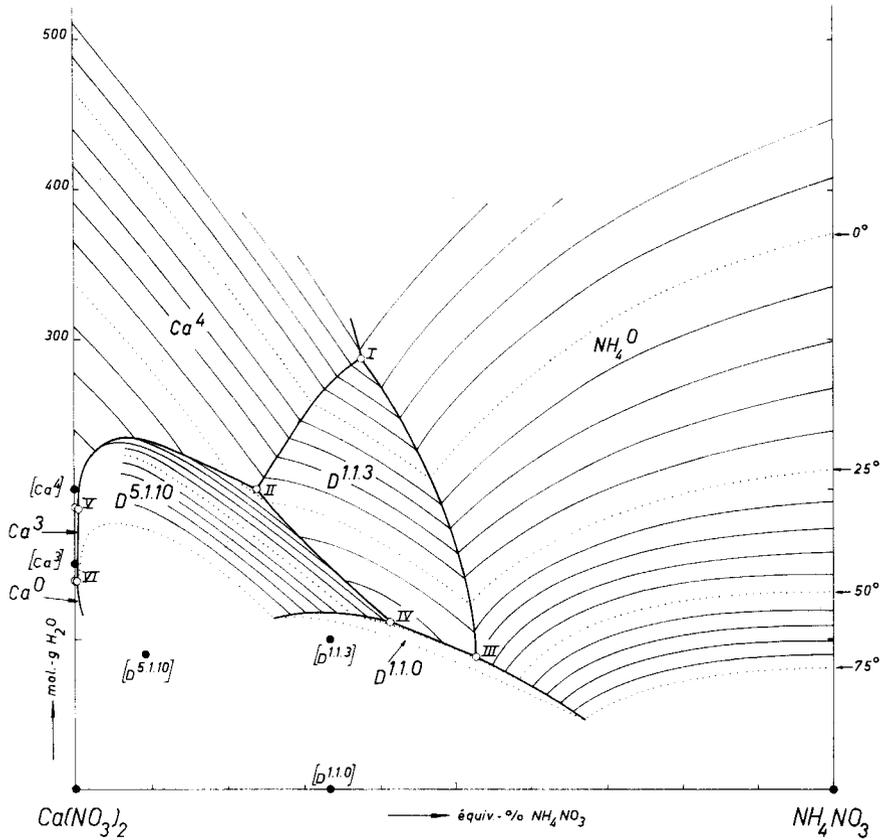


Fig. 3. Polytherme du système $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ de 0° à 75° . Diagramme A

on conclut que la surface du Ca^0 s'élargit rapidement au-dessus de 75° et s'étend vers la surface de saturation du $\text{D}^{1.1.0}$ qu'elle doit rencontrer à une température d'env. 100° , à moins qu'il n'apparaisse un autre sel double du système, dont la surface de saturation s'intercalerait entre celles de Ca^0 et $\text{D}^{1.1.0}$.

Les diagrammes A et B (fig. 3 et 4) montrent toutes les particularités des surfaces de saturation des sels Ca^4 , $\text{D}^{5.1.10}$, $\text{D}^{1.1.3}$, $\text{D}^{1.1.0}$ et NH_4^0 . Dans le Tableau VIII, on

Tableau VIII. Points invariants du système $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ entre -20° et $+75^\circ$

points N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% NH_4^+	mol.-g H_2O	tempé- rature	phases solides
I (extrapolé)	(62,0)	(38,0)	(287)	(-19°)	$\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$
II	76,1	23,9	200	+23°	$\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$
III	47,4	52,6	88	+34°	$\text{D}^{1.1.3} + \text{D}^{1.1.0} + \text{NH}_4^0$
IV	59,0	41,0	112	+38°	$\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3} + \text{D}^{1.1.0}$
V	99,9	0,1	187	+42°	$\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3 + \text{D}^{5.1.10}$
VI	99,9	0,1	139	+50,5°	$\text{Ca}^3 + \text{Ca}^0 + \text{D}^{5.1.10}$

se fera en 5 étapes distinctes, qui seront :

