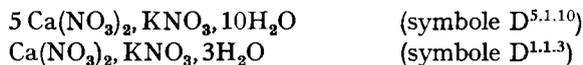


25. Le système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 25°

par **R. Flatt** et **P. Bocherens**

(2 XII 61)

Dans un mémoire précédent¹⁾ consacré au système $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, nous avons indiqué que le nitrate de calcium et le nitrate de potassium peuvent former des sels doubles. Les composés suivants ont été obtenus:



Leurs domaines de saturation entre -20° et $+50^\circ$ ont été établis dans le système ternaire.

Le premier de ces sels doubles renferme 15,0% N et 4,3% K_2O (rapport N : $\text{K}_2\text{O} = 1:0,3$), et le deuxième, 13,2% N et 14,8% K_2O (rapport N : $\text{K}_2\text{O} = 1:1,1$). La fabrication de ces nitrates doubles peut présenter un certain intérêt en vue de leur utilisation comme engrais mixtes.

Une étude sur le système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ exécutée par FRITZ²⁾ a montré qu'il existe, outre les sels doubles $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ analogues aux deux sels potassiques ci-dessus, encore d'autres nitrates doubles de calcium et d'ammonium, tels que $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Ces derniers composés n'ont été obtenus, à 25° , qu'en présence d'acide nitrique libre.

Il était intéressant de connaître l'influence de l'acide nitrique sur la formation et la stabilité des divers nitrates doubles de calcium et de potassium. C'est pourquoi nous avons fait une étude approfondie de la solubilité dans le système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, dans le but de construire son diagramme de solubilité pour 25° .

Nous nous sommes d'abord occupés des systèmes ternaires limites.

On trouve dans les deux publications précédentes toutes les indications utiles pour l'établissement des isothermes de saturation de 25° des systèmes ternaires $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ et $\text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾.

En ce qui concerne le système ternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, nous disposions des données numériques établies par FRITZ²⁾ ⁵⁾. Le tableau I donne les coordonnées des points invariants de l'isotherme de 25° .

Remarque: Dans tous les tableaux qui suivent, les coordonnées sont calculées pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous.

Relevons que la ligne de saturation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ présente un surplomb au voisinage du point E (voir fig. 3, Helv. 33, 2048 (1950)).

¹⁾ R. FLATT & P. BOCHERENS, Helv. 45, 187 (1962).

²⁾ P. FRITZ, Thèse, Berne 1946.

³⁾ R. FLATT & P. FRITZ, Helv. 34, 231 (1951).

⁴⁾ R. FLATT & P. BOCHERENS, Helv. 45, 195 (1962).

⁵⁾ R. FLATT & P. FRITZ, Helv. 33, 2045 (1950).

Tableau I. Système $Ca^{++}-H^+-NO_3^- - H_2O$ à 25° (selon FRITZ²⁾ 5)

Points invariants	éq.-% Ca^{++}	éq.-% H^+	moles H_2O	phases solides
A	100,0	–	338	$Ca(NO_3)_2, 4H_2O$
E	44,8	55,2	186	$Ca(NO_3)_2, 4H_2O + Ca(NO_3)_2, 3H_2O$
F	31,6	68,4	154	$Ca(NO_3)_2, 3H_2O + Ca(NO_3)_2, 2H_2O$
G	10,8	89,2	120	$Ca(NO_3)_2, 2H_2O + Ca(NO_3)_2$ anhydre

Lorsque nous commençons l'étude de «l'intérieur» du système quaternaire, nous savions que nous rencontrerions, sans doute possible, les phases solides suivantes:

$Ca(NO_3)_2, 4H_2O$	(symbole Ca^4)
$Ca(NO_3)_2, 3H_2O$	(symbole Ca^3)
$Ca(NO_3)_2, 2H_2O$	(symbole Ca^2)
$Ca(NO_3)_2$ anhydre	(symbole Ca^0)
$Ca(NO_3)_2, KNO_3, 3H_2O$	(symbole $D^{1.1.3}$)
KNO_3	(symbole K^0)

Il était à prévoir que le sel



devait apparaître comme phase solide dans des solutions contenant, outre les nitrates de Ca^{++} et de K^+ , une certaine quantité d'acide nitrique libre. En étudiant le système quaternaire $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-NO_3^- - H_2O$, FRITZ avait, en effet, trouvé que le domaine du sel double $5Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3, 10H_2O$, qui n'est que très petit dans le système ternaire des sels neutres, augmente considérablement par l'addition de HNO_3 . Nous avons donc admis que, dans notre système, l'acide nitrique favoriserait également la formation du sel potassique correspondant, ce qui, par la suite, s'est révélé exact.

Les recherches concernant le système quaternaire «ammonique» ont encore montré qu'il existe un nitrate double de calcium et d'ammonium anhydre de formule $Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3$, dont le domaine de saturation succède à celui du sel double trihydraté $Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3, 3H_2O$ lorsque l'acidité du solvant augmente.

Etant donné la grande analogie entre les sels de potassium et d'ammonium, nous avons pensé que nous trouverions un domaine de saturation d'un sel double potassique analogue de la formule $Ca(NO_3)_2, KNO_3$. Toutes nos expériences entreprises en vue d'obtenir ce sel n'ont donné que des résultats négatifs. Par contre, nous avons observé la formation d'un autre sel double anhydre pour lequel la formule



a été établie. L'existence d'un sel ammonique $3Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3$ a été constatée par FRITZ, mais à 25° ce sel ne peut donner que des solutions métastables sursaturées en $Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3$.

Le nitrate de potassium étant beaucoup moins soluble que le nitrate d'ammonium, nous devons prévoir des différences considérables dans le domaine de saturation du KNO_3 par rapport à celui du NH_4NO_3 du système ammonique correspondant.

Nos premières expériences concernaient les lignes à 2 sels $Ca^4 + D^{1.1.3}$ et $D^{1.1.3} + K^0$. Dans le domaine de faible acidité, il était assez facile de composer des charges qui conduisaient à des solutions saturées de deux phases solides. En suivant la ligne

$\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$ vers l'intérieur du système, nous avons rencontré le point à 3 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$. Nous avons ensuite établi la ligne à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10}$ jusqu'au point à 3 sels $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3 + \text{D}^{5.1.10}$, situé au voisinage immédiat du point à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3$ du système limite $\text{Ca}^{++}\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$.

