

59. Contribution à l'étude du système quinaire**XXII. Le système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 0°**

par R. Flatt, G. Brunisholz et E. Lavanchy

(6 I 62)

Le système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ a fait l'objet de deux mémoires antérieurs. Nous avons établi le diagramme de solubilité de ce système, d'abord à la température de 25°¹⁾), puis à 50°³⁾). Nous nous sommes proposé de faire l'étude du même système à 0°.

A l'aide des isothermes de 0°, 25° et 50°, il devient possible de construire la polytherme de saturation dans l'intervalle de température de 0° à 50°. On peut en tirer des conclusions intéressantes quant à la préparation des phosphates d'ammonium, à partir de solutions contenant simultanément les anions nitrate et phosphate.

Comme précédemment, nous calculons la composition des solutions saturées pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous. La solubilité sera représentée par un «diagramme carré» du type habituel (diagramme d'une paire réciproque de sels).

Le système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ est limité par les quatre systèmes ternaires suivants:

- A. Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$
- B. Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$
- C. Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$
- D. Système ternaire $\text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$

A. Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 0°

Outre le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 (symbole NH_4^0), on connaît un nitrate acide pour lequel GROSCHUFF⁴⁾ a établi la formule $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ («trinitrate», symbole Trin.). L'étude du système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 25°⁵⁾ a montré que le domaine de saturation de ce composé est entièrement séparé de celui du nitrate d'ammonium. A 25°, il n'existe donc pas de solution simultanément saturée en trinitrate et NH_4NO_3 .

Par contre, nous avons trouvé qu'à 0° les courbes de saturation de ces deux composés se rencontrent en un point à 2 sels, dont les coordonnées sont:

43,5 équiv.-% NH_4^+ ; 56,5 équiv.-% H^+ ; 23,5 moles H_2O

Les résultats de nos essais de solubilité sont consignés dans le tableau I. La fig. 1 représente le diagramme de ce système.

¹⁾ O. BLUMER, thèse, Lausanne 1951.

²⁾ R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & O. BLUMER, *Helv.* 38, 753 (1955).

³⁾ A. DÉNÉRÉAZ, thèse, Lausanne 1955; R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & A. DÉNÉRÉAZ, *Helv.* 39, 483 (1956).

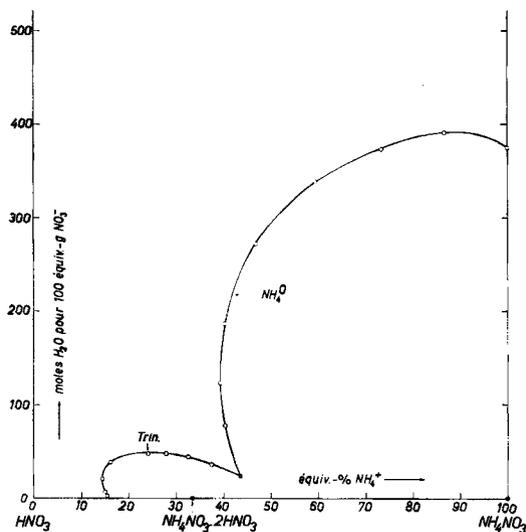
⁴⁾ E. GROSCHUFF, *Z. anorg. allg. Chem.* 40, 1 (1904).

⁵⁾ R. FLATT & P. FRITZ, *Helv.* 33, 2050 (1950).

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

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	moles H_2O	phases solides
1	100,0	0,0	375	} NH_4^0
2	86,6	13,4	391	
3	73,2	26,8	373	
4	59,3	40,7	338	
5	46,8	53,2	272	
6	40,3	59,7	187	
7	39,2	60,8	123	
8	40,3	59,7	67,5	} $\text{NH}_4^0 + \text{Trin.}$
9	43,5	56,5	23,5	
10	37,3	62,7	36,0	
11	32,5	67,5	44,0	
12	27,9	72,1	47,9	
13	24,0	76,0	47,5	} Trin.
14	16,2	83,8	38,8	
15	14,4	85,6	20,7	
16	14,9	85,1	7,6	
17	14,9	85,1	6,7	
18	15,1	84,9	6,4	
19	15,4	84,6	2,6	

A 0°, 1 mole NH_4NO_3 se dissout dans 3,75 moles H_2O , ce qui correspond à 118,3 g NH_4NO_3 dans 100 g H_2O et à 55,2 g NH_4NO_3 dans 100 g de solution saturée.

Fig. 1. *Système ternaire $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 0°*

On voit dans la fig. 1 que la courbe de saturation de NH_4NO_3 monte d'abord légèrement, passe par un maximum (à environ 88 équiv.-% NH_4^+ , cote 392), puis descend avec une pente de plus en plus forte. A 39,2 équiv.-% NH_4^+ , la tangente à la courbe est verticale. Elle limite un important surplomb qui aboutit au point à 2 sels

$\text{NH}_4^0 + \text{Trin.}$, de cote d'eau 23,5. La ligne de saturation du trinitrate, qui part de ce point, s'élève à la cote 48,5 (abscisse 24,6 équiv.-% NH_4^+), puis s'abaisse vers un surplomb. La cote d'eau 0 est atteinte à 16,0 équiv.-% NH_4^+ .

La partie de l'axe des abscisses comprise entre 0 et 16 équiv.-% NH_4^+ représente des solutions anhydres non saturées. On peut donc dissoudre dans l'acide nitrique anhydre jusqu'à 16 moles NH_4NO_3 pour 84 moles HNO_3 , sans apparition d'une phase solide.

Il est intéressant de constater qu'entre 39,2 et 43,5 équiv.-% NH_4^+ , on peut obtenir 3 solutions saturées différentes pour une même composition en électrolytes. L'une est saturée de trinitrate, les deux autres de nitrate d'ammonium.

B. Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à 0°

Les seules phases solides que nous avons rencontrées dans ce système sont, à 0°, le nitrate d'ammonium et le phosphate triammonique trihydraté $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (symbole NH_4^{III}).

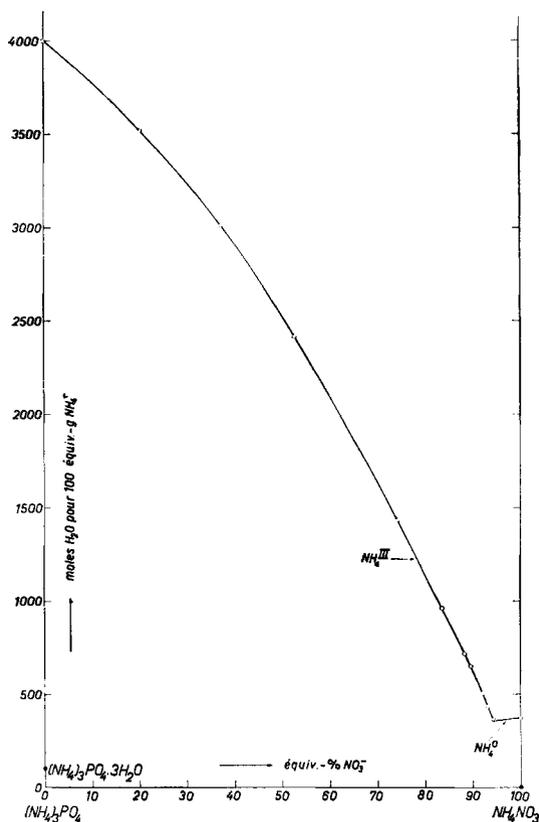


Fig. 2. Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à 0°

Signalons que Rod⁶) a montré qu'à 25° les domaines de saturation de NH_4NO_3 et de $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont séparés par une région représentant des solutions saturées du sel $(\text{NH}_4)_7\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$ [$= 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$]. Dans ce système ternaire, nous n'avons pas

non plus obtenu le sel double $3\text{NH}_4\text{NO}_3, (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ dont Ron⁶⁾ a constaté la formation à 25°, dans des solutions de phosphate d'ammonium et de nitrate d'ammonium contenant de l'ammoniac libre.

