

23. Sur le système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{K}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{H}_2\text{O}$

par R. Flatt et P. Bocherens

(2 XII 61)

On trouve dans la littérature plusieurs travaux se rapportant au système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{K}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{H}_2\text{O}$. BARBAUDY¹⁾ a étudié ce système à 30°. Le diagramme de solubilité qu'il a établi ne comprend que deux branches de courbes, l'une pour les solutions saturées de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$, l'autre pour les solutions saturées de KNO_3 . Mais cet auteur n'a pas pu obtenir des solutions saturées simultanément de ces deux sels. Il y a donc une lacune dans son diagramme.

FROWEIN²⁾ a fait l'étude à 0° et 20°. Aucun sel double n'a été obtenu. Les courbes de saturation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ et de KNO_3 se rencontreraient en un point à 2 sels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$. L'auteur indique pour la composition de ces solutions saturées des deux phases solides ci-dessus les valeurs suivantes (valeurs calculées pour 100 éq.-g de sels dissous):

à 0° 78,9 éq.-% Ca^{++} ; 21,1 éq.-% K^{+} ; 299,5 moles H_2O
à 20° 72,9 éq.-% Ca^{++} ; 27,1 éq.-% K^{+} ; 235 moles H_2O

De même, selon HAMID & RAM DAS³⁾, le diagramme de solubilité établi pour 25° ne comprendrait que les courbes de saturation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ et de KNO_3 .

Dans un brevet publié en 1930, la LONZA⁴⁾ revendique la préparation de sels doubles du type $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{MNO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ où M représente un cation monovalent, tel que Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Rb^{+} , NH_4^{+} ou Tl^{+} .

On connaît plusieurs nitrates doubles de calcium et d'ammonium. Dans une étude consacrée au système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{H}_2\text{O}$, FRITZ⁵⁾⁶⁾ a obtenu, à 25°, comme corps de fond les sels doubles suivants: $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. On connaît également le sel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁾ qui, à 25°, ne peut donner que des solutions saturées métastables.

En étudiant le système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^{+}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{H}_2\text{O}$ à 25°, FRITZ⁵⁾⁸⁾ a encore observé l'apparition, comme phases solides, des sels doubles suivants: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3(\alpha)$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3(\beta)$; $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{NH}_4\text{NO}_3$.

Etant donné la grande analogie qui existe entre les sels d'ammonium et de potassium, il était à prévoir que le nitrate de calcium peut également former des sels doubles avec le nitrate de potassium. Nous nous sommes donc proposé de reprendre l'étude du

¹⁾ J. BARBAUDY, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 42, 638 (1923).

²⁾ F. FROWEIN, Z. anorg. allg. Chem. 169, 336 (1928).

³⁾ M. A. HAMID & RAM DAS, J. Indian chem. Soc. 7, 881 (1930).

⁴⁾ LONZA, Fr. Pat. 686728, Chem. Zbl. 1930, II, 3329.

⁵⁾ P. FRITZ, Thèse, Berne 1946.

⁶⁾ R. FLATT & P. FRITZ, Helv. 33, 2045 (1950).

⁷⁾ J. LAMBERGER & R. PÂRIS, Bull. Soc. chim. France [5] 17, 546 (1950).

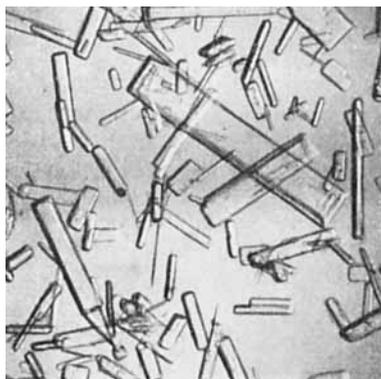
⁸⁾ R. FLATT & P. FRITZ, Helv. 34, 231 (1951).

système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en vue de préparer de tels sels doubles et d'établir des diagrammes de solubilité dans l'intervalle de températures allant de 0° à 50° .