L'établissement de la ligne à 2 sels $\text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$ a présenté bien plus de difficultés et nous a conduits à des résultats inattendus.

Jusqu'à une acidité de 18 équiv.-% H^+ , l'allure de cette courbe est tout à fait normale. En augmentant l'acidité, on s'aperçoit que cette ligne passe dans une région surplombante du K^0 . Nous avons ensuite cherché le point à 3 sels qui termine la ligne $\text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$. Contrairement à ce que nous pensions, nous avons trouvé que cette ligne s'arrête en un point qui représente une solution simultanément saturée en $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$.

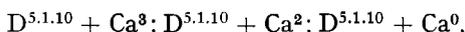
En étudiant la ligne à 2 sels $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$, nous avons constaté que, partant du point à 3 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$, elle s'éloigne de plus en plus du système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ et diminue ainsi la largeur de la surface du $\text{D}^{1.1.3}$. La ligne change assez brusquement de direction et évolue vers le sommet du triangle représentant le KNO_3 . Elle atteint finalement la surface de saturation du K^0 et limite ainsi le domaine de saturation du $\text{D}^{1.1.3}$.

Lorsque nous avons constaté l'inexistence du sel $\text{D}^{1.1.0}$ prévu et l'apparition du sel double $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3$ ($\text{D}^{3.1.0}$), nous avons dû nous occuper des lignes à 2 sels entourant la surface de ce sel. Il s'agissait des lignes suivantes:



Le fait que ces lignes se situent, en partie, sous le surplomb du K^0 a rendu l'étude de cette région particulièrement difficile. Un grand nombre d'essais de solubilité était nécessaire pour l'établissement exact du trajet de ces lignes à 2 sels.

Finalement, nous nous sommes encore occupés des lignes à 2 sels



qui délimitent la surface de saturation du $\text{D}^{5.1.10}$ en direction du système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$.

Pour connaître la forme des diverses surfaces de saturation, nous avons complété notre étude par des essais de saturation qui nous ont donné des solutions saturées d'une seule phase solide. En particulier nous avons fait une série de coupes perpendiculaires au plan du triangle de base dans le domaine de saturation de K^0 . Nous avons pu ainsi construire des isohydes dans cette surface dont la forme est d'un type peu courant.

Les résultats de nos recherches sont consignés dans les tableaux II, III et IV.

Le tableau II donne les coordonnées des points invariants de l'isotherme de 25° . Dans la plupart des cas, les résultats sont les moyennes de plusieurs essais, dont nous indiquons le détail dans le tableau III.

Les valeurs se rapportant aux diverses lignes à 2 sels sont consignées dans le tableau III. Pour les lignes très courtes, les indications se limitent aux coordonnées des points à 3 sels qui marquent le début et la fin de la ligne.

Dans le tableau IV, nous avons réuni toutes les données concernant les solutions saturées d'une seule phase solide.

Tableau II. *Système Ca⁺⁺-K⁺-H⁺-NO₃⁻-H₂O à 25°. Points invariants de l'isotherme*

Solutions saturées de 1 phase solide des systèmes binaires limites.
 Solutions saturées de 2 phases solides des systèmes ternaires limites.
 Solutions saturées de 3 phases solides du système quaternaire.

Points invariants	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% H ⁺	moles H ₂ O	phases solides
A	100,0	—	—	338	Ca ⁴
B	—	100,0	—	1473	K ⁰
C	86,2	13,8	—	245	Ca ⁴ + D ^{1.1.3}
D	70,4	29,6	—	237	D ^{1.1.3} + K ⁰
E	44,8	—	55,2	186	Ca ⁴ + Ca ³
F	31,6	—	68,4	154	Ca ³ + Ca ²
G	10,8	—	89,2	120	Ca ² + Ca ⁰
H	63,7	11,4	24,9	206	Ca ⁴ + D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}
I	44,5	0,1	55,4	187	Ca ⁴ + Ca ³ + D ^{5.1.10}
K	30,8	0,4	68,8	147	Ca ³ + Ca ² + D ^{5.1.10}
L	10,1	0,1	89,8	128	Ca ² + Ca ⁰ + D ^{5.1.10}
M	26,1	34,3	39,6	52,2	D ^{5.1.10} + D ^{3.1.0} + K ⁰
N	23,5	34,2	42,3	57,0	D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3} + K ⁰
O	3,2	5,6	91,2	89,4	Ca ⁰ + D ^{5.1.10} + D ^{3.1.0}

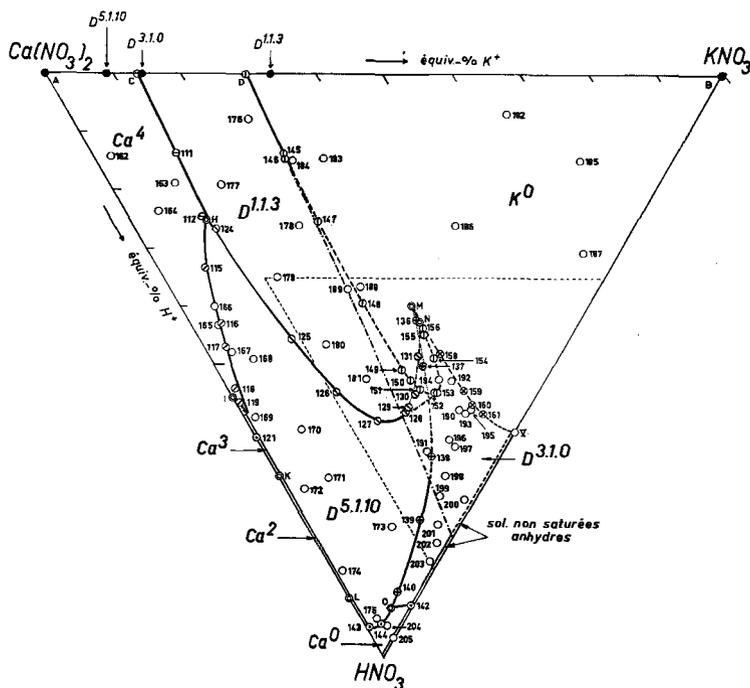


Fig. 1. *Système Ca⁺⁺-K⁺-H⁺-NO₃⁻-H₂O à 25°. Points figuratifs des solutions saturées et lignes à 2 sels*