Il est difficile de préparer du phosphate triammonique correspondant exactement à la formule $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$. Ce sel perd très rapidement de l'ammoniac. C'est pourquoi quelques essais ont donné des solutions dans lesquelles la teneur en cation NH_4^+ est légèrement inférieure à celle des anions $\text{NO}_3^- + \text{PO}_4^{---}$. Dans le report des points sur le diagramme, nous n'avons pas tenu compte de ce faible défaut en ammonium.

Le tableau II donne les résultats de nos essais de solubilité; le diagramme est représenté dans la fig. 2.

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

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	moles H_2O	phases solides	
20	100,0	0,0	0,0	100,0	3998	} N_4^{III}	
21	100,0	0,0	20,2	79,8	3520		
22	100,0	0,0	37,3	62,7	3015		
23	99,4	0,6	52,6	47,4	2415		
24	100,0	0,0	74,3	25,7	1435		
25	99,6	0,4	83,6	16,4	963		
26	99,7	0,3	88,3	11,7	720		
27	99,8	0,2	89,6	10,4	651		
28	99,8	0,2	92,1	7,9	509		
29	100,0	0,0	93,1	6,9	433		
30	99,9	0,1	94,3	5,7	368		
31	99,7	0,3	94,4	5,6	359		} $\text{NH}_4^{\text{III}} + \text{NH}_4^0$
1	100,0	0,0	100,0	0,0	375		

La courbe de saturation du phosphate triammonique part de la cote 3998. Elle s'abaisse dans la direction du point figuratif de NH_4NO_3 avec une forte pente, jusqu'au point à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{III}} + \text{NH}_4^0$, situé à 94,4 équiv.-% NO_3^- , à la cote d'eau de 359. De ce point, la courte ligne de saturation de NH_4NO_3 monte faiblement jusqu'à la cote 375.

C. Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 0°

MOUROMTZEV & NAZAROVA⁷⁾ ont étudié le système $\text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ à 0°. Les valeurs numériques qu'ils ont obtenues (28 essais) ont été publiées par WENDROW & KOBE⁸⁾ dans un mémoire concernant tous les travaux sur la solubilité des orthophosphates alcalins.

DAGON⁹⁾ a complété l'étude de ce système, essentiellement dans le domaine des solutions fortement acides. Nous disposons des résultats de 32 déterminations de solubilité qu'il a exécutées.

⁶⁾ R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & PH. ROD, *Helv.* 38, 769 (1955).

⁷⁾ B. A. MOUROMTZEV & L. A. NAZAROVA, *Bull. Acad. Sci. URSS.* 7, 177 (1938).

⁸⁾ B. WENDROW & K. A. KOBE, *Chem. Reviews* 54, 891 (1954).

⁹⁾ R. DAGON, thèse, Lausanne 1958; R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & R. DAGON, *Helv.* 44, 2173 (1961).

Nous avons fait une série d'essais de contrôle dont plusieurs concernaient le domaine de saturation du phosphate triammonique, pour lequel les indications des auteurs cités n'étaient pas suffisantes. D'autre part, nous avons porté notre attention sur la zone commune à l'acide phosphorique semi-hydraté et au « sel de PARRAVANO » anhydre $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$ (symbole $\text{NH}_4^{\text{I/V}}$).

BLUMER¹⁾ 2) a constaté qu'à 25° les courbes de saturation de ces deux composés n'ont pas de point commun. Il existe donc un domaine de solutions anhydres non saturées qui s'étend de 4,6 à 9,6 équiv.-% NH_4^+ . Nous avons pensé qu'un tel domaine pouvait également apparaître à 0°. Plusieurs essais de solubilité ont conduit au point à 2 sels $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}$; nous en concluons qu'il n'y a pas de domaine de solutions anhydres non saturées à 0°.

Les résultats de nos essais de solubilité sont réunis dans le tableau III.

Nous avons construit le diagramme de solubilité du système ternaire $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ en utilisant toutes les valeurs disponibles. On voit dans la fig. 3a que les valeurs de MOUROMTZEV & NAZAROVA, celles de DAGON et les nôtres s'alignent bien dans les domaines de saturation du phosphate monoammonique (NH_4^{I}), du phosphate diammonique (NH_4^{II}) et du phosphate triammonique (NH_4^{III}).

Tableau III. Système ternaire $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ à 0°

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	moles H_2O	phases solides
32	7,1	92,9	16,6	} $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$
33	7,3	92,7	13,8	
34	7,4	92,6	14,4	
35	7,3	92,7	15,1	} $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}$
B	7,3	92,7	14,4	
36	7,7	92,3	4,6	$\text{NH}_4^{\text{I/V}}$
37	11,3	88,7	94,3	} NH_4^{I}
38	33,2	66,8	921	
39	52,4	47,6	214	$\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$
40	65,8	34,2	429	NH_4^{II}
41	67,3	32,7	433	$\text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{III}}$
42	72,2	27,8	1606	} NH_4^{III}
43	76,1	23,9	2157	
44	80,6	19,4	2669	
45	88,3	11,7	3272	
46	93,0	7,0	3597	
47	96,2	3,8	3797	
20	100,0	0,0	3998	

B: moyenne des N°s 33, 34, 35.

Le diagramme de solubilité (fig. 3a) est composé de 6 courbes, représentant les domaines de saturation des composés suivants:

acide phosphorique semi-hydraté	$2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$	
sel de PARRAVANO anhydre	$\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$	($\text{NH}_4^{\text{I/V}}$)
sel de PARRAVANO monohydraté	$\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	($\text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O}$)
phosphate monoammonique	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	(NH_4^{I})
phosphate diammonique	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	(NH_4^{II})
phosphate triammonique trihydraté	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$	(NH_4^{III})

La courbe de saturation du phosphate triammonique débute à la cote 3998. Elle descend avec une pente très raide à la cote 433 où se trouve le point à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{III}}$ (abscisse 67,3 équiv.-% NH_4^+). Ce point est très proche du point figuratif de la solution qu'on obtient en saturant l'eau par du phosphate diammonique seul.

