

accumulée au début de la phase lente. Cette valeur nous permet d'estimer la quantité totale accumulée dans chaque cas, au moment de l'arrêt de l'intoxication.

La quantité totale accumulée au début de la phase d'élimination lente sera définie avec plus d'exactitude lorsque, à l'aide d'un grand nombre de déterminations, au cours du temps, nous aurons pu établir l'allure de la courbe d'excrétion avec une plus grande précision.

Pour étudier les effets biologiques des radioéléments déposés dans un organisme humain, nous nous proposons de compléter ultérieurement ces données par des dosages de l'activité radium déterminés, entre autres, par gamma-anthropométrie (whole body counting).

Ce travail a été effectué avec l'aide de l'AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE à Vienne et la COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE à Berne, que nous tenons à remercier ici encore de leur appui financier. – Nous remercions aussi M. JACQUES BIERENS DE HAAN et Mlle ANNE-MARIE MIAZZA de leur contribution pratique.

SUMMARY

Examining the urine of some watch-dial painters contaminated by strontium 90, the authors give a first approximation of the total body burden by extrapolating the values obtained during the third phase of elimination. The body burden of highly contaminated persons is found to be of the order of some microcuries, whereas that of less contaminated persons is found to be of some hundredths of microcuries.

Institut du Radium, Genève.

93. Le système $\text{Ca}^{++}\text{--K}^+\text{--NH}_4^+\text{--NO}_3^-\text{--H}_2\text{O}$ à 25°

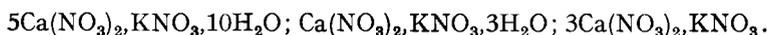
par R. Flatt et H. Ramuz

(9 II 62)

A l'occasion d'une étude se rapportant au système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{--NH}_4^+\text{--H}^+\text{--NO}_3^-\text{--H}_2\text{O}$, P. FRITZ¹⁾ a établi le diagramme de solubilité du système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{--NH}_4^+\text{--NO}_3^-\text{--H}_2\text{O}$ à 25°. A cette température, les composés suivants peuvent apparaître comme corps de fond stables:



Dans une publication récente²⁾, il a été indiqué que le nitrate de calcium forme également des sels doubles avec le nitrate de potassium. Les composés suivants ont été obtenus:



Le diagramme de solubilité du système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{--K}^+\text{--NO}_3^-\text{--H}_2\text{O}$, établi pour 25°, est composé des courbes de saturation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ et de KNO_3 . Dans les solutions aqueuses de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de KNO_3 , le sel $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,

¹⁾ P. FRITZ, Thèse, Berne et Lausanne 1946; R. FLATT & P. FRITZ, *Helv.* 33, 2045 (1950).

²⁾ R. FLATT & P. BOCHERENS, *Helv.* 45, 199 (1962).

$\text{KNO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ ne peut se former, comme phase solide stable, qu'à des températures supérieures à 33° , mais il est possible d'obtenir ce sel double à 25° si on utilise une solution contenant, outre ces deux nitrates, une certaine quantité d'acide nitrique libre^{3) 4)}. Pour obtenir, à 25° , le sel $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3$, il faut opérer en milieu fortement nitrique^{3) 4)}.

Lorsqu'on fait cristalliser un sel de potassium dans une solution contenant, à côté des cations K^+ , des cations NH_4^+ , on obtient toujours des cristaux mixtes. Il y a incorporation d'une certaine quantité de cations NH_4^+ dans le réseau du sel de potassium. D'autre part, les sels d'ammonium qui cristallisent dans une solution renfermant des cations K^+ , forment également des cristaux mixtes.

Cette incorporation des ions K^+ et NH_4^+ dans le même réseau provient du fait que ces deux cations ont sensiblement le même diamètre (K^+ : $2,66 \text{ \AA}$; NH_4^+ : $2,86 \text{ \AA}$ ⁵⁾). On connaît des systèmes dans lesquels les sels de potassium et d'ammonium forment une série ininterrompue de cristaux mixtes, allant du sel de potassium pur au sel d'ammonium pur. Il en est ainsi pour les phosphates biacides KH_2PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Ces deux sels sont, en effet, isomorphes.

Mais quand les sels correspondants de K^+ et de NH_4^+ cristallisent dans des réseaux différents, l'incorporation relative des ions étrangers est limitée. Il y a alors une lacune de miscibilité entre les deux types de sels du système. Dans ce cas, le diagramme de solubilité du système ternaire constitué par les deux sels et l'eau comme solvant se compose de deux courbes de saturation qui se rencontrent dans un point à 2 sels représentant la solution simultanément saturée des deux espèces de cristaux mixtes.