Tableau III. Système $Ca^{++}-K^+-H^+-NO_3^--H_2O$ à 25°. Solutions saturées simultanément de 2 ou de 3 phases solides

Points invariants	N°	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% H ⁺	moles H ₂ O	phases solides
		a) Ligne à 2 sels Ca ⁴ + D ^{1.1.3} (relie les points invariants C et H)				
C	26	86,2	13,8	—	247	} Ca ⁴ + D ^{1.1.3}
	27	86,2	13,8	—	243	
	moy.	86,2	13,8	—	245	
	111	73,9	12,6	13,5	233	
	112	64,7	11,0	24,3	205	
H	113	63,6	11,3	25,1	205	} Ca ⁴ + D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}
	114	63,9	11,5	24,6	206	
	moy.	63,7	11,4	24,9	206	
		b) Ligne à 2 sels Ca ⁴ + D ^{5.1.10} (relie les points invariants H et I)				
I	115	59,7	7,1	33,2	222	} Ca ⁴ + D ^{5.1.10}
	116	52,5	4,8	42,7	217	
	117	49,9	3,6	46,5	217	
	118	44,8	1,3	53,9	209	
	119	43,0	0,8	56,2	199	
	120	44,5	0,1	55,4	187	Ca ⁴ + Ca ³ + D ^{5.1.10}
		c) Ligne à 2 sels Ca ⁴ + Ca ³ (relie les points invariants E et I)				
E	F 8	44,8	—	55,2	186	Ca ⁴ + Ca ³
		d) Ligne à 2 sels Ca ³ + D ^{5.1.10} (relie les points invariants I et K)				
K	121	37,7	0,2	62,1	172	Ca ³ + D ^{5.1.10}
	122	30,8	0,4	68,8	147	Ca ³ + Ca ² + D ^{5.1.10}
		e) Ligne à 2 sels Ca ³ + Ca ² (relie les points invariants F et K)				
F	F 13	31,6	—	68,4	154	Ca ³ + Ca ²
		f) Ligne à 2 sels Ca ² + D ^{5.1.10} (relie les points invariants K et L)				
L	123	10,1	0,1	89,8	128	Ca ² + Ca ⁰ + D ^{5.1.10}
		g) Ligne à 2 sels Ca ² + Ca ⁰ (relie les points invariants G et L)				
G	F 17	10,8	—	89,2	120	Ca ² + Ca ⁰
		h) Ligne à 2 sels D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3} (relie les points invariants H et N)				
	124	61,3	12,0	26,7	200	} D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}
	125	40,9	13,8	45,3	179	
	126	29,6	16,0	54,4	155	
	127	21,0	19,7	59,3	128	
	128	17,8	24,4	57,8	94,9	
	129	17,8	25,2	57,0	92,6	
	130	17,9	27,3	54,8	80,9	
	131	21,8	31,0	48,2	64,6	
F = résultats obtenus par FRTZ ²⁾ 5)						

Tableau III (suite)

Points invariants	N°	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% H ⁺	moles H ₂ O	phases solides
N	132	23,3	34,3	42,4	56,9	} D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3} + K ⁰
	133	23,0	34,2	42,8	57,9	
	134	24,1	34,3	41,6	56,2	
	moy.	23,5	34,2	42,3	57,0	
M	i) Ligne à 2 sels D ^{5.1.10} + K ⁰ (relie les points invariants N et M)					
	135	26,1	34,3	39,6	52,2	D ^{5.1.10} + D ^{3.1.0} + K ⁰
O	k) Ligne à 2 sels D ^{5.1.10} + D ^{3.1.0} (relie les points invariants M et O)					
	136	24,1	33,8	42,1	54,2	} D ^{5.1.10} + D ^{3.1.0}
	137	19,2	30,9	49,9	57,6	
	138	10,1	24,5	65,4	69,5	
	139	6,3	17,6	76,1	77,1	
	140	3,6	7,9	88,5	86,6	
	141	3,2	5,6	91,2	89,4	Ca ⁰ + D ^{5.1.10} + D ^{3.1.0}
	l) Ligne à 2 sels Ca ⁰ + D ^{3.1.0} (relie les points invariants O et III)					
	142	0,4	8,7	90,9	44,7	Ca ⁰ + D ^{3.1.0}
	m) Ligne à 2 sels Ca ⁰ + D ^{5.1.10} (relie les points invariants L et O)					
143	4,6	0,8	94,6	104	} Ca ⁰ + D ^{5.1.10}	
144	3,2	2,9	93,9	90,3		
D	n) Ligne à 2 sels D ^{1.1.3} + K ⁰ (relie les points invariants D et N)					
	36	70,3	29,7	—	239	} D ^{1.1.3} + K ⁰
	37	70,6	29,4	—	236	
	moy.	70,4	29,6	—	237	
	145	58,0	28,5	13,5	226	
	146	57,2	28,1	14,7	224	
	147	47,0	27,9	25,1	217	
	148	33,4	27,4	39,2	192	
	149	21,9	27,6	50,5	156	
	150	19,8	27,9	52,3	145	
	151	17,5	28,6	53,9	127	
	152	15,1	30,5	54,4	93,1	
	153	14,9	30,9	54,2	89,3	
	154	18,3	33,2	48,5	64,2	
	155	21,7	33,7	44,6	59,8	
156	22,6	34,0	43,4	58,7		
157	24,9	34,2	40,9	57,2	D ^{1.1.3} + K ^{0m} .	
o) Ligne à 2 sels D ^{3.1.0} + K ⁰ (relie les points invariants M et IV)						
158	17,7	34,6	47,7	47,5	} D ^{3.1.0} + K ⁰	
159	11,0	34,9	54,1	37,1		
160	8,5	34,9	56,6	34,9		
161	6,3	35,5	58,2	31,4		

m. = saturation métastable

Tableau IV. *Système Ca⁺⁺-K⁺-H⁺-NO₃⁻-H₂O à 25°. Solutions saturées d'une phase solide*

