

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).

Système $K^+-H^+-NO_3^- - H_2O$ à 0° , 25° et 50°

N°	température	composition de la solution			phases solides
		éq.-% K^+	éq.-% H^+	moles H_2O	
21	0°	100,0	—	4220	}
22	0°	100,0	—	4230	
moy.	0°	100,0	—	4225	
93	0°	12,8	87,2	729	} K^0
94	0°	12,5	87,5	409	
95	0°	24,3	75,7	107,0	
96	0°	31,9	68,1	39,9	
97	0°	32,7	67,3	33,4	$K^0 + \text{Trin.}$
44	25°	100,0	—	1473	} K^0
98	25°	71,4	28,6	1342	
99	25°	42,7	57,3	1034	
100	25°	25,7	74,3	663	
101	25°	20,9	79,1	432	
102	25°	22,3	77,7	205	
103	25°	27,0	73,0	108	
104	25°	38,9	61,1	1,2	
92	50°	100,0	—	665	} K^0
105	50°	79,6	20,4	646	
106	50°	50,7	49,3	540	
107	50°	35,0	65,0	365	
108	50°	30,1	69,9	163	
109	50°	34,7	65,3	46,5	
110	50°	39,9	60,1	3,4	

$K^0 = KNO_3$; Trin. = $KNO_3 \cdot 2HNO_3$

Avec les valeurs de ce tableau, nous avons construit les isothermes de 0° , 25° et 50° représentées dans la figure, qui montre également les isothermes de 15° , 30° et 75° , établies d'après les indications de KAZANTZEV. Ces 3 courbes présentent la même forme que celles de 0° , 25° et 50° . Les résultats de ENGEL pour 0° sont également marqués; on voit qu'ils s'alignent bien sur notre courbe de 0° . Par contre, les données de MALQUORI pour 25° ne cadrent point avec nos déterminations. Il y a lieu de ne pas les prendre en considération pour notre étude.

Les 6 isothermes de la figure ont une cote d'eau maxima pour les solutions exemptes de HNO_3 . La pente des courbes de saturation en KNO_3 est d'abord faible, puis elle s'accroît de plus en plus. Toutes les courbes montrent un surplomb, et, à l'exception de la ligne de 0° , aboutissent à la cote zéro à une abscisse comprise entre 58 et 61 équiv.-% HNO_3 . La solubilité de KNO_3 dans l'acide nitrique ne varie donc que peu avec la température.

100 g HNO_3 anhydre dissolvent:

à	0°	15°	25°	30°	50°	75°
g KNO_3	97 ⁴⁾	100 ⁵⁾	102 ⁵⁾	103 ⁵⁾	108 ⁵⁾	116 ⁵⁾

Il existe un nitrate acide de potassium de formule $KNO_3 \cdot 2HNO_3$ («trinitrate»). Ce composé fond à $19-20^\circ$. KAZANTZEV n'a pas étudié son domaine de saturation. Par contre, ENGEL indique

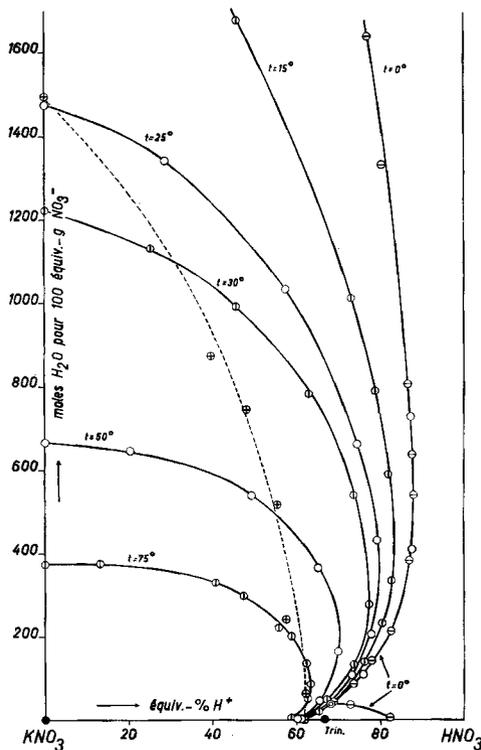
⁴⁾ Saturation métastable, solution sursaturée en $KNO_3 \cdot 2HNO_3$.

⁵⁾ Saturation stable.

la composition de deux solutions saturées de ce sel. Nous avons déterminé les coordonnées d'une solution saturée simultanément, à 0°, en KNO_3 et trinitrate. Elles sont:

32,7 équiv.-% K^+ ; 67,3 équiv.-% H^+ ; 33,4 moles H_2O .

Partant de ce point, la ligne de saturation du trinitrate évolue presque horizontalement, puis elle descend et atteint la cote zéro à 83 équ.-% HNO_3 .



Système $\text{K}^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$

- nos valeurs à 0°, 25° et 50°
- ⊖ valeurs obtenues par ENGEL à 0°
- ⊕ valeurs obtenues par KAZANTZEV à 15°, 30° et 75°
- ⊗ valeurs obtenues par MALQUORI à 25°
- ⊙ point à 2 sels
- points représentatifs des phases solides

RÉSUMÉ

1) Nous avons étudié la solubilité du nitrate de potassium dans des mélanges d'eau et d'acide nitrique aux températures de 0°, 25° et 50°.

2) Les isothermes de saturation du système ternaire $\text{K}^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ sont établies pour ces trois températures.

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