Les sels doubles $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ sont isomorphes. La formation des cristaux mixtes du type $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ sans lacune de miscibilité est donc, en principe, possible.

Mais les sels simples KNO_3 et NH_4NO_3 cristallisent dans des réseaux différents. L'incorporation des ions K^+ et NH_4^+ dans ces réseaux doit donc être limitée.

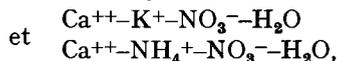
Nous nous sommes proposé de faire l'étude du système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{K}^+-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 25° dans le but

1° d'établir quels sont les sels qui peuvent apparaître, à cette température, comme phases solides stables,

2° de construire le diagramme de solubilité de ce système pour 25° ,

3° de déterminer la composition des cristaux mixtes des différents types de sels en fonction de la composition de leurs solutions saturées.

L'étude d'un système quaternaire nécessite la connaissance de ses systèmes ternaires limites. En ce qui concerne les systèmes limites



nous disposons des résultats de recherches antérieures exécutées dans notre laboratoire^{1) 2) 3)}.

Quant au système ternaire $\text{K}^+-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, les renseignements disponibles n'étaient pas suffisants pour notre étude. Nous nous sommes donc occupés, tout d'abord, de ce système.

³⁾ P. BOCHERENS, Thèse, Lausanne 1961.

⁴⁾ R. FLATT & P. BOCHERENS, *Helv.* **45**, 198 (1962).

⁵⁾ W. M. GOLDSCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **60**, 1263 (1927).

A. Le système ternaire $K^+-NH_4^+-NO_3^- - H_2O$ à 25°

Le système $K^+-NH_4^+-NO_3^- - H_2O$ a fait, en 1932, l'objet d'une étude de JÄNECKE, HAMACKER & RAHLFS⁶⁾. Ces auteurs indiquent que, entre les températures de -50° et $+200^\circ$, le nitrate de potassium et le nitrate d'ammonium peuvent former 8 phases solides différentes. Il s'agit de

2 formes de KNO_3 (symboles K_1 et K_2),

5 formes de NH_4NO_3 (symboles N_1, N_2, N_3, N_4 et N_5),

1 composé intermédiaire (symbole K_3) contenant KNO_3 et NH_4NO_3 dans une proportion allant de 75 moles-% KNO_3 + 25 moles-% NH_4NO_3 à 14 moles-% KNO_3 + 86 moles-% NH_4NO_3 .

D'après JÄNECKE *et al.*, les phases solides suivantes peuvent apparaître, à 25° , en équilibre avec une solution aqueuse de KNO_3 et NH_4NO_3 :

forme K_2 du nitrate de potassium (contenant 0 à 17 moles-% NH_4NO_3)

forme intermédiaire K_3 (contenant env. 32 moles-% NH_4NO_3)

forme N_3 du nitrate d'ammonium (contenant 64 à 97 moles-% NH_4NO_3)

forme N_4 du nitrate d'ammonium (contenant 99 à 100 moles-% NH_4NO_3).

Les auteurs précités donnent des indications au sujet de la composition des solutions simultanément saturées de deux phases solides, mais ils n'ont pas étudié l'équilibre solide-liquide pour les cas où les solutions n'étaient saturées que d'un seul corps solide.

Nos expériences se rapportant à l'isotherme de saturation de 25° confirment l'existence des 4 phases solides distinctes signalées par JÄNECKE. Conformément à nos publications antérieures, nous utilisons les symboles suivants pour désigner les 4 types de cristaux mixtes:

KNO_3 ayant incorporé NH_4NO_3 = K^0 (K_2 de JÄNECKE)

Première phase solide intermédiaire = M^I (K_3 de JÄNECKE)

Deuxième phase solide intermédiaire = M^{II} (N_3 de JÄNECKE)

NH_4NO_3 ayant incorporé KNO_3 = NH_4^0 (N_4 de JÄNECKE).

Les premiers essais de solubilité, exécutés par J. WILHELM, ont conduit à un diagramme de solubilité comprenant les lignes de saturation des sels K^0 , M^I et M^{II} . Les cristaux de M^I obtenus renfermaient KNO_3 et NH_4NO_3 sensiblement dans la proportion 2:1. Ils se formaient dans des solutions contenant env. 4 moles NH_4NO_3 pour 1 mole KNO_3 . Dans le domaine de cristallisation du M^{II} , il a été constaté que la teneur relative en K^+ des cristaux mixtes formés était plus élevée que celle des solutions avec lesquelles ils étaient en équilibre. Etant donné que ces cristaux mixtes apparaissent dans des solutions très riches en NH_4NO_3 (> 80 moles-% NH_4NO_3), ce résultat était surprenant.