N°	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% H ⁺	moles H ₂ O	phase solide
a) Solutions saturées de Ca ⁴					
162	83,1	2,8	14,1	305	} Ca ⁴
163	71,4	9,8	18,8	246	
164	71,4	5,0	23,6	270	
165	52,7	4,3	43,0	222	
b) Solutions saturées de D ^{5.1.10}					
166	55,0	5,1	39,9	222	} D ^{5.1.10}
167	48,6	3,9	47,5	216	
168	44,8	6,4	48,8	209	
169	39,3	1,9	58,8	204	
170	31,4	7,7	60,9	192	
171	23,4	7,5	69,1	176	
172	26,0	3,0	71,0	193	
173	9,9	12,9	77,2	125	
174	13,2	1,8	85,0	160	
175	4,2	2,6	93,2	103	
c) Solutions saturées de D ^{1.1.3}					
176	66,1	26,3	7,6	237	} D ^{1.1.3}
177	64,4	16,6	19,0	243	
178	49,4	24,7	25,9	224	
179	48,2	17,0	34,8	221	
180	35,3	18,5	46,2	196	
181	26,3	21,5	52,2	174	
d) Solutions saturées de K ⁰					
182	28,5	64,8	6,7	1084	} K ⁰
183	51,6	34,0	14,4	530	
184	56,1	29,2	14,7	325	
185	13,7	71,6	14,7	1215	
186	26,4	47,7	25,9	912	
187	5,3	64,3	30,4	1235	
188	35,2	28,4	36,4	476	
189	36,9	26,4	36,7	249	
190	10,0	32,7	57,3	763	
191	11,2	24,4	64,4	487	
192*	13,8	33,8	52,4	52,2	
193*	8,9	33,1	58,0	56,1	
104*	-	38,9	61,1	1,2	

*) Les essais n° 192, 193 et 104 ont donné des solutions situées sous le surplomb du K⁰.

Tableau IV (suite)

N°	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% H ⁺	moles H ₂ O	phase solide
e) Solutions saturées de D ^{3.1.0}					
194	15,5	32,3	52,2	52,2	} D ^{3.1.0}
195	8,3	34,3	57,4	38,4	
196	9,0	28,4	62,6	56,1	
197	7,5	28,8	63,7	51,1	
198	6,6	24,7	68,7	59,4	
199	5,7	22,2	72,1	61,9	
200	1,6	26,1	72,3	28,1	
201	3,2	19,8	77,0	60,4	
202	1,9	17,9	80,2	56,6	
203	1,3	15,4	83,3	51,4	
f) Solutions saturées de Ca ⁰					
204	2,1	3,7	94,2	84,6	} Ca ⁰
205	0,1	3,5	96,4	44,7	

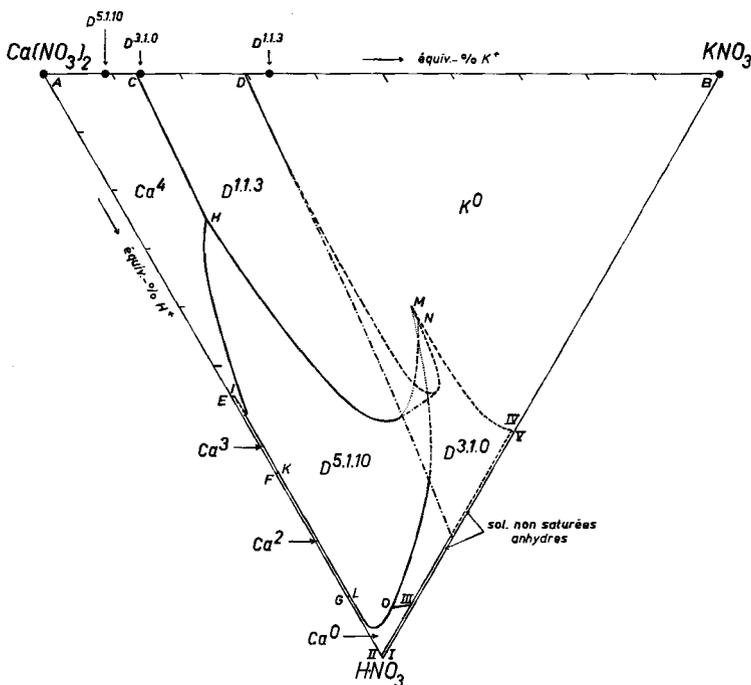


Fig. 2. Système Ca⁺⁺-K⁺-H⁺-NO₃⁻-H₂O à 25°. Projection des surfaces de saturation et des lignes à 2 sels

Remarque: Les essais n° 23 à 45 et 98 à 104 concernent les systèmes ternaires limites (voir Helv. 45, 187, 195 (1961)); les nos 111 à 205 l'intérieur du système quaternaire.

A l'aide des valeurs des tableaux II, III et IV et des données concernant les systèmes ternaires limites, nous avons construit les diagrammes de solubilité représen-

tés dans les fig. 1, 2, 3 et 4. Nous disposons au total des résultats de 132 essais de saturation exécutés par nous-même, ainsi que de ceux de FRITZ se rapportant au système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{H}_2\text{O}$.