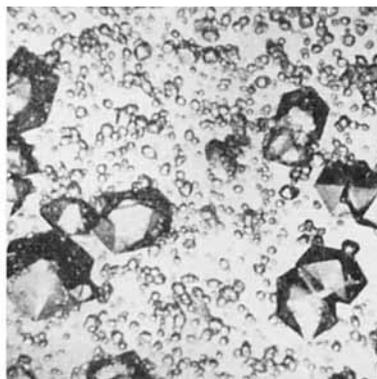
M. JÄUNIN (travail de diplôme, Lausanne 1946) s'est occupé de ce système à 25° . Son diagramme de solubilité montre les courbes de saturation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ et de KNO_3 . A cette époque, toutes les tentatives d'obtenir une solution saturée de ces deux phases solides avaient échoué. Il restait une lacune entre les domaines de saturation de ces deux sels simples, comme dans l'étude de BARBAUDY faite à 30° .

SARNOWSKY, KRAWIEZIK & ZYGADTO⁹⁾ ont signalé, en 1955, qu'ils ont obtenu un nitrate double de calcium et de potassium de la formule $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Ce sel a été préparé par évaporation lente d'une solution contenant des quantités équivalentes de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de KNO_3 . Il s'est d'abord formé du KNO_3 , qui a été éliminé, puis, par une nouvelle évaporation, le sel double s'est formé. Ces auteurs n'ont pas étudié son domaine de saturation dans le système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Nous avons préparé ce sel double d'après ces indications et observé la formation d'un sel bien cristallisé (gros prismes monocliniques; voir fig. 1a). Grâce à l'emploi de ce produit comme amorce de cristallisation, nous avons pu établir la courbe de saturation du sel double $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ (symbole $\text{D}^{1.1.3}$) dans notre système et combler ainsi la lacune signalée ci-dessus.



a



b

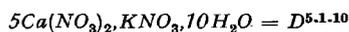


Fig. 1

Dans un de nos essais de saturation fait à 25° , il s'est formé un corps de fond composé de cristaux du sel double $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ (symbole $\text{D}^{5.1.10}$). Il s'agissait d'un équilibre de saturation métastable. La solution-mère était sursaturée en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ (symbole Ca^4). Ce «pentasel potassique» cristallise, comme le sel double ammoniac correspondant, en bipyramides hexagonales (fig. 1b).

Disposant de ce produit, nous l'avons utilisé comme germe de cristallisation pour obtenir des solutions saturées de $\text{D}^{5.1.10}$. Par la suite, nous avons constaté que la saturation stable en $\text{D}^{5.1.10}$ peut s'obtenir seulement au-dessus de $+33^\circ$.

⁹⁾ M. SARNOWSKY, J. KRAWIEZIK & J. ZYGADTO, *Prezemyst Chem.* 11, 171 (1955).

Dans la figure 2 sont reproduits les spectres de diffraction des produits suivants:

- I $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (symbole $\text{D}^{5.1.10}$)
- II $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (symbole $\text{D}^{1.1.3}$)
- III KNO_3 (symbole K^0)

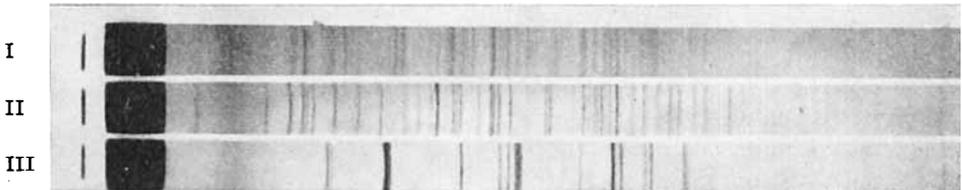


Fig. 2. Spectres de diffraction

I: $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{D}^{5.1.10}$). – II: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{D}^{1.1.3}$). – III: KNO_3 (K^0)

Les résultats de nos essais de solubilité à 0° , 25° , 35° et 50° sont consignés dans les tableaux I, II, III et IV. Toutes les valeurs sont rapportées à 100 équiv.-g de sels dissous. Les 4 isothermes sont représentées dans la fig. 3.

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

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	moles H_2O	phases solides
1	100,0	—	466	} Ca^4
2	93,9	6,1	427	
3	90,5	9,5	394	
4	86,2	13,8	359	} $\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$
5	85,6	14,4	354	
moy.	85,9	14,1	357	
6	78,8	21,2	304	$\text{Ca}^4 + \text{K}^0 \text{ m.}$
7	86,6	13,4	354	} $\text{D}^{1.1.3}$
8	82,2	17,8	358	
9	79,9	20,1	355	
10	79,2	20,8	353	} $\text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$
11	78,3	21,7	350	
moy.	78,7	21,3	351	
12	78,1	21,9	576	} K^0
13	76,7	23,3	773	
14	71,9	28,1	1184	
15	69,5	30,5	1349	
16	63,5	36,5	1707	
17	56,4	43,6	2092	
18	47,2	52,8	2506	
19	36,7	63,3	2959	
20	22,3	77,7	3521	
21	—	100,0	4220	
22	—	100,0	4230	
moy.	—	100,0	4225	

m. = saturation métastable.