Reprenant l'étude de ce système, S. TÜRKÖLMEZ (Lausanne 1947) a pu confirmer ces constatations.

Nous avons complété récemment les recherches sur l'équilibre solide-liquide du système $K^+-NH_4^+-NO_3^- - H_2O$ à 25° . Nos déterminations concernaient essentiellement les domaines de saturation de M^{II} et de NH_4^0 .

Nos résultats ainsi que ceux de TÜRKÖLMEZ sont consignés au tableau I. La fig. 1 est le diagramme de solubilité. La fig. 2 est le diagramme de partage; il donne la

⁶⁾ E. JÄNECKE, H. HAMACKER & E. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. 206, 357 (1932).

Tableau I. *Système ternaire* $K^+-NH_4^+-NO_3^- - H_2O$ à 25°

Essai N°*)	Solution saturée			Corps de fond humide			Phases solides
	éq.-% K ⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	moles H ₂ O	éq.-% K ⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	moles H ₂ O	
T 1	100,0	—	1459	100,0	—		K ⁰
1	100,0	—	1462	100,0		5	
T 2	86,9	13,1	1295	99,4	0,6		
T 3	73,3	26,7	1119				
2	70,4	29,6	1054	98,8	1,2	7	
T 4	70,0	30,0	1071	98,3	1,7		
T 5	57,0	43,0	871	97,3	2,7		
T 6	50,4	49,6	769				
3	44,6	55,4	638	96,2	3,8	8	
T 7	43,6	56,4	649	95,9	4,1		
T 8	30,9	69,1	425				
T 9	30,5	69,5	398	91,1	8,9		
4	25,7	74,3	298	89,6	10,4	5	
T 10	24,9	75,1	300	87,4	12,6		
5	23,5	76,5	269	87,3	12,7	11	
6	22,7	77,3	244	87,2	12,8	2	
7	21,7	78,3	227	85,3	14,7	5	
8	21,4	78,6	222	76,1	23,9	3	
9	21,2	78,8	220	66,7	33,3	7	
10	21,2	78,8	221	66,7	33,3	4	
T 11	21,1	78,9	220	66,6	33,4		
T 12	21,0	79,0	224	67,2	32,8		
11	21,0	79,0	225	67,2	32,8	1	
12	20,8	79,2	222	66,1	33,9	4	
T 13	20,4	79,6	214				
T 14	20,4	79,6	216				
T 15	20,1	79,9	215	65,0	35,0		
13	20,0	80,0	215	47,2	52,8	6	
14	19,6	80,4	214	32,1	67,9	5	
15	18,4	81,6	212	29,6	70,4	0	
T 16	17,4	82,6	213				
16	15,6	84,4	213	24,8	75,2	2	
T 17	15,3	84,7	218	24,5	75,5		
17	12,8	87,2	206	19,0	81,0	3	
18	9,5	90,5	204	13,4	86,6	5	
19	8,6	91,4	215	12,1	87,9	1	
T 18	8,2	91,8	209	12,4	87,6		
20	7,2	92,8	206	9,7	90,3	5	
21	5,9	94,1	206	7,8	92,2	4	
22	2,5	97,5	210	2,9	97,1	6	
23	2,2	97,8	211	1,4	98,6	6	
24	1,9	98,1	210	0,8	99,2	9	
25	1,3	98,7	208	0,6	99,4	6	
26	1,3	98,7	208	0,3	99,7	7	
27	—	100,0	213	—	100,0	4	
28	—	100,0	214	—	100,0	6	
T 19	—	100,0	208	—	100,0		

*) T = valeurs obtenues par S. TÜRKÖLMEZ.

composition des cristaux mixtes en fonction de la teneur en KNO_3 et NH_4NO_3 des solutions.

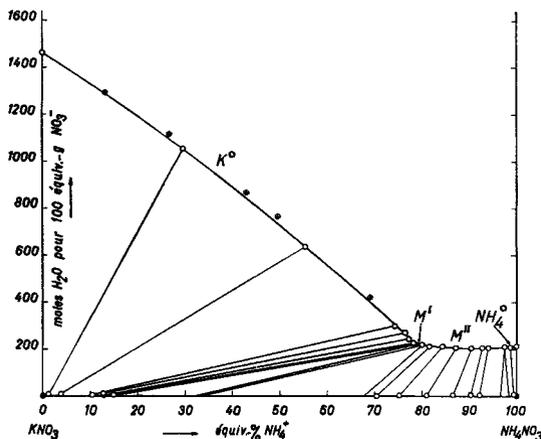


Fig. 1. Système $\text{K}^+-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ à 25° . Diagramme de solubilité