Dans les figures 1, 2, 3 et 4, les signes suivants sont utilisés:

- Points figuratifs des solutions saturées d'une phase solide
 - ⊙ Points figuratifs des solutions saturées de Ca^4 et $\text{D}^{1.1.3}$
 - ⊖ Points figuratifs des solutions saturées de Ca^4 et $\text{D}^{5.1.10}$
 - ⊗ Points figuratifs des solutions saturées de $\text{D}^{5.1.10}$ et $\text{D}^{1.1.3}$
 - ⊕ Points figuratifs des solutions saturées de $\text{D}^{1.1.3}$ et K^0
 - ⊗ Points figuratifs des solutions saturées de $\text{D}^{5.1.10}$ et $\text{D}^{3.1.0}$
 - ⊗ Points figuratifs des solutions saturées de $\text{D}^{3.1.0}$ et K^0
 - ⊙ Points figuratifs des solutions saturées de Ca^3 et $\text{D}^{5.1.10}$, Ca^0 et $\text{D}^{5.1.10}$, Ca^0 et $\text{D}^{3.1.0}$
 - ⊙ Points figuratifs des solutions saturées de 3 phases solides
 - Points figuratifs des phases solides
- Lignes à 2 sels visibles
 - - - Lignes à 2 sels sous un surplomb
 - ⋯ Lignes à 2 sels sous deux surplombs
 - · - Lignes de surplomb
 - } Isohydres
 - - - }
 - · - }

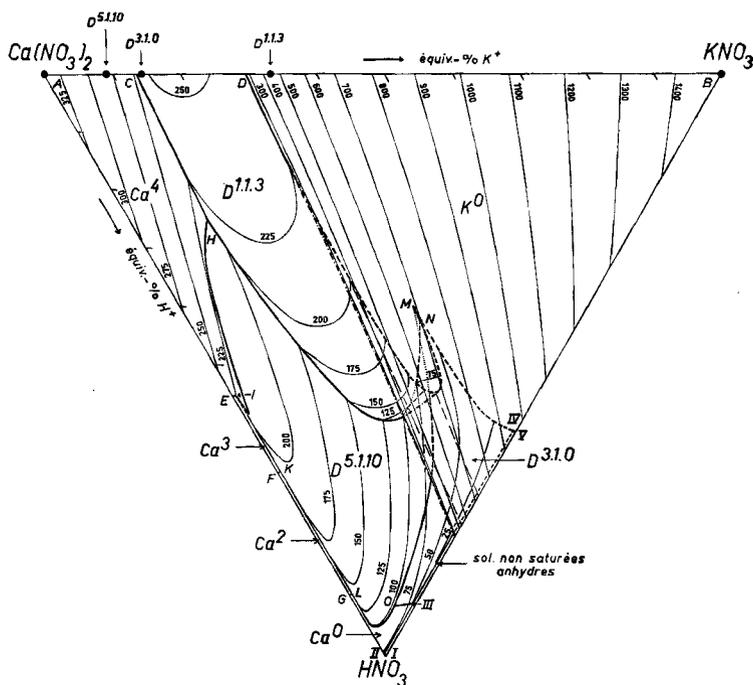


Fig. 3. Système $\text{Ca}^{++}-\text{K}^{+}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{H}_2\text{O}$ à 25° .

Lignes à 2 sels et isohydres

Commentaires

Le diagramme de solubilité du système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$, établi pour la température de 25°, est composé de 9 régions. Elles sont, dans l'ordre de l'importance de leur projection sur le triangle de base:

Surface de saturation du K^0	61,0%	} % de la surface du triangle de base
Surface de saturation du $\text{D}^{1.1.3}$	18,2%	
Surface de saturation du $\text{D}^{5.1.10}$	17,9%	
Surface de saturation du Ca^4	9,9%	
Surface de saturation du $\text{D}^{3.1.0}$	5,8%	
Surface de saturation du Ca^0	0,5%	
	113,3%	
Surface de saturation du Ca^2	} moins de 0,5%	
Surface de saturation du Ca^3		
Surface des solutions anhydres non saturées		

La somme dépasse 100% car, à cause des surplombs, certaines parties du triangle appartiennent à plusieurs surfaces de saturation.

Surface de saturation du KNO_3 . Le nitrate de potassium est de beaucoup le sel le moins soluble parmi les phases solides du système étudié. Sa cote d'eau atteint la valeur maxima de 1473 au-dessus du point figuratif du KNO_3 solide. En direction du point figuratif du HNO_3 , la pente de la surface de saturation du K^0 est d'abord faible, puis elle augmente de plus en plus pour atteindre une région de surplomb. La surface se replie et arrive à la cote zéro à 61 équ.-% K^+ (voir figure du mémoire précédent⁴); isotherme de 25°. Le point V des figures 1, 2, 3 et 4 est le point figuratif d'une dissolution saturée de KNO_3 dans l'acide nitrique anhydre (système $\text{K}^+\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$). Il suffit d'ajouter à cette solution une très faible quantité de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour obtenir aussi la saturation en $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3$ ($\text{D}^{3.1.0}$). Le point IV, qui correspond à la saturation simultanée en K^0 et $\text{D}^{3.1.0}$ dans HNO_3 anhydre, se trouve très près du point V.

Remarque: Le domaine des solutions anhydres qui longe le côté $\text{KNO}_3\text{-HNO}_3$ du triangle est une bande très étroite, dont la largeur correspond à moins de 0,2 équiv.-% Ca^{++} . Pour faire ressortir son existence, nous l'avons dessiné, dans les figures, plus large qu'il n'est en réalité.

La surface de saturation du K^0 montre une pente plus régulière en direction du point figuratif du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Toutefois la tendance à former un surplomb se dessine nettement (voir fig. 3, *Helv. 45*, 193, isotherme de 25°); mais ce surplomb, prévisible à une cote d'eau d'environ 180, se trouve dans une région de saturation métastable. Avant d'arriver au surplomb, la surface du K^0 atteint le domaine de saturation de $\text{D}^{1.1.3}$.

L'augmentation de la teneur en HNO_3 des solutions saturées en K^0 et $\text{D}^{1.1.3}$ provoque l'abaissement de la ligne à 2 sels $\text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$. Par contre, la ligne du surplomb se relève. A 18,2 équiv.-% H^+ , ces deux lignes ont la même cote d'eau (220 moles H_2O). A partir de ce point, la ligne du surplomb représente des solutions à saturation stable en K^0 . Elle continue à monter pour atteindre finalement une cote de 350.