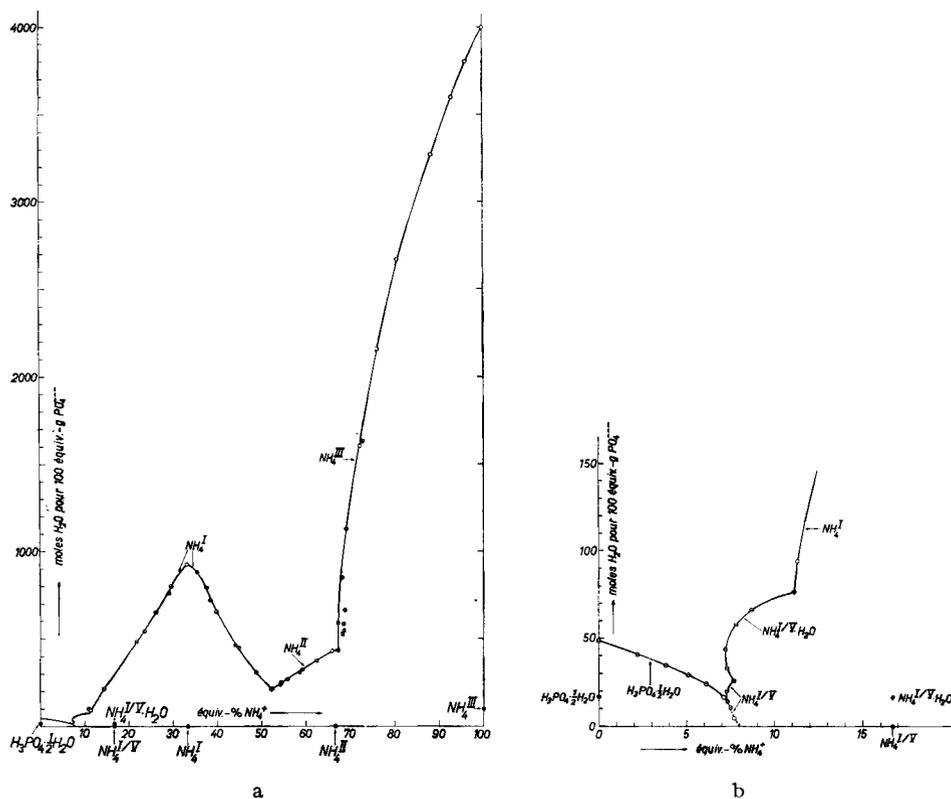


Fig. 3. Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à 0°

- nos déterminations
- ⊙ déterminations de MOUROMTZEV & NAZAROVA
- ⊖ déterminations de DAGON
- ⊗ points à 2 sels
- points figuratifs des phases solides

Le domaine de saturation du phosphate diammonique s'abaisse vers le «côté acide» du diagramme en une ligne presque droite. Il atteint le point à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$ à la cote 214 (abscisse 52,4 équiv.-% NH_4^+).

Partant de ce point, la courbe du phosphate monoammonique monte jusqu'à la cote 925 (abscisse 33,3 équiv.-% NH_4^+), puis elle descend avec une forte pente pour atteindre le domaine du sel de PARRAVANO monohydraté, au point à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{I/V}} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I}}$.

Les lignes de $\text{NH}_4^{\text{I/V}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{NH}_4^{\text{I/II}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ forment chacune un surplomb (voir fig. 3b). Elles se rencontrent au point à 2 sels de cote 25,8, à l'abscisse de 7,7 équiv.-%

NH_4^+ . La courbe de saturation de NH_4^{IV} située entre ce point et le point à 2 sels $\text{NH}_4^{IV} + 2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ représente les solutions saturées de NH_4^{IV} stables. Au-dessous de ce dernier point, on peut suivre la courbe de saturation métastable de NH_4^{IV} jusqu'à la cote zéro (abscisse 8,0 équiv.-% NH_4^+).

La courbe de l'acide phosphorique semi-hydraté part du point à 2 sels de cote 14,4 et monte jusqu'à la cote 48,5, d'abscisse zéro.

Les valeurs données par MOUROMTZEV & NAZAROVA ne concordent pas avec les nôtres en ce qui concerne les domaines de saturation de $\text{NH}_4^{IV}, \text{H}_2\text{O}$ et NH_4^{IV} .

Nos résultats relatifs à la «zone acide» du diagramme (voir fig. 3b) concordent très bien avec ceux de DAGON, sauf pour la cote du point à 2 sels $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{IV}$.

D. Système ternaire $\text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 0°

Dans les mélanges composés d'acide phosphorique, d'acide nitrique et d'eau, on peut obtenir à 0° deux phases solides:

acide phosphorique semi-hydraté $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$
acide phosphorique anhydre H_3PO_4

Pour construire les lignes de saturation de ces deux composés, nous avons effectué 12 essais, dont les résultats sont réunis dans le tableau IV.

Tableau IV. *Système ternaire $\text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 0°*

N°	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	moles H_2O	phases solides	
K	0,0	100,0	48,5	} $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$	
48	5,8	94,2	50,4		
49	11,8	88,2	51,6		
50	11,8	88,2	52,3		
51	25,3	74,7	46,4		
52	30,3	69,7	35,3		
53	27,3	72,7	21,8		
54	23,9	76,1	19,6		
55	22,2	77,8	18,4		
V	16,6	83,4	15,6		} $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$
56	21,2	78,8	12,4		
57	22,5	77,5	11,4		} H_3PO_4
58	22,9	77,1	10,8		
59	28,9	71,1	3,9		

K: moyenne de deux valeurs obtenues par KOHLIK¹⁰).

Le diagramme de solubilité (fig. 4) montre une région étendue appartenant aux solutions saturées d'acide phosphorique semi-hydraté. Partant de la cote 48,5, la courbe de saturation monte légèrement à un maximum de 52,2, pour 14,5 équiv.-% NO_3^- , puis elle évolue vers un repli important qui se termine au point à 2 sels $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ (16,6 équiv.-% NO_3^- ; cote 15,6).

La courbe de l'acide anhydre s'abaisse avec une faible pente jusqu'à la cote zéro, située à 31,7 équiv.-% NO_3^- . Elle se trouve presque entièrement au-dessous du surplomb formé par le domaine de saturation du semi-hydraté.

Entre 16,6 et 31,0 équiv.-% NO_3^- , il existe 3 solutions saturées possibles pour un même rapport $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3$.

E. Système quaternaire $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ à 0°

Dans le tableau V, nous donnons les coordonnées des points remarquables du système. Il s'agit en particulier des points invariants de l'isotherme du système quaternaire et de ses systèmes limites ternaires et binaires.