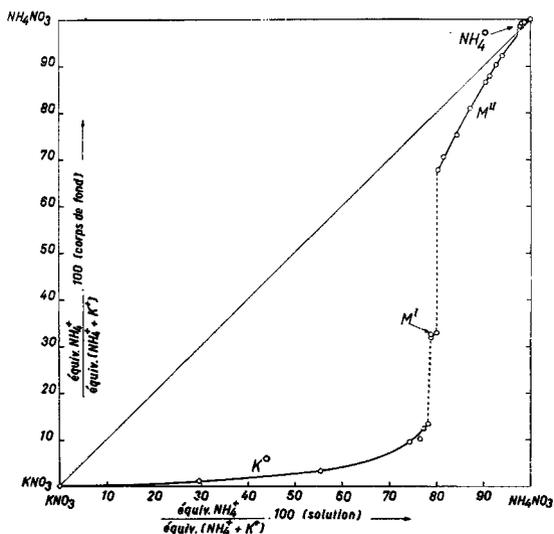


Fig. 2 Système $\text{K}^+-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ à 25° . Diagramme de partage

Les spectres de diffraction des 4 types de phases solides sont reproduits dans la fig. 3 (a-d). Les corps de fond des essais 8 et 13 sont constitués par 2 phases solides, comme le prouvent les spectres e et f de la fig. 3.

Commentaires. Dans le domaine de cristallisation du nitrate de potassium (cristaux mixtes K^0), les deux courbes des fig. 1 et 2 présentent une allure normale. Relevons que la ligne de saturation est presque droite (fig. 1). L'incorporation du NH_4^+ se fait de 0 à 13,3 équ.-% NH_4^+ .

Pour la formation des cristaux mixtes du type M_1 , la solution doit contenir un fort excès de NH_4^+ (de 78,6 à 80,0 équ.-% NH_4^+ , soit environ 4 NH_4NO_3 pour 1 KNO_3). Quoique le rapport

7) Le corps de fond humide de l'essai N° 7 contenait 14,7 équ.-% NH_4^+ et 5 moles H_2O pour 100 équiv.-g de sels. A l'aide de la méthode des restes, on trouve que le corps de fond sec, c'est-à-dire sans solution-mère adhérente, est composé de 86,7 équ.-% KNO_3 et 13,3 équ.-% NH_4NO_3 .

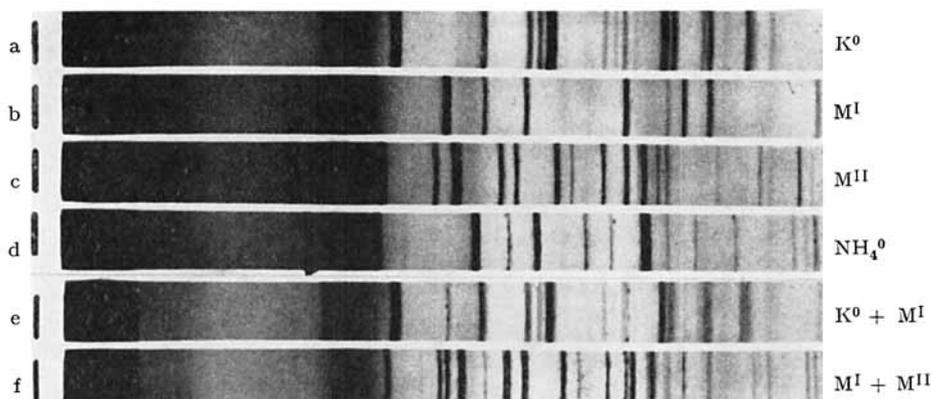


Fig. 3. Spectres de diffraction

$\text{KNO}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3$ de la phase solide soit sensiblement 2:1 (31,8 à 33,2 éq.-% NH_4^+), il n'est pas sûr qu'il s'agisse d'un sel double de la formule $2\text{KNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3$. La structure du réseau pourrait correspondre à une autre formule. Par l'incorporation inégale des cations K^+ et NH_4^+ due à l'isomorphisme, le rapport $\text{K}^+:\text{NH}_4^+$ pourrait être différent de celui qui résulterait de la structure du réseau.

KARNAUKHOV & ZOTOVA⁸⁾ ont publié, en 1953, une étude se rapportant au système $\text{K}^+-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ à 25°. Ces auteurs ont admis l'existence de 3 phases solides. Ils attribuent à la phase intermédiaire (cristaux mixtes du type M^{I}) la formule $3\text{KNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3$.