A ce même point, la ligne à 2 sels $\text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$ passe de la partie supérieure de la surface du K^0 dans la région surplombante. Vue de haut en bas, cette ligne est maintenant masquée par la surface du K^0 .

Toutes les autres lignes qui délimitent la surface du K^0 se trouvent entièrement sous le surplomb de celui-ci. Il s'agit d'une courte ligne des solutions saturées en $\text{D}^{5.1.10} + \text{K}^0$ (de N à M) et de la ligne $\text{D}^{3.1.0} + \text{K}^0$ qui conduit du point M jusqu'au domaine des solutions anhydres (point IV).

Dans la fig. 3, nous avons marqué les lignes d'égales cotes d'eau (isohydres) échelonnées de 100 en 100. Les isohydres 400, 500, 600...1400 se trouvent dans la partie supérieure (visible) de la surface du K^0 ; les isohydres 100 et 200 sont sous le surplomb; tandis que l'isohydre 300 commence au-dessus du surplomb, passe par celui-ci et se termine au-dessous. Toutes les isohydres sont presque des droites.

Nous avons indiqué dans la fig. 4 uniquement les isohydres du K^0 dans la partie surplombante. Elles sont construites pour 50, 100, 150, 200 et 250 moles H_2O .

Surface de saturation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$. L'étude du système limite $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ (FRITZ⁵) a montré que le domaine de saturation du Ca^4 possède également un surplomb. Dans notre système quaternaire, la région du surplomb est cependant très petite, car il suffit d'introduire une faible quantité de KNO_3 pour provoquer la cristallisation du sel double $\text{D}^{5.1.10}$. Sous le surplomb du Ca^4 , on rencontre d'abord la très courte ligne à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3$ (de E à I) qui délimite le domaine du Ca^4 vers le «côté acide». Partant du point à 3 sels $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3 + \text{D}^{5.1.10}$ (point I), la ligne à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10}$ monte en direction du surplomb du Ca^4 , passe par celui-ci et, toujours ascendante, s'éloigne ensuite du côté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{HNO}_3$ du triangle. Cette ligne prend fin à l'endroit où la saturation en $\text{D}^{1.1.3}$ est atteinte. Du point à 3 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$ (point H), la ligne à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$ conduit au point à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$ du système limite $\text{Ca}^{++}-\text{K}^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.

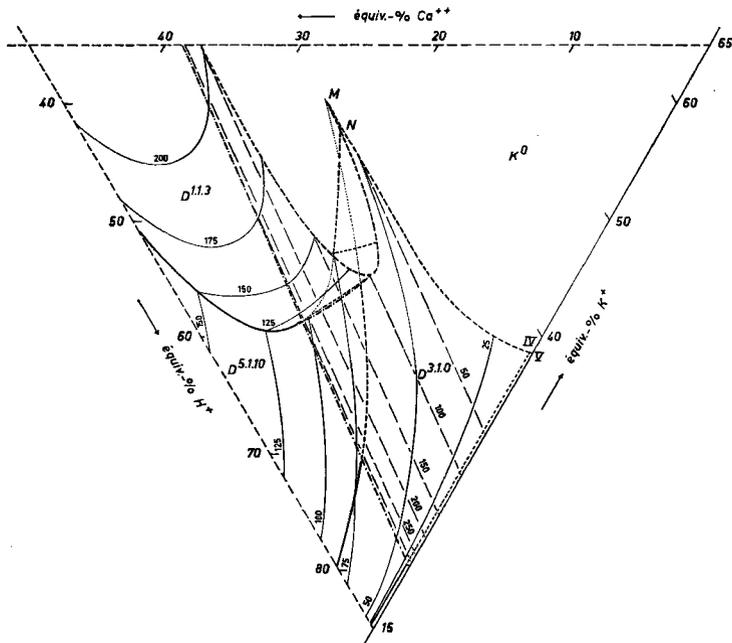


Fig. 4. Système $\text{Ca}^{++}-\text{K}^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 25° .
 Détail: Région des surplombs. Lignes à 2 sels et isohydes.

Les isohydes 225, 250, 275, 300 et 325 construites dans la surface du Ca^4 sont presque des droites parallèles (voir fig. 3). La pente est forte et régulière en direction du KNO_3 ; vers le côté acide, elle est d'abord faible et devient de plus en plus forte jusqu'au surplomb.

Surface de saturation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$. Etant donné que la surface du $\text{D}^{5.1.10}$ s'étend presque jusqu'au système limite $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, il ne reste qu'une bande très étroite pour le domaine de saturation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$. Sa largeur ne dépasse pas 0,4 équiv.-% K^+ . Dans les figures 1, 2 et 3, la bande est dessinée nettement trop large. La surface évolue vers un surplomb, mais avant de l'atteindre, elle est arrêtée par l'apparition du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$. La ligne à 2 sels $\text{Ca}^3 + \text{Ca}^2$ est très courte (de F à K).

Surface de saturation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Le domaine de saturation du Ca^2 est également très petit. Il est limité par les points F, K, L et G et prend de nouveau la forme d'une bande très étroite. Il se termine par la très courte ligne à 2 sels $\text{Ca}^3 + \text{Ca}^0$ (de G à L).

Surface de saturation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre. La surface du $\text{D}^{5.1.10}$ s'abaisse brusquement dans le domaine représentant des solutions contenant plus de 90 équiv.-% H^+ . Elle laisse ainsi la place

pour la surface du Ca^0 qui occupe la région voisine du point figuratif de HNO_3 (points G, L, O, III et II). Cette surface descend avec une très forte pente jusqu'à la cote zéro. Entre l'isohyde zéro de la surface Ca^0 et le côté $\text{HNO}_3\text{--KNO}_3$ du triangle, il y a une bande très étroite représentant des dissolutions de KNO_3 et de très peu de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans HNO_3 anhydre.

Surface de saturation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Dans le domaine des solutions peu acides, la surface de saturation du $\text{D}^{1.1.3}$ est délimitée par les lignes à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{1.1.3}$ et $\text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$. Ces lignes sont presque parallèles. La surface est légèrement convexe; elle s'abaisse vers le côté acide, d'abord avec une faible pente, puis l'inclinaison augmente et la surface aboutit à un surplomb.