Tableau II. Système $Ca^{++}-K^{+}-NO_3^{-}-H_2O$ à 25°

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^{+}	moles H_2O	phases solides	
F 1	100,0	—	338	} Ca^4	
23	95,2	4,8	314		
J 1	92,2	7,8	287		
24	91,6	8,4	269		
J 2	89,3	10,7	269		
25	86,4	13,6	253		
J 3	86,2	13,8	249		
26	86,2	13,8	247		} $Ca^4 + D^{1.1.3}$
27	86,2	13,8	243		
moy.	86,2	13,8	245		
28	85,8	14,2	249	} $D^{1.1.3}$	
29	83,9	16,1	252		
30	82,0	18,0	249		
31	79,4	20,6	252		
32	76,7	23,3	250		
33	75,0	25,0	247		
34	75,2	24,8	249		
35	72,8	27,2	248		
36	70,3	29,7	239	} $D^{1.1.3} + K^0$	
37	70,6	29,4	236		
moy.	70,4	29,6	237		
J 4	70,8	29,2	234	} K^0 m.	
J 5	70,6	29,4	257		
38	66,8	33,2	431	} K^0	
39	59,1	40,9	648		
40	43,3	56,7	925		
41	40,0	60,0	983		
42	21,7	78,3	1227		
43	9,9	90,1	1352		
44	—	100,0	1473		
45	88,0	12,0	214	} $D^{5.1.10}$ m.	
J 6	71,5	28,5	150		
J 7	70,6	29,4	143	} $D^{5.1.10} + K^0$ m.	

F = résultat obtenu par P. FRITZ.
 J = résultats obtenus par M. JAUNIN.
 m. = saturation métastable.

Commentaires

a) *Isotherme de 0°* . Le nitrate de potassium est assez peu soluble à basses températures. A 0° , 100 g d'eau dissolvent 13,2 g KNO_3 , ce qui correspond à 4225 moles d'eau pour 100 moles de KNO_3 dissous.

La courbe de saturation du KNO_3 (fig. 3) descend de la cote 4225 avec une très forte pente jusqu'à la cote 351, où elle rencontre, à l'abscisse de 21,3 éq.-% K^{+} , la courbe de saturation du $D^{1.1.3}$. Cette dernière, presque horizontale, conduit au point à 2 sels $Ca^4 + D^{1.1.3}$ (14,1 éq.-% K^{+} , 357 moles H_2O).

Tableau III. *Système Ca⁺⁺-K⁺-NO₃⁻-H₂O à 35°*

N°	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	moles H ₂ O	phases solides
46	100,0	—	277	Ca ⁴
47	88,5	11,5	201	Ca ⁴ m.
48	89,4	10,6	208	} Ca ⁴ + D ^{5.1.10}
49	89,1	10,9	207	
moy.	89,2	10,8	208	
50	86,6	13,4	200	D ^{5.1.10}
51	86,2	13,8	193	} D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}
52	86,2	13,8	196	
moy.	86,2	13,8	194	
53	86,2	13,8	199	} D ^{1.1.3}
54	76,7	23,3	210	
55	67,5	32,5	193	D ^{1.1.3} + K ⁰
56	60,2	39,8	415	} K ⁰
57	48,1	51,9	596	
58	23,0	77,0	854	
59	—	100,0	1015	

m. = saturation métastable.

La ligne de saturation du Ca⁴ est sensiblement une droite. Elle se termine à la cote 466 qui correspond à une solution aqueuse de nitrate de calcium contenant 97,7 g Ca(NO₃)₂ pour 100 g H₂O.

Dans l'essai N° 6, nous avons atteint la saturation simultanée en Ca⁴ et K⁰. Cette solution est métastable (sursaturée en D^{1.1.3}).

b) *Isotherme de 25°*. L'augmentation considérable de la solubilité du KNO₃ de 0° à 25° provoque un fort abaissement de la courbe du K⁰. Elle part de la cote 1473 et se termine à 237. Le point à 2 sels D^{1.1.3} + K⁰ est déplacé fortement vers la droite (abscisse 29,6 éq.-% K⁺). La ligne du D^{1.1.3} reste sensiblement horizontale, celle du Ca⁴ montre la même pente qu'à 0°. Signalons que l'abscisse du point à 2 sels Ca⁴ + D^{1.1.3} est peu changée par rapport à celle de 0°.