La deuxième phase intermédiaire (cristaux mixtes du type M^{II}) peut contenir de 67,6 à 96,6 éq.-% NH_4^+ . On voit, dans les fig. 2 et 4, que tous les points figuratifs situés dans le domaine de formation du M^{II} se trouvent au-dessous de la diagonale. On en conclut que la cristallisation provoquée par élimination d'eau à 25° conduit ici à un enrichissement relatif du K^+ dans la phase solide et un enrichissement du NH_4^+ dans la solution, donc l'inverse de ce que l'on devrait attendre par analogie avec d'autres cas de formation de cristaux mixtes.

Il n'est pas possible de déduire de nos expériences une formule chimique pour le sel qui forme les cristaux mixtes du type M^{II} . D'après JÄNECKE *et al.*⁹⁾, le sel M^{II} cristallise dans le même réseau que la forme N_3 du nitrate d'ammonium qui, à l'état pur, ne peut exister qu'entre 32,1° et 84,2°.

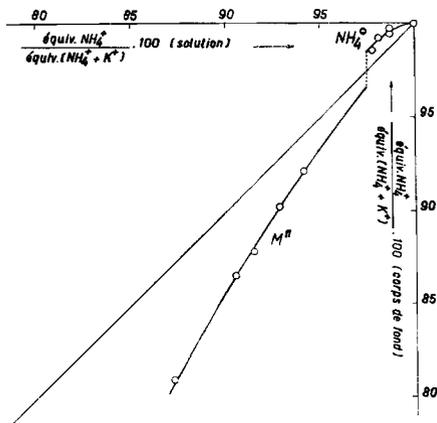


Fig. 4. Diagramme de partage (détail)

⁸⁾ A. S. KARNAUKHOV & O. S. ZOTOVA, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 90, 549 (1953); Chem. Abstr. 49, 12102 (1955).

La forme stable à 25° du nitrate d'ammonium (type NH_4^0) ne peut incorporer que de très faibles quantités de K^+ (de 0 à 1,6 éq.-% K^+). La courbe de solubilité (fig. 1) descend de la cote 214 (solubilité du nitrate d'ammonium dans l'eau pure), avec une faible pente, à la cote 210 à l'abscisse de 97,5 éq.-% NH_4^+ , qui correspond au point à 2 sels $\text{M}^{\text{II}} + \text{NH}_4^0$. Dans cette région du système, la cristallisation conduit à un appauvrissement de K^+ dans la phase solide et son enrichissement dans la solution.

Dans le système étudié, il n'existe pas de cristaux mixtes contenant les cations K^+ et NH_4^+ dans le même rapport que la solution correspondante.

B. Le système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{K}^+-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ à 25°

Les phases solides que nous avons rencontrées dans le système quaternaire sont les mêmes que celles qu'on trouve dans les systèmes ternaires limites. Puisque les sels doubles isomorphes $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ forment des cristaux mixtes sans lacune de miscibilité, le diagramme de solubilité se compose de 7 surfaces de saturation qui représentent respectivement les solutions saturées des composés suivants:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	symbole Ca^4
$5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	symbole $\text{D}^{5.1.10}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	symbole $\text{D}^{1.1.3}$
KNO_3 (cristaux mixtes contenant NH_4^+)	symbole K^0
$(\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3$ (1 ^{re} phase intermédiaire)	symbole M^{I}
$(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$ (2 ^e phase intermédiaire)	symbole M^{II}
NH_4NO_3 (cristaux mixtes contenant K^+)	symbole NH_4^0

Les résultats des essais de solubilité sont réunis dans les tableaux II, III et IV.

Tableau II. *Système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{K}^+-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ à 25°*
Points invariants de l'isotherme de 25°

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 systèmes quaternaire.