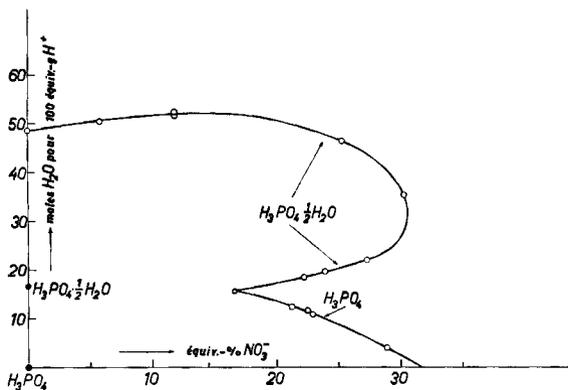


Fig. 4. Système ternaire $\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ à 0°

Tableau V. Système quaternaire $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ à 0°
Points remarquables

N°	équ.-% NH_4^+	équ.-% H^+	équ.-% NO_3^-	équ.-% PO_4^{---}	moles H_2O	phases solides
A	0,0	100,0	0,0	100,0	48,5	$2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$
B	7,3	92,7	0,0	100,0	14,4	$2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}$
C	8,0	92,0	0,0	100,0	0,0	$\text{NH}_4^{\text{I/V}}$
D	7,7	92,3	0,0	100,0	25,8	$\text{NH}_4^{\text{I/V}} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O}$
E	11,1	88,9	0,0	100,0	76,6	$\text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I}}$
F	33,3	66,7	0,0	100,0	925	NH_4^{I}
G	52,4	47,6	0,0	100,0	214	$\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$
H	66,7	33,3	0,0	100,0	432	NH_4^{II}
J	67,3	32,7	0,0	100,0	433	$\text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{III}}$
L	100,0	0,0	0,0	100,0	3998	NH_4^{III}
M	100,0	0,0	94,4	5,6	359	$\text{NH}_4^{\text{III}} + \text{NH}_4^{\text{O}}$
O	100,0	0,0	100,0	0,0	375	NH_4^{O}
Q	43,5	56,5	100,0	0,0	23,5	$\text{NH}_4^{\text{O}} + \text{Trin.}$
R	33,3	66,7	100,0	0,0	42,8	Trin.
T	15,7	84,3	100,0	0,0	0,0	Trin.
U	0,0	100,0	31,7	68,3	0,0	H_3PO_4
V	0,0	100,0	16,6	83,4	15,6	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$
I	95,6	4,4	85,2	14,8	339	$\text{NH}_4^{\text{III}} + \text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{O}}$
II	82,5	17,5	62,3	37,7	286	$\text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{O}}$
III	18,2	81,8	11,0	89,0	60,3	$\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{O}} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O}$
IV	17,9	82,1	11,1	88,9	57,6	$\text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I/V}} + \text{NH}_4^{\text{O}}$
VI	33,5	66,5	56,8	43,2	0,0	$\text{NH}_4^{\text{O}} + \text{Trin.}$

Remarque: Les désignations des points ont été choisies par analogie avec celles de BLUMER¹⁾²⁾, établies pour 25° .

Tableau VI. *Système quaternaire* $NH_4^+-H^+-NO_3^--PO_4^{---}-H_2O$ à 0°
Lignes à 2 sels

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	moles H_2O	phases solides
<i>Ligne à 2 sels $NH_4^{II}+NH_4^{III}$</i>						
41	67,3	32,7	0,0	100,0	433	} $NH_4^{II}+NH_4^{III}$
60	71,0	29,0	11,2	88,8	474	
61	75,8	24,2	25,6	74,4	503	
62	80,2	19,8	37,4	62,6	512	
63	82,2	17,8	45,1	54,9	501	
64	82,7	17,3	46,2	53,8	501	
65	86,2	13,8	55,2	44,8	489	
66	89,3	10,7	64,1	35,9	462	
67	90,6	9,4	69,1	30,9	442	
68	90,9	9,1	70,4	29,6	437	
69	93,4	6,6	79,0	21,0	387	} $NH_4^0+NH_4^{II}+NH_4^{III}$
70	95,6	4,4	85,2	14,8	340	
71	95,6	4,4	85,2	14,8	338	
I	95,6	4,4	85,2	14,8	339	
<i>Ligne à 2 sels $NH_4^0+NH_4^{III}$</i>						
I	95,6	4,4	85,2	14,8	339	} $NH_4^0+NH_4^{II}+NH_4^{III}$
72	96,2	3,8	86,6	13,4	343	
73	97,5	2,5	89,3	10,7	351	} $NH_4^0+NH_4^{III}$
31	99,7	0,3	94,4	5,6	359	
<i>Ligne à 2 sels $NH_4^0+NH_4^{II}$</i>						
I	95,6	4,4	85,2	14,8	339	} $NH_4^0+NH_4^{II}+NH_4^{III}$
74	95,5	4,5	85,7	14,3	342	
75	94,4	5,6	84,8	15,2	339	} $NH_4^0+NH_4^{II}$
76	89,1	10,9	74,8	25,2	317	
77	82,7	17,3	62,3	37,7	286	} $NH_4^0+NH_4^I+NH_4^{II}$
78	82,5	17,5	62,3	37,7	286	
79	82,6	17,4	62,3	37,7	285	
80	82,2	17,8	62,1	37,9	288	
II	82,5	17,5	62,3	37,7	286	
<i>Ligne à 2 sels $NH_4^I+NH_4^{II}$</i>						
II	82,5	17,5	62,3	37,7	286	} $NH_4^0+NH_4^I+NH_4^{II}$
81	81,8	18,2	59,7	40,3	288	
82	74,7	25,3	46,3	53,7	287	} $NH_4^I+NH_4^{II}$
83	67,2	32,8	30,4	69,6	274	
84	60,7	39,3	16,9	83,1	253	
85	55,1	44,9	5,6	94,4	231	
39	52,4	47,6	0,0	100,0	214	
<i>Ligne à 2 sels $NH_4^0+NH_4^I$</i>						
II	82,5	17,5	62,3	37,7	286	} $NH_4^0+NH_4^I+NH_4^{II}$
86	85,3	14,7	68,7	31,3	304	
87	90,9	9,1	81,3	18,7	335	} $NH_4^0+NH_4^I$
88	95,0	5,0	91,8	8,2	355	

I = moyenne des Nos 70 et 71.
41 = point J du tableau V.
II = moyenne des Nos 77, 78, 79 et 80.
39 = point G du tableau V.