Les expériences 45 et J 6 ont donné comme corps de fond le «pentasel potassique» D^{5.1.10}. La solution J 7 était saturée en D^{5.1.10} et K⁰. Les points figuratifs de ces 3 solutions se trouvent au-dessous des courbes de saturation stables (de Ca⁴ et de D^{1.1.3}). Il s'agit donc de solutions métastables, sursaturées respectivement en Ca⁴ (N° 45) et en D^{1.1.3} (J 6 et J 7).

c) *Isotherme de 35°*. En plus des courbes de saturation de Ca⁴, D^{1.1.3} et K⁰, on voit apparaître un domaine de saturation stable du D^{5.1.10}, s'intercalant entre ceux du Ca⁴ et D^{1.1.3}. Il va du point à 2 sels Ca⁴ + D^{5.1.10} à l'abscisse 10,8 éq.-% K⁺ au point à 2 sels D^{5.1.10} + D^{1.1.3} à 13,8 éq.-% K⁺.

La courbe du D^{1.1.3} montre un faible maximum.

d) *Isotherme de 50°*. Le diagramme de saturation pour 50° est très différent de ceux des températures de 0°, 25° et 35°.

Le nitrate de calcium tétrahydraté fond à 42,7°; il n'existe donc plus comme phase solide à 50°. Par contre, il apparaît le nitrate de calcium trihydraté Ca(NO₃)₂·3H₂O (symbole Ca³), dans des solutions ne contenant pas de K⁺. Ce sel fond à 51,1°. La cote d'eau d'une solution aqueuse saturée à 50° en Ca³ est 168.

Il suffit d'introduire dans une telle solution une très faible quantité de KNO₃ pour atteindre la saturation en D^{5.1.10}. Les coordonnées du point à 2 sels Ca³ + D^{5.1.10} sont:

99,6 éq.-% Ca⁺⁺; 0,4 éq.-% K⁺; 167 moles H₂O

Tableau IV. Système $Ca^{++}-K^+-NO_3^--H_2O$ à 50°

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	moles H_2O	phases solides
60	100,0	—	168	Ca^3
61	99,6	0,4	167	$Ca^3 + D^{5.1.10}$
62	99,3	0,7	175	} $D^{5.1.10}$
63	98,4	1,6	193	
64	98,0	2,0	197	
65	96,8	3,2	203	
66	93,8	6,2	203	
67	92,4	7,6	196	
68	90,8	9,2	191	
69	86,5	13,5	179	
70	81,9	18,1	163	
71	80,3	19,7	156	
72	75,7	24,3	134	} $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$
73	73,0	27,0	125	
74	74,5	25,5	134	
75	74,2	25,8	129	
moy.	73,9	26,1	129	} $D^{1.1.3}$
76	74,0	26,0	128	
77	69,6	30,4	135	
78	67,3	32,7	132	} $D^{1.1.3} + K^0$
79	63,6	36,4	123	
80	63,5	36,5	162	
81	62,1	37,9	216	
82	56,6	43,4	304	
83	51,3	48,7	355	
84	47,7	52,3	392	
85	43,3	56,7	431	
86	42,8	57,2	439	
87	35,8	64,2	475	
88	32,6	67,4	503	
89	28,6	71,4	533	
90	16,0	84,0	590	
91	5,7	94,3	633	
92	—	100,0	665	

La ligne de saturation du $D^{5.1.10}$, qui part de ce point, monte d'abord avec une forte pente à un maximum de 203 moles H_2O , puis descend pour se terminer au point à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$ à

73,9 éq.-% Ca^{++} ; 26,1 éq.-% K^+ ; 129 moles H_2O

Cet élargissement du domaine du $D^{5.1.10}$ provoque un rétrécissement considérable de celui du $D^{1.1.3}$, qui s'arrête à

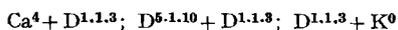
63,6 éq.-% Ca^{++} ; 36,4 éq.-% K^+ ; 123 moles H_2O

Au voisinage du point à 2 sels $D^{1.1.3} + K^0$, la courbe de saturation du K^0 est presque verticale.