Points invariants	Solution saturée				Corps de fond humide				Phases solides
	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	éq.-% NH_4^+	moles H_2O	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	éq.-% NH_4^+	moles H_2O	
A	100,0	—	—	343	100,0	—	—	204	Ca^4
B	79,6	—	20,4	209	90,1	—	9,9	120	$\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10}$
C	74,7	—	25,3	191	76,0	—	24,0	107	$\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$
D	48,1	—	51,9	123	60,8	—	39,2	90	$\text{D}^{1.1.3} + \text{NH}_4^0$
E	—	—	100,0	214	—	—	100,0	6	NH_4^0
F	—	2,5	97,5	210	—	2,9	97,1	6	$\text{NH}_4^0 + \text{M}^{\text{II}}$
G	—	20,0	80,0	215	—	47,2	52,8	6	$\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{I}}$
H	—	21,4	78,6	222	—	76,1	23,9	3	$\text{M}^{\text{I}} + \text{K}^0$
I	—	100,0	—	1462	—	100,0	—	5	K^0
K	70,5	29,5	—	238	50,7	49,3	—	87	$\text{K}^0 + \text{D}^{1.1.3}$
L	86,2	13,8	—	245	83,5	16,5	—	154	$\text{D}^{1.1.3} + \text{Ca}^4$
M	79,0	3,8	17,2	203	84,3	3,2	12,5	99	$\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$
N	45,7	17,3	37,0	120	27,6	35,7	36,7	40	$\text{K}^0 + \text{M}^{\text{I}} + \text{D}^{1.1.3}$
O	45,4	16,3	38,3	120	44,2	21,7	34,1	67	$\text{D}^{1.1.3} + \text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{I}}$
P	47,5	2,0	50,5	122					$\text{D}^{1.1.3} + \text{M}^{\text{II}} + \text{NH}_4^0$

Tableau III. *Système quaternaire Ca⁺⁺-K⁺-NH₄⁺-NO₃⁻-H₂O à 25°. Lignes à 2 sels*

Essai N°	Solution saturée				Corps de fond humide				Phases solides
	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	moles H ₂ O	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	moles H ₂ O	
	a) Ligne à 2 sels Ca ⁴ + D ^{1.1.3}								
L	86,2	13,8	—	245	83,5	16,5	—	154	} Ca ⁴ + D ^{1.1.3}
29	85,5	13,3	1,2	240	82,5	17,1	0,4	146	
30	84,9	12,7	2,4	234	82,5	16,5	1,0	147	
31	84,6	12,3	3,1	235	82,3	16,4	1,3	147	
32	84,0	11,9	4,1	229	85,0	13,4	1,6	153	
33	84,6	11,1	4,3	239	83,9	14,2	1,9	155	
34	83,5	10,2	6,3	229	77,1	19,0	3,9	130	
35	81,7	10,0	8,3	224	84,3	11,9	3,8	158	
36	80,7	8,5	10,8	218	82,4	11,6	6,0	149	
37	80,7	7,3	12,0	209	84,4	9,2	6,4	148	
38	79,8	7,5	12,7	211	81,7	10,7	7,6	149	
39	80,2	6,7	13,1	208	83,9	7,5	8,6	146	
40	79,6	5,9	14,5	205	84,5	7,4	8,1	152	
41	79,3	5,3	15,4	202	84,5	6,6	8,9	152	
42	79,4	5,1	15,5	200	95,1	1,9	3,0	185	
43	79,0	4,6	16,4	201	80,1	7,3	12,6	141	
	b) Ligne à 2 sels Ca ⁴ + D ^{5.1.10}								
B	79,6	—	20,4	209	90,1	—	9,9	120	} Ca ⁴ + D ^{5.1.10}
44	79,5	1,7	18,8	206	92,3	0,7	7,0	115	
45	79,0	2,8	18,2	205	94,4	0,1	5,5	143	
46	79,1	3,6	17,3	197	96,7	0,1	3,2	166	
47	79,2	3,9	16,9	200	94,5	0,2	5,3	139	
	c) Ligne à 2 sels D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}								
C	74,7	—	25,3	191	76,0	—	24,0	107	} D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}
48	75,7	0,9	23,4	192	83,2	0,7	16,1	93	
49	76,8	2,3	20,9	194	72,2	4,2	23,6	98	
50	78,1	3,6	18,3	199	76,4	5,5	18,1	97	
	d) Ligne à 2 sels D ^{1.1.3} + K ⁰								
K	70,5	29,5	—	238	51,0	49,0	—	86	} D ^{1.1.3} + K ⁰
51	69,1	28,4	2,5	226	6,8	91,4	1,8	17	
52	68,0	27,8	4,2	226	43,4	55,3	1,3	70	
53	67,6	27,6	4,8	220	1,6	97,9	0,5	7	
54	65,0	26,4	8,6	215	35,2	62,3	2,5	58	
55	62,8	25,2	12,0	202	36,1	60,2	3,7	62	
56	61,0	24,7	14,3	192	26,6	69,1	4,3	45	
57	58,7	23,2	18,1	182	30,1	64,1	5,8	48	
58	55,9	22,3	21,8	172	25,0	67,8	7,2	40	
59	52,7	20,7	26,6	156	30,5	60,0	9,5	47	
60	48,8	18,9	32,3	139	38,4	47,2	14,4	84	
61	47,0	18,1	34,9	129	29,9	55,4	14,7	51	
62	46,2	17,6	36,2	124	23,3	61,3	15,4	43	
63	45,8	17,5	36,7	124	20,6	62,2	17,2	37	