Tableau VI (Suite)

N°	éq.-% NH ₄ ⁺	éq.-% H ⁺	éq.-% NO ₃ ⁻	éq.-% PO ₄ ⁻⁻⁻	moles H ₂ O	phases solides
<i>Ligne à 2 sels NH₄⁰ + NH₄^I (suite)</i>						
89	95,7	4,3	94,5	5,5	360	} NH ₄ ⁰ + NH ₄ ^I
90	85,5	14,5	83,1	16,9	333	
91	75,1	24,9	72,1	27,9	300	
92	62,0	38,0	58,5	41,5	262	
93	41,3	58,7	36,2	63,8	189	
94	29,6	70,4	23,2	76,8	138	
95	22,9	77,1	15,7	84,3	103	} NH ₄ ⁰ + NH ₄ ^I + NH ₄ ^{I/V} , H ₂ O
96	18,2	81,8	11,0	89,0	60,3	
<i>Ligne à 2 sels NH₄^I + NH₄^{I/V}, H₂O</i>						
96	18,2	81,8	11,0	89,0	60,3	} NH ₄ ⁰ + NH ₄ ^I + NH ₄ ^{I/V} , H ₂ O
97	16,8	83,2	8,4	91,6	65,5	
98	15,9	84,1	7,1	92,9	65,7	} NH ₄ ^I + NH ₄ ^{I/V} , H ₂ O
99	13,4	86,6	3,4	96,6	72,1	
E	11,1	88,9	0,0	100,0	76,6	
<i>Ligne à 2 sels NH₄^{I/V} + NH₄^{I/V}, H₂O</i>						
D	7,7	92,3	0,0	100,0	25,8	} NH ₄ ^{I/V} + NH ₄ ^{I/V} , H ₂ O
100	9,4	90,6	2,8	97,2	34,8	
101	12,5	87,5	6,5	93,5	47,9	
102	15,8	84,2	9,6	90,4	53,0	
103	17,9	82,1	11,1	88,9	57,6	
<i>Ligne à 2 sels NH₄⁰ + Trin.</i>						
9	43,5	56,5	100,0	0,0	23,5	} NH ₄ ⁰ + Trin.
104	41,5	58,5	93,3	6,7	22,7	
105	40,7	59,3	89,2	10,8	21,2	
106	38,1	61,9	78,1	21,9	13,8	
107	37,7	62,3	76,1	23,9	12,5	
108	36,2	63,8	70,5	29,5	7,8	
109	34,1	65,9	60,0	40,0	2,7	
96 = point III du tableau V.						
9 = point Q du tableau V.						
E et D = valeurs obtenues par DAGON ⁹⁾ .						

Le tableau VI est consacré aux points situés sur les lignes à 2 sels du système quaternaire.

Les tableaux VII à XII donnent les coordonnées de solutions saturées d'une seule phase solide (points figuratifs situés sur une surface de saturation).

Les valeurs des tableaux V et VI donnent des indications sur les limites des surfaces de saturation, tandis que les tableaux VII à XII orientent sur la forme de ces dernières. Les essais sont groupés en séries, dont chacune correspond à une coupe verticale à travers le diagramme spatial. La fig. 5 montre les traces de ces coupes sur le carré de base.

Remarques: 1) Nous n'avons pas préparé de solutions saturées d'acide phosphorique anhydre appartenant au système quaternaire NH₄⁺-H⁺-NO₃⁻-PO₄⁻⁻⁻-H₂O. La surface de saturation de ce composé est une bande peu étendue qui sépare la surface de saturation de 2H₃PO₄,

Tableau VII. *Surface de saturation de NH_4NO_3 à 0°*

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H ⁺	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	moles H_2O	phases solides
<i>Coupe 1</i>						
1	100,0	0,0	100,0	0,0	375	} NH_4^0
110	89,9	10,1	98,0	2,0	375	
111	66,0	34,0	93,1	6,9	349	
112	51,9	48,1	90,3	9,7	303	
113	44,2	55,8	88,7	11,3	258	
114	38,7	61,3	87,6	12,4	204	
<i>Coupe 2</i>						
115	88,8	11,2	94,4	5,6	369	} NH_4^0
116	74,4	25,6	87,0	13,0	347	
117	58,5	41,5	79,3	20,7	311	
118	46,5	53,5	73,2	26,8	269	
119	36,8	63,2	68,5	31,5	213	
120	30,4	69,6	65,1	34,9	101	
121	32,2	67,8	66,1	33,9	48,7	
122	35,6	64,4	67,8	32,2	12,9	
<i>Coupe 3</i>						
123	63,9	36,1	73,0	27,0	299	} NH_4^0
124	36,5	63,5	52,3	47,7	204	
125	25,1	74,9	43,7	56,3	103	
126	24,6	75,4	43,5	56,5	88,6	
127	28,0	72,0	46,0	54,0	17,6	
<i>Coupe 4</i>						
128	72,3	27,7	72,1	27,9	301	} NH_4^0
129	56,0	44,0	55,8	44,2	250	
130	30,5	69,5	30,4	69,6	152	
131	22,0	78,0	22,0	78,0	101	
132	18,2	81,8	18,1	81,9	47,5	
133	18,7	81,3	18,6	81,4	26,0	
<i>Point épars</i>						
134	96,7	3,3	95,6	4,4	363	} NH_4^0
135	95,5	4,5	86,0	14,0	345	
136	97,5	2,5	92,3	7,7	359	
137	95,8	4,2	88,8	11,2	353	

H_2O du plan du système ternaire anhydre $NH_4^+-H^+-NO_3^-PO_4^{---}$. Sa cote d'eau ne dépasse pas 14 moles H_2O .

2) Les surfaces de saturation des sels de PARRAVANO anhydre et hydraté sont connues avec une précision suffisante par les lignes à 2 sels qui les entourent.

A l'aide des valeurs des tableaux I à XII, nous avons établi les diagrammes des figures 6 et 7.

Commentaires

La fig. 6 montre la projection des points remarquables (tableau V) et des lignes à 2 sels (tableau VI) sur le carré de base du diagramme spatial. Plusieurs surfaces de saturation présentent des surplombs: NH_4NO_3 , $NH_4NO_3, 2HNO_3$, $2H_3PO_4, H_2O$,

Tableau VIII. Surface de saturation de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à 0°

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	moles H_2O	phases solides
<i>Coupe 5</i>						
38	33,2	66,8	0,0	100,0	921	} NH_4^{I}
138	39,0	61,0	8,3	91,7	975	
139	46,7	53,3	19,8	80,2	1009	
140	54,2	45,8	32,2	67,8	996	
141	63,2	36,8	44,8	55,2	964	
142	63,4	36,6	44,9	55,1	966	
143	69,6	30,4	55,1	44,9	904	
144	82,1	17,9	73,8	26,2	735	
145	91,9	8,1	88,7	11,3	503	
<i>Coupe 7</i>						
146	35,8	64,2	26,2	73,8	318	} NH_4^{I}
147	43,5	56,5	25,4	74,6	722	
148	46,0	54,0	25,2	74,8	856	
149	54,0	46,0	25,2	74,8	813	
150	57,7	42,3	24,8	75,2	602	
151	62,5	37,5	26,1	73,9	454	
<i>Coupe 8</i>						
152	66,7	33,3	60,6	39,4	461	} NH_4^{I}
153	69,6	30,4	61,0	39,0	616	
154	71,4	28,6	60,8	39,2	762	
155	75,2	24,8	59,8	40,2	755	
156	77,7	22,3	60,8	39,2	614	
157	79,7	20,3	60,9	39,1	464	
<i>Points épars</i>						
158	14,1	85,9	4,1	95,9	80,4	} NH_4^{I}
159	67,3	32,7	39,3	60,7	505	

Remarque: La coupe 5 correspond au système ternaire $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - NH_4NO_3 - H_2O à 0° . Les essais N° 138 à 145 ont été faits par saturation de solutions aqueuses de NH_4NO_3 avec $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ajouté en excès.