Polytherme de saturation de 0° à 50° . La polytherme de saturation du système $Ca^{++}-K^+-NO_3^--H_2O$ est représentée par un diagramme tridimensionnel. Celui-ci est composé de 5 surfaces appartenant aux solutions saturées respectivement de Ca^4 , Ca^3 , $D^{5.1.10}$, $D^{1.1.3}$ et K^0 .

Les coupes perpendiculaires à l'axe de la température donnent des isothermes. La fig. 3 montre la projection de 4 coupes (pour 0°, 25°, 35° et 50°) sur le plan des axes des équ.-% K^+ et des cotes d'eau.

Nos résultats permettent de construire les lignes à 2 sels suivantes:



A 35°, on rencontre une courbe très courte pour la saturation en $D^{5.1.10}$. Par abaissement de la température, le domaine de saturation du $D^{5.1.10}$ se réduit de plus en plus. L'interpolation

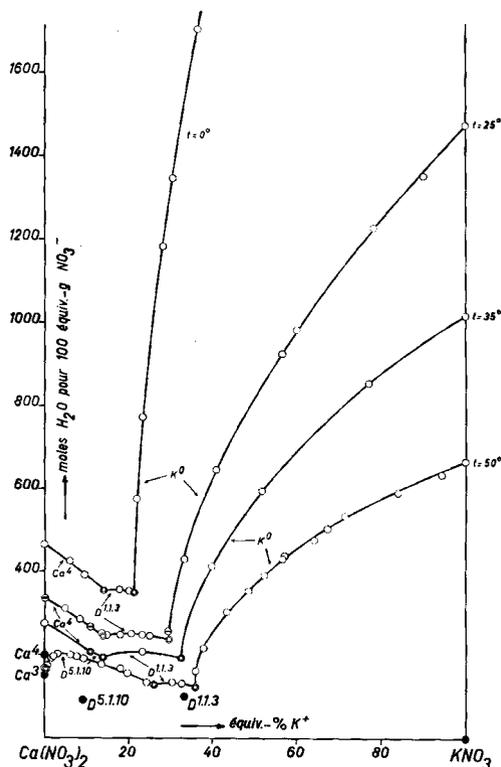
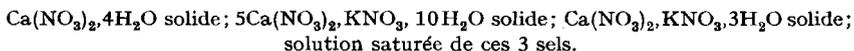
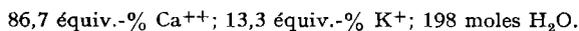


Fig. 3. Système $Ca^{++}-K^+-NO_3^- - H_2O$ à 0°, 25°, 35° et 50°

conduit à la conclusion que le domaine de saturation du $D^{5.1.10}$ disparaît à une température de +33° ($\pm 1^\circ$). Il y a à cette température un point invariant qui correspond à l'équilibre entre les phases suivantes:



Pour ce point nous obtenons les coordonnées suivantes:



La fig. 3 montre encore que l'abaissement de la température provoque le rapprochement des domaines de saturation de Ca^4 et K^0 . Celui du $D^{1.1.3}$ se rétrécit et disparaît à une température inférieure à 0°. L'extrapolation des lignes à 2 sels est facilitée par les résultats de P. HIRSBRUNNER

(Lausanne 1961) qui concernent le système $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ à -10° . On trouve qu'il existe, à une température d'environ -20° ($\pm 1^\circ$), un autre point invariant correspondant à l'équilibre

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solide; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solide; KNO_3 solide; solution saturée de ces 3 sels, et dont les coordonnées sont approximativement:

86 équiv.-% Ca^{++} ; 14 équiv.-% K^+ ; 445 moles H_2O .

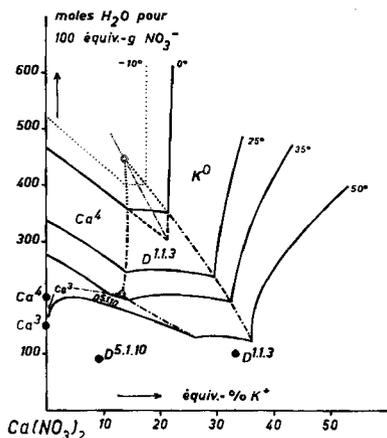


Fig. 4. Système $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ (détail)