Les fig. 2, 3 et 4 montrent que la ligne de surplomb du $\text{D}^{1.1.3}$ est presque entièrement masquée par la surface surplombante du K^0 .

Sous le surplomb du $\text{D}^{1.1.3}$, les lignes $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$ et $\text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$ se rapprochent et se rencontrent au point à 3 sels $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$, qui marque la limite de la surface du $\text{D}^{1.1.3}$ à une cote de 57,0 (point N).

Les isohydes 225, 200, 175, 150 et 125 se trouvent au-dessus du surplomb, celles de 100 et 75 au-dessous. La ligne du surplomb passe d'une cote 119,5 (sur la ligne $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$) à une cote de 100,0 (sur la ligne $\text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$).

Surface de saturation du $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$. Pour obtenir la saturation stable en $\text{D}^{5.1.10}$, il faut opérer en milieu nitrique de sorte que la solution renferme au moins 24,9 équiv.-% HNO_3 (point H). C'est à partir de cette acidité que la surface du $\text{D}^{5.1.10}$ s'élève, dans le diagramme spatial, au-dessus des surfaces de Ca^4 et de $\text{D}^{1.1.3}$. Le point le plus élevé se trouve sur la ligne $\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10}$. Sa cote reste légèrement au-dessous de 225 (voir fig. 3).

Du point culminant, on voit se développer une longue crête en direction du point figuratif du HNO_3 . La pente est très forte vers les domaines de saturation des nitrates de calcium Ca^4 , Ca^3 , Ca^2 et Ca^0 . Elle est assez faible vers l'intérieur du diagramme de solubilité.

D'après la forme de la surface de saturation de $\text{D}^{5.1.10}$ dans le diagramme spatial, il faut admettre que cette surface évolue vers une région surplombante, aussi bien en direction du sommet KNO_3 du triangle qu'en direction du sommet HNO_3 . Dans ces deux régions, la ligne de surplomb n'est toutefois pas atteinte, étant donné que les surfaces de saturation respectivement de $\text{D}^{1.1.3}$ et de $\text{D}^{3.1.0}$ s'intercalent.

Par contre, nous avons trouvé que, au milieu du triangle, il existe un petit domaine de saturation stable dans la surface surplombante du $\text{D}^{5.1.10}$. On voit, en effet, que le point à 3 sels $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3} + \text{K}^0$ (point N, cote d'eau 57,0) se trouve à droite de la ligne à 2 sels $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{3.1.0}$. A l'endroit où les lignes $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$ et $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{3.1.0}$ se croisent (voir fig. 2, 3 et 4) commence le surplomb du $\text{D}^{5.1.10}$ qui s'étend jusqu'au point M.

Il est intéressant de constater qu'il existe une ligne commune des surfaces de saturation de $\text{D}^{5.1.10}$ et de K^0 (ligne MN) et qu'il est impossible de préparer des solutions simultanément saturées en $\text{D}^{1.1.3}$ et $\text{D}^{3.1.0}$.

Relevons encore que la ligne à 2 sels $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{3.1.0}$ évolue sous trois surplombs: ceux de $\text{D}^{5.1.10}$, de $\text{D}^{1.1.3}$ et de K^0 .

Surface de saturation du $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3$. La surface du $\text{D}^{3.1.0}$ est délimitée par les lignes à 2 sels $\text{Ca}^0 + \text{D}^{3.1.0}$, $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{3.1.0}$ et $\text{D}^{3.1.0} + \text{K}^0$, ainsi que par une ligne à la cote zéro qui sépare cette surface du domaine des solutions anhydres. Cette ligne (III–IV) se trouve à très petite distance du côté $\text{HNO}_3\text{--KNO}_3$ du diagramme.

Le point O (fig. 2 et 3) est le point culminant de la surface du $\text{D}^{3.1.0}$ (saturation en $\text{Ca}^0 + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{3.1.0}$). Le long de la ligne $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{3.1.0}$, la cote d'eau passe de 89,4 à 52,2 (point M). De là, la ligne à 2 sels $\text{D}^{3.1.0} + \text{K}^0$ s'abaisse à la cote zéro. Le point IV représente l'acide nitrique anhydre saturé de K^0 et de $\text{D}^{3.1.0}$.

Les isohydes 25, 50 et 75 orientent sur la forme de la surface de $\text{D}^{3.1.0}$. Celle-ci ne présente pas de surplomb, et il est probable qu'il n'y en a pas non plus dans le domaine de saturation métastable de ce sel.

Domaine des solutions anhydres non saturées. Etant donné que l'acide nitrique anhydre dissout assez facilement du KNO_3 (voir mémoire précédent⁴), mais seulement de très faibles proportions de sels de calcium, la région des solutions anhydres du système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{--K}^+\text{--H}^+\text{--NO}_3\text{--H}_2\text{O}$ a la forme d'une bande très étroite délimitée par les points I, II, III, IV et V (voir fig. 1, 2 et 3). La largeur de la bande n'atteint pas 0,2% de la longueur d'un côté du diagramme.

Conclusions

Le diagramme de solubilité du système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-H}^+\text{-NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ appartient à un type de diagrammes qu'on ne rencontre que très exceptionnellement. Ceci provient du fait que parmi les 8 phases solides stables à 25°, 4 ont des surfaces de saturation qui possèdent un surplomb (Ca^4 , $\text{D}^{5.1.10}$, $\text{D}^{1.1.3}$ et K^0). Il existe donc plusieurs régions où l'évaporation d'eau d'une solution saturée conduit à des solutions non saturées.

À l'aide des diagrammes des fig. 2 et 3, on peut établir les diverses étapes qu'on observe quand on élimine de l'eau par évaporation, à 25°, d'une solution aqueuse contenant $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 et HNO_3 .

Voici deux exemples:

A. Solution aqueuse diluée contenant 33,3 éq.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 33,3 éq.-% KNO_3 et 33,3 éq.-% HNO_3 . Le point figuratif de cette solution se trouve au milieu du triangle de la figure 2.