Tableau III. (suite)

Essai N°	Solution saturée				Corps de fond humide				Phases solides
	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	moles H ₂ O	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	moles H ₂ O	
e) Ligne à 2 sels K ⁰ + M ^I									
H	—	21,4	78,6	222	—	76,1	23,9	3	} K ⁰ + M ^I
64	13,2	19,7	67,1	210	0,3	72,8	26,9	7	
65	20,8	19,3	59,9	197	0,8	72,4	26,8	4	
66	20,9	19,2	59,9	199	0,9	79,1	20,0	7	
67	38,4	17,6	44,0	154	1,7	69,0	29,3	8	
68	42,9	17,3	39,8	127	2,0	73,2	24,8	3	
f) Ligne à 2 sels M ^I + M ^{II}									
G	—	20,0	80,0	215	—	47,2	52,8	6	} M ^I + M ^{II}
69	6,9	20,2	72,9	209	0,1	48,8	51,1	5	
70	20,4	18,8	60,8	197	0,8	45,3	53,9	10	
71	26,1	18,2	55,7	185	0,9	50,5	48,6	3	
72	33,4	17,9	48,7	170	1,3	48,8	49,9	4	
73	36,1	17,3	46,6	162	1,5	51,4	47,1	10	
74	40,7	17,1	42,2	147	2,0	53,5	44,5	6	
75	43,1	17,0	39,9	134	2,0	47,4	50,6	0	
g) Ligne à 2 sels D ^{1-1.3} + NH ₄ ⁰									
D	48,1	—	51,9	123	60,8	—	39,2	90	} D ^{1-1.3} + NH ₄ ⁰
76	47,9	0,9	51,2	120	58,0	0,7	41,3	85	
h) Ligne à 2 sels D ^{1-1.3} + M ^{II}									
77	46,9	3,4	49,7	122	2,3	4,7	93,0	8	} D ^{1-1.3} + M ^{II}
78	46,9	4,0	49,1	121	50,2	4,5	45,3	79	
79	46,8	4,4	48,8	118	52,4	5,1	42,5	82	
80	46,5	6,4	47,1	118	2,2	9,2	88,6	6	
81	46,5	7,6	45,9	118	53,8	8,8	37,4	84	
82	46,0	10,5	43,5	119	51,7	12,5	35,8	79	
83	45,7	12,6	41,7	119	51,2	15,0	33,8	79	
84	45,6	15,7	38,7	119	47,3	20,2	32,5	72	

Dans la fig. 5 nous avons marqué les points invariants du tableau II et, en traits gras, les lignes à 2 sels telles qu'elles résultent des valeurs du tableau III. Ces lignes délimitent les 7 domaines de saturation des phases solides indiquées ci-dessus.

Les valeurs figurant dans les tableaux II et III ne donnent pas d'indications précises sur la forme des surfaces de saturation dans le diagramme spatial. Pour pouvoir construire des lignes d'égaux cotes d'eau (isohydes), nous avons préparé et analysé de nombreuses solutions saturées d'une seule phase solide. Leurs coordonnées nous ont procuré des points de repère pour l'établissement d'un certain nombre d'isohydes (tableau IV). L'analyse des corps de fond nous a renseigné sur la composition des cristaux mixtes.

Nous avons choisi des groupes de charge de telle façon que les points figuratifs d'un groupe étaient situés dans une coupe verticale du diagramme spatial. La fig. 6 montre les traces de ces coupes dans le triangle de base (essais N° 85 à 106).

Tableau IV. *Système quaternaire Ca⁺⁺-K⁺-NH₄⁺-NO₃⁻-H₂O à 25°*
Solutions saturées d'une seule phase solide