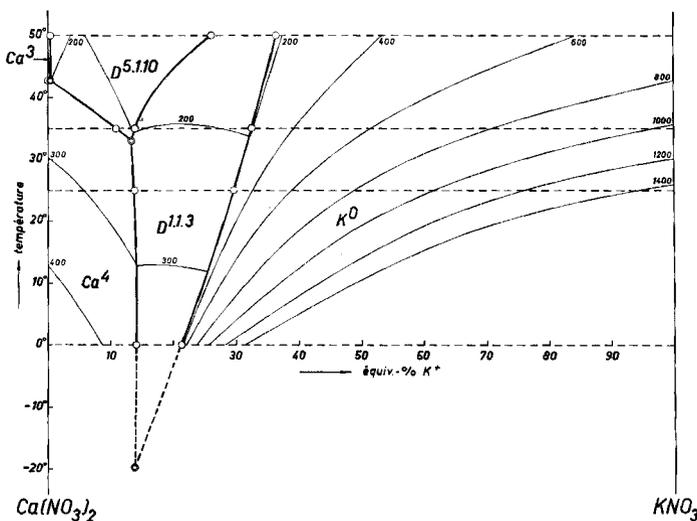


Fig. 5. Système $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$, Polytherme de 0° à 50°

Dans la fig. 4, nous avons construit les projections des diverses lignes à 2 sels.

La projection de la polytherme sur le plan des axes des équ.-% K^+ et de la température est représentée dans la fig. 5. On reconnaît, en traits gras, les lignes à 2 sels et, en traits fins, des lignes d'égales cotes d'eau («isohydes»).

RÉSUMÉ

1) Les isothermes de saturation du système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ sont établies pour les températures de 0°, 25°, 35° et 50°.

2) Comme phase solide stable à température ambiante, il existe un sel double de calcium et de potassium de la formule $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$.

3) A des températures supérieures à 33°, apparaît comme phase solide stable de ce système ternaire un deuxième sel double: $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$.

4) La polytherme de saturation entre 0° et 50° est construite. Elle est composée de 5 surfaces de saturation appartenant aux phases solides suivantes: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$; $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$; KNO_3 .

5) Les coordonnées de 2 points invariants sont établies.

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

24. Sur le système ternaire $\text{K}^+ \text{-H}^+ \text{-NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$

par R. Flatt et P. Bocherens

(2 XII 61)

La solubilité du nitrate de potassium dans l'eau varie très fortement avec la température. 100 g d'eau dissolvent à 0° 13,3 g KNO_3 , mais cette même quantité d'eau dissout à 100° 247 g KNO_3 . L'addition d'acide nitrique à une solution aqueuse saturée de KNO_3 provoque la cristallisation d'une certaine quantité de KNO_3 . Cet effet s'explique sans autre par l'action de masse de l'anion nitrate. Mais lorsqu'on ajoute l'acide nitrique en plus forte proportion, on observe la redissolution du KNO_3 primitivement éliminé et la solution devient non-saturée en KNO_3 . Le KNO_3 est en effet très facilement soluble dans l'acide nitrique de haute concentration.

La solubilité du KNO_3 dans des mélanges d'eau et d'acide nitrique a été étudiée par plusieurs auteurs. ENGEL¹⁾, en 1887, a fait des déterminations de solubilité à 0°, puis KAZANTZEV²⁾ aux températures de 15°, 30° et 75°. D'autre part, MALQUORI³⁾ communique les résultats de 7 déterminations faites à 25°. La courbe de solubilité du KNO_3 qu'on construit, pour 25°, avec les valeurs de ce dernier auteur présente une allure très différente des courbes pour 0° (selon ENGEL) et pour 15°, 30° et 75° (selon KAZANTZEV).

Pour l'étude du système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-H}^+\text{-NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ que nous nous proposons de faire à 25°, nous avons besoin d'indications sûres et précises sur la solubilité de KNO_3 dans des mélanges d'eau et d'acide nitrique à 25°. C'est pourquoi nous avons repris l'étude du système ternaire $\text{K}^+\text{-H}^+\text{-NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$, d'abord pour pouvoir construire l'isotherme de 25°, puis pour établir la polytherme de saturation.

Les résultats de nos déterminations de solubilité sont consignées au tableau ci-après. Les valeurs sont calculées pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous.

¹⁾ R. ENGEL, C. r. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 104, 911 (1887).

²⁾ KAZANTZEV, Trans. Inst. Chem. Reagents 2, 10 (1923).

³⁾ G. MALQUORI, Gazz. chim. ital. 58, 781 (1928).