Si l'on admet que le corps de fond reste constamment en équilibre avec la solution, l'élimination de l'eau produit successivement les effets suivants:

- 1) évaporation sans cristallisation jusqu'à saturation en K^0
- 2) cristallisation de K^0
- 3) dissolution partielle de K^0
- 4) cristallisation de $\text{D}^{1.1.3}$ + dissolution partielle de K^0
- 5) dissolution partielle de $\text{D}^{1.1.3}$ + dissolution intégrale de K^0
- 6) dissolution partielle de $\text{D}^{1.1.3}$
- 7) cristallisation de $\text{D}^{5.1.10}$ + dissolution partielle de $\text{D}^{1.1.3}$
- 8) cristallisation de $\text{D}^{5.1.10}$ + cristallisation de K^0 + dissolution intégrale de $\text{D}^{1.1.3}$
- 9) dissolution partielle de $\text{D}^{5.1.10}$ + dissolution partielle de K^0
- 10) cristallisation de $\text{D}^{3.1.0}$ + dissolution intégrale de $\text{D}^{5.1.10}$ + dissolution partielle de K^0
- 11) cristallisation de $\text{D}^{3.1.0}$ + cristallisation de K^0
- 12) cristallisation de $\text{D}^{3.1.0}$ + dissolution partielle de K^0

Au cas où le corps de fond est éliminé au fur et à mesure qu'il se forme, on observera les étapes suivantes:

- 1) évaporation sans cristallisation jusqu'à saturation en K^0
- 2) cristallisation de K^0 jusqu'à ce que le point figuratif de la solution se trouve sur la ligne du surplomb
- 3) évaporation sans cristallisation jusqu'à saturation en $\text{D}^{1.1.3}$
- 4) cristallisation de $\text{D}^{1.1.3}$ jusqu'à saturation en $\text{D}^{5.1.10}$
- 5) cristallisation de $\text{D}^{5.1.10}$ jusqu'à saturation en $\text{D}^{3.1.0}$
- 6) cristallisation de $\text{D}^{3.1.0}$

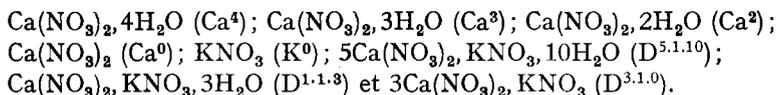
B. Solution contenant 17,5 éq.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 27,5 éq.-% KNO_3 et 55,0 éq.-% HNO_3 . Le point figuratif de cette solution se trouve dans le petit triangle formé par les lignes à 2 sels $\text{D}^{5.1.10}$ + $\text{D}^{1.1.3}$ et $\text{D}^{1.1.3}$ + K^0 et la ligne de surplomb du $\text{D}^{1.1.3}$ (voir fig. 2).

L'élimination d'eau conduit aux étapes suivantes:

- 1) évaporation d'eau sans cristallisation
- 2) cristallisation de K^0
- 3) dissolution intégrale de K^0
- 4) évaporation sans cristallisation (solution non saturée)
- 5) cristallisation de $\text{D}^{1.1.3}$
- 6) dissolution intégrale de $\text{D}^{1.1.3}$
- 7) évaporation sans cristallisation (solution non saturée)
- 8) cristallisation de $\text{D}^{5.1.10}$
- 9) cristallisation de $\text{D}^{3.1.0}$ + dissolution intégrale de $\text{D}^{5.1.10}$
- 10) cristallisation de $\text{D}^{3.1.0}$

RÉSUMÉ

1) L'étude du système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ a montré que, à 25°, les composés suivants peuvent exister comme phases solides stables en équilibre avec des solutions aqueuses contenant $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 et HNO_3 :



2) Le diagramme de solubilité de ce système est établi pour 25°. Il est composé de 9 régions distinctes, dont 8 représentent des solutions saturées des 8 sels mentionnés ci-dessus; la 9me région correspond à des solutions anhydres obtenues par dissolution de KNO_3 et de faibles quantités de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans HNO_3 à 100%.

3) Les surfaces de Ca^4 , $\text{D}^{5.1.10}$, $\text{D}^{1.1.3}$ et K^0 possèdent des surplombs. A cause de cette particularité, le diagramme est d'un type très spécial, comme on ne le rencontre que très exceptionnellement. Les surplombs de $\text{D}^{5.1.10}$ et de $\text{D}^{1.1.3}$ se trouvent sous la partie surplombante du K^0 .

4) Quelques applications du diagramme sont discutées.

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

26. Über die Hydrolyse von Eisen(III)-perchlorat-Lösungen

von W. Feitknecht und W. Michaelis

(5. XII. 61)

1. Einleitung

Die Salze des dreiwertigen Eisens werden in wässriger Lösung hydrolysiert, wobei sie eine charakteristische Farbänderung erleiden. Die entstehenden Produkte hängen von der Natur des Anions ab. Besonders eingehend sind die Perchloratlösungen untersucht, weil hier der Einfluss des Anions am kleinsten und damit die Verhältnisse am einfachsten sein dürften.

Eine stark saure Lösung von Eisen(III)-perchlorat zeigt die schwach violette Farbe des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Ions. Wird die Wasserstoffionenkonzentration verkleinert, so wird die Lösung zunehmend gelb gefärbt. Wird weiter Base zugesetzt, so verschiebt sich die Farbe über Orange nach Dunkelrotbraun. Ein bleibender Niederschlag entsteht erst kurz vor dem Äquivalenzpunkt, in stark natriumperchlorathaltigen Lösungen schon etwas früher.

Die Hydrolyse in den schwach gelben Lösungen ist von einer Reihe von Forschern untersucht worden. Nach HEDSTRÖM¹⁾ stellt sich in diesen rasch Gleichgewicht ein zwischen den Ionen Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Die von HEDSTRÖM angegebenen Gleichgewichtskonstanten sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der magnetischen und spektrophotometrischen Untersuchungen von MULAY &

¹⁾ B. O. A. HEDSTRÖM, Arkiv Kemi 6, 1 (1953) (vgl. hier Lit. früherer Arbeiten).