- a) de 75° à 67° : refroidissement sans cristallisation,
- b) de 67° à 31° : cristallisation de D^{5.1.10},
- c) de 31° à 23° : cristallisation de D^{1.1.3} et redissolution partielle du D^{5.1.10},
- d) à 23° : cristallisation de Ca⁴ + D^{1.1.3}, dissolution du D^{5.1.10} restant,
- e) de 23° à 0° : cristallisation simultanée de Ca⁴ + D^{1.1.3}.

La préparation des divers sels doubles à partir des sels simples Ca(NO₃)₂ et NH₄NO₃ ne présente aucune difficulté. Les diagrammes donnent tous les renseignements utiles en ce qui concerne le choix des proportions et de la température.

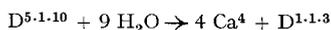
On doit se demander s'il est possible de réaliser la réaction inverse, c'est-à-dire de décomposer les sels doubles afin d'obtenir les deux constituants Ca(NO₃)₂ et NH₄NO₃ séparés. Si l'on arrive à démontrer que le nitrate de calcium et le nitrate d'ammonium peuvent être obtenus à partir des sels doubles, il faut encore examiner si le rendement de cette «récupération» des deux sels simples peut être 100%.

Pour répondre à cette question, il y a lieu d'étudier deux problèmes :

- 1) la transformation du D^{5.1.10} en Ca⁴ et D^{5.1.3},
- 2) la transformation du D^{1.1.3} en D^{5.1.10} et NH₄⁰.

1) *La décomposition du D^{5.1.10}*. Nous envisageons la réaction globale suivante :

$$[5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}] + 9 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}] + [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}]$$
 ou :



et nous posons comme *condition particulière que toutes les opérations doivent se faire à des températures entre 0° et 75°* (intervalle de température correspondant à notre étude).

Le diagramme A (fig. 3) montre que l'addition d'eau au sel D^{5.1.10}, à des températures relativement basses, provoque la dissolution du D^{5.1.10} et, en même temps, la cristallisation de Ca⁴. La phase liquide, qui se forme à cette occasion, sera enrichie en NH₄NO₃. Pour obtenir un rendement aussi élevé que possible en Ca⁴ cristallisé, il y a lieu d'opérer à 0°. Dans ce cas, on peut obtenir une phase liquide contenant 31,3 éq.-% NH₄NO₃ (point H de la fig. 4).

Après séparation du Ca⁴ cristallisé, à 0°, on évapore une partie de l'eau contenue dans la solution-mère H. On pénètre ainsi dans le domaine de saturation du D^{1.1.3}. On peut donc provoquer la cristallisation de ce sel. Il en résulte un enrichissement relatif en Ca(NO₃)₂ dans la solution restante. Les meilleurs rendements en D^{1.1.3} sont obtenus lorsqu'on opère à +23° et qu'on atteint, pour la solution-mère, la composition correspondant au point invariant II (76,1 éq.-% Ca⁺⁺; 23,9 éq.-% NH₄⁺; cote d'eau 200).

La solution finale est réintroduite dans le cycle d'opération, avec de l'eau, pour la décomposition du D^{5.1.10} en Ca⁴ + Solution H.

Puisque les seuls sels sortant du cycle sont le Ca⁴ et le D^{1.1.3}, on conclut qu'on peut transformer ainsi le D^{5.1.10} avec un rendement de 100%.

2) *La décomposition du D^{1.1.3}*. Lorsqu'on ajoute au sel double D^{1.1.3} une faible quantité d'eau de sorte que le mélange renferme pour 100 éq.-g de sels au maximum 150 moles H₂O, le point figuratif du mélange se trouve dans le domaine de cristallisation du sel D^{5.1.10}. Ce dernier sel peut donc être préparé à partir de D^{1.1.3} et d'eau. Les fig. 3 et 4 montrent qu'on obtient le meilleur rendement en D^{5.1.10} en opérant à +38° (température du point invariant IV, saturation en D^{5.1.10} + D^{1.1.3} + D^{1.1.0}) et avec une teneur en eau de 112 moles H₂O pour 100 éq.-g de sels dissous.