$\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$. Les lignes de surplomb figurent également sur le dessin.

Nous avons établi l'étendue de la projection de chaque surface de saturation par rapport à la surface du carré. Les valeurs suivantes ont été obtenues:

Surface de NH_4^0	32,2%
Surface du trinitrate	14,2%
Surface de NH_4^{I}	21,8%
Surface de NH_4^{II}	7,1%
Surface de NH_4^{III}	15,8%
Surface de $\text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O}$	0,4%
Surface de $\text{NH}_4^{\text{I/V}}$	0,1%
Surface de $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$	3,2%
Surface de H_3PO_4	1,1%
Surface des solutions anhydres non saturées	13,4%
Total	109,3%

Tableau IX. Surface de saturation de $(NH_4)_2HPO_4$ à 0°

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	moles H_2O	phases solides
<i>Coupe 6</i>						
40	65,8	34,2	0,0	100,0	429	} $NH_4 II$
160	70,1	29,9	10,9	89,1	476	
161	73,9	26,1	23,0	77,0	499	
162	77,5	22,5	33,9	66,1	506	
163	82,1	17,9	48,3	51,7	496	
164	88,4	11,6	66,0	34,0	453	
165	91,8	8,2	75,8	24,2	408	
166	94,8	5,2	84,1	15,9	353	
<i>Coupe 9</i>						
167	66,1	33,9	24,0	76,0	313	} $NH_4 II$
168	69,3	30,7	24,2	75,8	393	
169	72,2	27,8	24,6	75,4	456	
<i>Coupe 10</i>						
170	82,7	17,3	59,6	40,4	345	} $NH_4 II$
171	83,0	17,0	57,5	42,5	390	
172	84,5	15,5	57,8	42,2	438	
<i>Points épars</i>						
173	82,5	17,5	43,9	56,1	439	$NH_4 II$

Remarque: La coupe 6 correspond au système ternaire $(NH_4)_2 HPO_4-NH_4NO_3-H_2O$ à 0°.

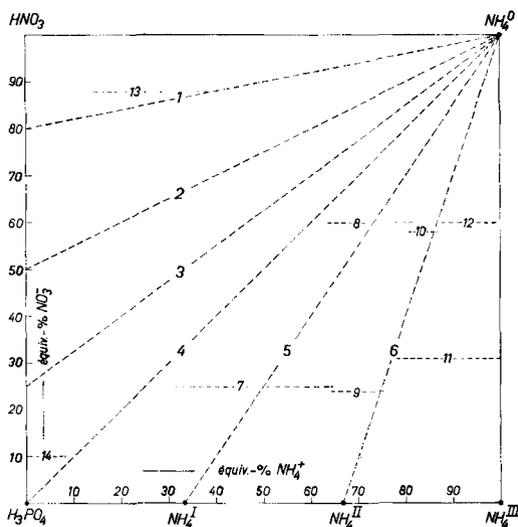


Fig. 5. Traces sur le carré de base des coupes verticales indiquées aux tableaux VII à XII

Tableau X. Surface de saturation de $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$ à 0°

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	moles H_2O	phases solides
<i>Coupe 11</i>						
174	79,4	20,6	30,5	69,5	996	} NH_4^{III}
175	82,8	17,2	31,2	68,8	1603	
176	87,3	12,7	31,2	68,8	2157	
177	94,3	5,7	30,1	69,9	2769	
<i>Coupe 12</i>						
178	88,7	11,3	59,8	40,2	813	} NH_4^{III}
179	91,5	8,5	61,1	38,9	1233	
180	95,8	4,2	60,8	39,2	1740	
<i>Points épars</i>						
181	79,0	21,0	32,8	67,2	626	} NH_4^{III}
182	96,7	3,3	85,9	14,1	373	
183	98,3	1,7	91,1	8,9	370	

Tableau XI. Surface de saturation de $NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$ à 0°

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	moles H_2O	phases solides
184	16,4	83,6	93,8	6,2	35,3	} Trin.
185	29,1	70,9	94,1	5,9	40,2	
<i>Coupe 13</i>						
186	32,1	67,9	84,7	12,6	30,6	} Trin.
187	29,2	70,8	89,3	10,7	36,4	
188	29,1	70,9	88,3	11,7	35,6	
189	25,1	74,9	87,7	12,3	38,0	
190	16,2	83,8	87,4	12,6	32,2	
191	14,3	85,7	87,5	12,5	8,6	
192	14,8	85,2	86,8	13,2	1,0	
<i>Points épars</i>						
193	28,2	71,8	79,3	20,7	29,2	} Trin.
194	19,5	80,5	78,3	21,7	32,6	
195	14,2	85,8	77,7	22,3	17,3	
196	14,1	85,9	75,7	24,3	0,8	
197	18,5	81,5	67,2	32,8	24,9	
198	24,8	75,2	66,0	34,0	21,0	
199	13,0	87,0	57,2	42,8	3,2	
200	18,5	81,5	49,1	50,9	12,4	
201	12,7	87,3	47,4	52,6	2,3	
202	26,1	73,9	46,9	53,1	2,7	
203	13,0	87,0	40,3	59,7	3,5	
204	15,7	84,3	34,7	65,3	3,2	

La somme dépasse 100%. En effet, à cause des surplombs, certaines régions du carré appartiennent à la fois aux domaines de saturation de deux phases solides. Par exemple, la région qui s'étend des points P et Q vers l'intérieur du diagramme (point VI) est comptée trois fois. (Surface de NH_4^0 au-dessus du surplomb, sur-

Tableau XII. Surface de saturation de $2H_3PO_4, H_2O$

N°	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	moles H_2O	phases solides
<i>Coupe 14</i>						
205	7,3	92,7	9,9	90,1	3,8	} $2H_3PO_4, H_2O$
206	8,2	91,8	10,9	89,1	24,9	
207	7,1	92,9	11,7	88,3	29,7	
208	3,4	96,6	10,3	89,7	42,8	
<i>Points épars</i>						
209	5,2	94,8	20,3	79,7	7,8	} $2H_3PO_4, H_2O$
210	4,9	95,1	23,4	76,6	34,9	

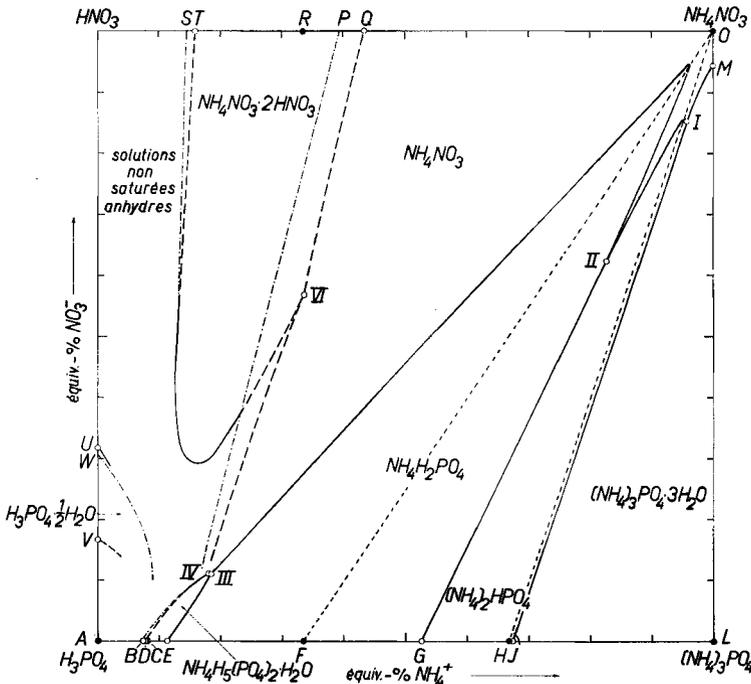


Fig. 6. Système quaternaire $NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$ à 0°

- lignes à 2 sels et isohydre zéro
- - - - lignes à 2 sels et isohydre zéro masquées par un surplomb
- · - · - lignes de surplomb
- · · · traces des coupes 5 et 6 (voir fig. 5)
- points figuratifs des phases solides
- points à 2 sels et points à 3 sels

face de NH_4^0 au-dessous du surplomb, surface du trinitrate sous le surplomb de NH_4^0 .)

Dans la fig. 7, nous avons construit des lignes d'égalé cote d'eau dans les diverses surfaces de saturation. Cette figure permet d'établir, pour chaque mélange d'électro-

lytes constitué des ions $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^-$ et PO_4^{---} , la quantité d'eau nécessaire et suffisante pour dissoudre à 0° 100 équiv.-g de ce mélange.

1. *Surface de saturation de NH_4NO_3 .* La surface de saturation du nitrate d'ammonium est délimitée par les points O, P, Q, VI, IV, III, II, I et M.

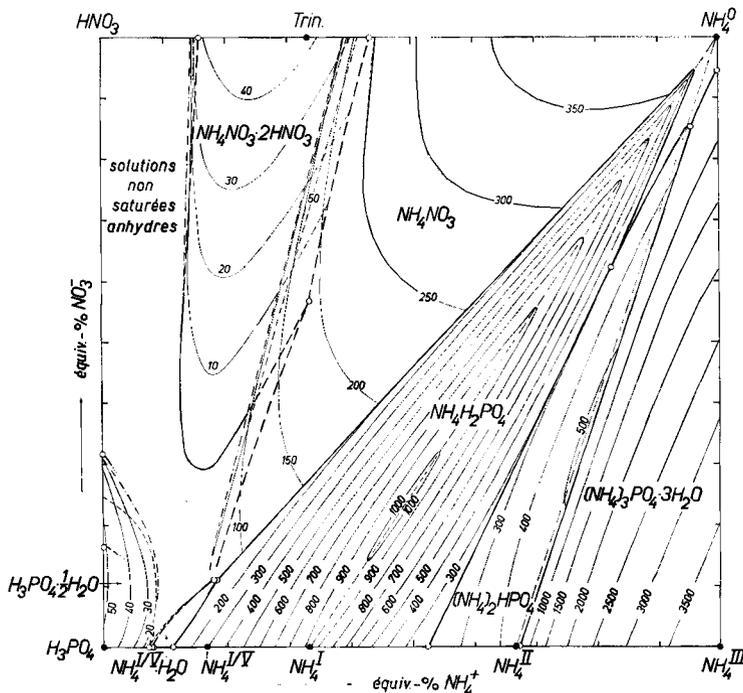


Fig. 7. Système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 0°
Lignes à 2 sels et isohydes

Partant du point O, à la cote 375, la surface monte d'abord légèrement en direction du point figuratif du trinitrate (voir fig. 1 du système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$), puis elle s'abaisse vers le «côté acide» avec une pente croissante, passe par un surplomb et atteint finalement la ligne à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{Trin.}$ Cette ligne (Q-VI), située entièrement sous le surplomb de NH_4^0 , débute à la cote 23,5 (Q) et arrive à la cote zéro au point invariant VI, qui correspond à une phase liquide anhydre constituée des ions $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^-$ et PO_4^{---} , saturée de NH_4NO_3 et de trinitrate.

De ce point part une ligne représentant les solutions saturées de NH_4NO_3 dans un solvant composé de HNO_3 et H_3PO_4 anhydres. Elle s'arrête au voisinage immédiat des points III et IV de la fig. 6, au point invariant $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{I/V}$ du système limite anhydre. De là, la courte ligne $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{I/V}$ conduit au point invariant IV, d'où part la ligne $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{I/V}, \text{H}_2\text{O}$ qui se termine au point invariant III.

La ligne à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^I$ commence au point III (saturation en $\text{NH}_4^I + \text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{I/V}, \text{H}_2\text{O}$). Dans la projection (fig. 6), elle suit de très près la diagonale $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3$. Sa cote d'eau augmente (de 60,3 à 360) jusqu'au point le plus

proche du sommet O du diagramme. On observe alors un changement brusque de direction. La ligne atteint, en descendant, le point à 3 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$ (cote 286). Les lignes à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{II}}$ (II \rightarrow I) et $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{III}}$ (I \rightarrow M) se rapprochent à nouveau du point O, avec accroissement de la cote d'eau jusqu'à la valeur de 359.

2. *Surface de saturation de $\text{NH}_4\text{NO}_3, 2\text{HNO}_3$.* Le nitrate acide d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3, 2\text{HNO}_3$ fond à 29–30°. A 25°, le domaine de saturation de ce composé n'atteint pas celui de NH_4NO_3 ²⁾. L'abaissement de la température provoque un agrandissement considérable de la surface de saturation du trinitrate, de sorte qu'on voit apparaître à 0° une ligne à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{Trin}$. (Q \rightarrow VI). En dehors de cette région, la surface du trinitrate s'abaisse dans toutes les directions jusqu'à la cote zéro. La ligne T \rightarrow VI indique la saturation en trinitrate des mélanges anhydres composés des constituants $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---}$.

On peut s'étonner de voir la surface du trinitrate, dont la cote la plus élevée n'est que 48,5, s'étendre presque jusqu'à la diagonale $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ du carré. On constate vers le «côté acide» un faible surplomb qui part de S et disparaît à environ 57 équiv.-% NO_3^- .

3. *Surface de saturation de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.* L'étude du système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 25°¹⁾ et à 50°³⁾ a montré que la surface de saturation du phosphate monoammonique prend la forme d'une montagne allongée, dont la crête se trouve dans le plan vertical représentant le système ternaire $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ¹¹⁾. La pente des deux faces est très raide. Nous trouvons une configuration semblable à 0°.