En évaporant la solution-mère (Solution IV), on obtient une solution dont le point figuratif se trouve dans le domaine de saturation du D^{1.1.0}. Ce sel peut donc être préparé par cette opération. Par la cristallisation du D^{1.1.0}, il se forme une solution-mère dans laquelle le NH₄NO₃ est enrichi. Si on travaille à 75°, il est possible de cristalliser le D^{1.1.0} seul jusqu'à ce que la solution atteigne la composition correspondant au point U de la fig. 4 (saturation en D^{1.1.0} + NH₄⁰ à 75°). Ce point étant atteint, on sépare le corps de fond (D^{1.1.0}) de sa solution-mère. Celle-ci est additionnée d'une certaine quantité d'eau, puis refroidie. Il y a cristallisation de nitrate d'ammonium.

Le meilleur rendement en NH_4NO_3 cristallisé est obtenu lorsqu'on refroidit à 0° , après addition d'une quantité d'eau qui permet d'atteindre le point Q de la fig. 4 (saturation en $\text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$ à 0°).

Le NH_4NO_3 est recueilli par filtration. Puis on réintroduit la solution résiduaire Q dans le cycle en l'ajoutant à la Solution IV avant la récupération du $\text{D}^{1.1.0}$.

D'autre part, le $\text{D}^{1.1.0}$ retiré rentre dans le cycle à la première opération (décomposition du $\text{D}^{1.1.3}$ avec cristallisation du $\text{D}^{5.1.10}$).

Il est possible de combiner toutes les opérations en un cycle selon lequel on peut transformer intégralement le $\text{D}^{1.1.3}$ en $\text{D}^{5.1.10}$ et NH_4^0 .

Conclusion. Puisqu'on peut décomposer, par le cycle 1, le sel $\text{D}^{5.1.10}$ en Ca^4 et $\text{D}^{1.1.3}$ et transformer, d'après le cycle 2, le $\text{D}^{1.1.3}$ en NH_4^0 et $\text{D}^{5.1.10}$, nous concluons qu'il est possible de décomposer en sels simples $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ et NH_4NO_3 tous les nitrates doubles de calcium et d'ammonium, avec un rendement de 100%.

RÉSUMÉ

1) Dans le but d'établir la polytherme de saturation du système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3--\text{H}_2\text{O}$ entre 0° et 75° , nous avons effectué de nombreuses déterminations de solubilité aux températures de 0° , 20° , 35° , 40° , 50° et 75° .

2) Entre 0° et 75° , les composés suivants peuvent apparaître comme phases solides stables:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	(Ca^4)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	(Ca^3)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	(Ca^0)
$5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	$(\text{D}^{5.1.10})$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	$(\text{D}^{1.1.3})$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3$	$(\text{D}^{1.1.0})$
NH_4NO_3	(NH_4^0)

3) Les isothermes de saturation de ce système sont établies pour 0° , 50° et 75° .

4) Le diagramme de solubilité du système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3--\text{H}_2\text{O}$ est construit pour l'intervalle de température de 0° à 75° . Il se compose de 7 surfaces de saturation qui se rencontrent dans 11 lignes à 2 sels. Les coordonnées de 6 points invariants sont établies.

5) Quelques exemples d'application montrent l'intérêt que présente le diagramme de solubilité pour la préparation et la transformation des sels doubles de ce système ternaire. En particulier, on peut déduire des diagrammes qu'il est possible de décomposer à 100% les nitrates doubles de calcium et d'ammonium en sels simples $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ et NH_4NO_3 .

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