La ligne de crête part du point figuratif de NH_4^{I} à la cote 925. Elle monte jusqu'à la cote 1008 (maximum à 48 équiv.-% NH_4^+ et 22 équiv.-% NO_3^-), puis s'abaisse avec une pente croissante jusqu'au point où la ligne à 2 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{I}}$ coupe le plan du système ternaire $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

La forme particulière de la surface de saturation de NH_4^{I} indique bien que, du «côté acide», l'addition de peu de HNO_3 à une solution saturée de NH_4^{I} provoque une augmentation considérable de la solubilité de ce sel. Lorsqu'on ajoute 1 mole HNO_3 pour 1 mole $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dissous, la solution se trouve déjà dans le domaine de saturation de NH_4NO_3 . L'évaporation d'une telle solution provoque la cristallisation de nitrate d'ammonium seul, et l'on n'atteint pas la saturation en $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Ce fait pourrait être exploité pour la séparation des sels NH_4NO_3 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Il est surprenant de constater que l'addition de NH_3 à une solution appartenant à la ligne de crête est presque aussi efficace que l'addition de HNO_3 pour accroître la solubilité de NH_4^{I} .

La ligne à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$, dont la projection suit de très près la droite passant par le point figuratif de NH_4^0 et le milieu du côté $\text{H}_3\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, monte de la cote 214 à un maximum de 288 (78,5 équiv.-% NH_4^+ ; 54,0 équiv.-% NO_3^-), puis descend faiblement jusqu'au point à 3 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$ (point invariant II).

4. *Surface de saturation de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.* La surface du phosphate diammonique présente sur toute son étendue une pente dirigée vers le «côté acide».

¹⁰⁾ A. KOHLIK, thèse, Lausanne 1957.

¹¹⁾ R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & O. BLUMER, Helv. 38, 767 (1955).

La ligne à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{III}}$ est située au voisinage du plan de la coupe 6 (voir fig. 5). Elle évolue de la cote 433 (point J) à un maximum de 510 (80 équiv.-% NH_4^+ ; 37 équiv.-% NO_3^-) puis atteint, en descendant, le point à 3 sels $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{III}}$ (point invariant I).

5. *Surface de saturation de $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$.* Le phosphate triammonique est peu soluble dans l'eau. A 0° , 100 g d'eau dissolvent 9,64 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$; 100 g de solution saturée renferment par conséquent 6,45 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, ce qui correspond à une cote d'eau de 3998.

La surface de saturation de NH_4^{III} s'abaisse avec une très forte pente en direction du point figuratif de NH_4^{II} et, avec une pente moins raide, vers le sommet NH_4NO_3 du carré. En s'éloignant du point figuratif de $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, la surface prend une inclinaison qui s'accroît de plus en plus.

6. *Surface de saturation de $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$.* La surface de saturation du sel de PARRAVANO hydraté est délimitée par les points D, E, III et IV. Sa projection sur le carré de base est très petite (0,4% de la superficie du carré). Dans le diagramme spatial, la surface s'abaisse vers le «côté acide»; elle conduit à un surplomb et atteint le domaine de saturation du sel de PARRAVANO anhydre sous ce surplomb (ligne D-IV).

Les surfaces de saturation de $\text{NH}_4^{\text{IV}}, \text{H}_2\text{O}$ et NH_4^0 se rencontrent en une ligne à 2 sels très courte qui relie les points invariants III et IV.

La solubilité du sel $\text{NH}_4^{\text{IV}}, \text{H}_2\text{O}$ est incongruente. Lorsqu'on le traite par un peu d'eau, il se dissout, puis il y a formation de phosphate monoammonique comme nouvelle phase solide.

7. *Surface de saturation de $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$.* Le domaine de saturation du sel de PARRAVANO anhydre est très restreint. Sa surface se trouve sous le surplomb du sel de PARRAVANO hydraté. Elle a la forme d'une bande étroite presque verticale. La solubilité de NH_4^{IV} est également incongruente.

8. *Surface de saturation de $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ et de H_3PO_4 anhydre.* L'étude du système ternaire $\text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ a montré qu'il existe dans ce système limite un point invariant correspondant à la saturation simultanée en acide phosphorique semi-hydraté et en acide phosphorique anhydre (point V de la fig. 6). De ce point part, dans le système quaternaire, la ligne à 2 sels $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$, dont le parcours exact n'a pas été établi expérimentalement. Elle se dirige, avec des cotes d'eau qui ne dépassent pas 16, vers le domaine de saturation du sel de PARRAVANO anhydre qu'elle rencontre au point à 3 sels $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4^{\text{IV}}$. Ce dernier se trouve au voisinage du point B de la fig. 6.

Dans cette région se situent encore deux courtes lignes à 2 sels qui partent de ce point invariant et qui représentent respectivement les solutions saturées de $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{IV}}$ et les solutions saturées de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4^{\text{IV}}$.

La surface de saturation de $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ est connue par 6 points appartenant au système quaternaire (essais 205-210) et par les courbes de saturation de ce composé dans les deux systèmes limites. Ces données nous ont permis de construire les isohydes de 20, 30, 40 et 50, ainsi que la ligne de surplomb (voir fig. 6 et 7).

9. *Surface des solutions non saturées anhydres.* Les diagrammes de solubilité des fig. 6 et 7 montrent que les surfaces de saturation du trinitrate, du nitrate d'ammonium,

du sel de PARRAVANO anhydre et de l'acide phosphorique anhydre s'abaissent jusqu'à la cote zéro. Il existe donc une région étendue qui représente des mélanges anhydres entièrement liquides à la température de 0°.

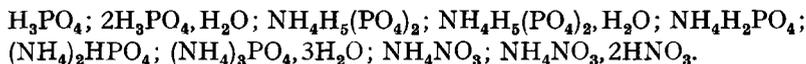
Ces liquides appartiennent au 5ème système ternaire limite, soit au système anhydre $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}$. Dans le diagramme carré de la fig. 6, la région des solutions non saturées anhydres est délimitée par les points U– HNO_3 –T–VI et deux points invariants non désignés qui représentent la saturation simultanée en $\text{NH}_4^0 + \text{NH}_4^{I/IV}$ et en $\text{NH}_4^{I/IV} + \text{H}_3\text{PO}_4$ anhydre.

RÉSUMÉ

1. L'étude du système quaternaire $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ à la température de 0° a conduit à l'établissement des diagrammes de solubilité des systèmes ternaires suivants:

- A. Système $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ à 0°
- B. Système $\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ à 0°
- C. Système $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ à 0°
- D. Système $\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ à 0°

2. Dans le système quaternaire, les composés suivants peuvent apparaître comme phases solides stables à 0°:



3. Nous avons déterminé les coordonnées de 22 points invariants de l'isotherme de 0°, dont 18 appartiennent aux systèmes binaires et ternaires limites et 4 au système quaternaire (points à 3 sels). La position de 8 lignes à 2 sels a été établie.

4. Nous avons construit le diagramme de solubilité du système quaternaire à 0°. Il comprend les lignes à 2 sels, les lignes de surplomb et une série de lignes d'égales cotes d'eau («isohydes») des surfaces de saturation.

5. Disposant des isothermes de 0°, 25° et 50°, on est à même de construire la polytherme de saturation du système quaternaire $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ pour l'intervalle de température de 0° à 50°.

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