Essai N°	Solution saturée				Corps de fond humide				Phases solides
	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	moles H ₂ O	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	moles H ₂ O	
Coupe I									
85	100,0	—	—	342	100,0	—	—	204	} Ca ⁴
86	100,0	—	—	343	100,0	—	—	207	
87	92,9	3,7	3,4	296	99,4	0,4	0,2	204	
88	88,1	6,0	5,9	268	99,6	0,2	0,2	200	
89	86,3	7,0	6,7	255	99,3	0,3	0,3	202	
90	81,7	9,3	9,0	224	99,0	0,5	0,5	201	
Coupe II									
91	66,5	26,3	7,2	212	66,6	30,9	2,5	99	} D ^{1-1.3}
92	66,4	18,5	15,1	201	66,7	26,1	7,2	99	
93	66,4	11,7	21,9	191	66,7	18,9	14,4	100	
94	66,5	6,1	27,4	184	66,7	10,4	22,9	98	
Coupe III									
I	—	100,0	—	1462	—	100,0	—	5	} K ⁰
95	6,1	75,2	18,7	1140	—	99,3	0,7	6	
96	12,6	50,3	37,1	761	—	98,0	2,0	11	
97	18,6	25,7	55,7	307	0,6	90,7	8,7	4	
Coupe IV									
I	—	100,0	—	1462	—	100,0	—	5	} K ⁰
98	3,3	93,5	3,2	1378	0,1	99,6	0,3	14	
99	8,1	83,8	8,1	1241	—	99,6	0,4	7	
100	17,8	64,4	17,8	1007	—	99,3	0,7	7	
101	28,4	43,2	28,4	651	—	98,1	1,9	11	
102	34,4	31,2	34,4	428	—	95,9	4,1	11	
103	40,5	18,9	40,6	184	—	87,2	12,8	14	
Coupe V									
I	—	100,0	—	1462	—	100,0	—	5	} K ⁰
104	17,4	76,4	6,2	1179	0,2	99,3	0,5	7	
105	35,6	52,5	11,9	848	—	99,3	0,7	11	
106	52,0	30,5	17,5	394	1,6	96,1	2,3	11	
Surface de saturation du D ^{5-1.10}									
107	78,6	1,2	20,2	202	90,5	0,2	9,3	93	} D ^{5-1.10}
108	77,6	1,2	21,2	197	90,4	0,1	9,5	93	
109	76,9	0,7	22,4	201	87,0	0,8	12,2	112	
110	75,8	0,6	23,6	192	90,1	0,3	9,6	90	
Surface de saturation du D ^{1-1.3}									
111	82,2	12,8	5,0	232	67,2	29,1	3,7	102	} D ^{1-1.3}
112	79,8	10,2	10,0	225	67,5	25,2	7,3	105	
113	79,7	10,8	9,5	225	66,9	25,2	7,9	104	
114	76,3	8,4	15,3	211	66,8	18,7	14,5	105	

Tableau IV. (suite)

Essai N°	Solution saturée				Corps de fond humide				Phases solides
	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	moles H ₂ O	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% K ⁺	éq.-% NH ₄ ⁺	moles H ₂ O	
115	76,3	2,0	21,7	197	67,2	4,5	28,3	104	D ^{1.1.3}
116	76,2	18,1	5,7	236	66,6	30,3	3,1	102	
117	74,7	7,2	18,1	205	66,8	15,7	17,5	105	
118	73,1	13,9	13,0	220	66,7	25,2	8,1	104	
119	70,6	26,9	2,5	227	67,0	32,1	0,9	100	
120	70,1	28,9	1,0	227	65,1	34,6	0,3	99	
121	69,8	26,0	4,2	226	66,5	32,0	1,5	98	
122	69,0	24,7	6,3	221	66,4	31,2	2,4	98	
123	63,6	7,2	29,2	183	66,8	11,6	21,6	104	
124	59,6	20,9	19,5	185	66,0	25,6	8,4	102	
125	58,8	19,6	21,6	181	65,7	24,6	9,7	102	
126	58,3	14,5	27,2	173	65,9	19,4	14,7	103	
127	58,1	8,9	33,0	168	65,9	12,4	21,7	104	
128	57,9	3,1	39,0	163	66,5	4,5	29,0	104	
129	54,1	5,6	40,3	148	66,6	7,6	25,8	105	
130	52,4	20,1	27,5	153	65,5	22,4	12,1	100	
131	50,1	18,3	31,6	142	65,4	20,1	14,5	101	
132	49,9	12,4	37,7	137	65,3	14,4	20,3	101	
133	48,3	2,8	48,9	120	66,2	2,7	31,1	98	
134	47,9	3,7	48,4	119	66,1	3,4	30,5	98	
Surface de saturation du K ⁰									
135	39,9	17,7	42,4	154	2,2	82,9	14,9	5	K ⁰
Surface de saturation du M ^I									
136	19,6	19,3	61,1	201	0,7	65,8	33,5	2	M ^I
137	21,0	19,0	60,0	196	0,6	65,4	34,0	1	
138	30,5	18,3	51,2	183	1,2	66,8	32,0	1	
Surface de saturation du M ^{II}									
139	11,6	9,5	78,9	199	0,4	14,1	85,5	7	M ^{II}
140	18,6	8,4	73,0	192	0,5	12,1	87,4	7	
141	21,8	18,8	59,4	191	0,7	35,1	64,2	0	
142	22,7	15,4	61,9	187	0,7	27,9	71,4	0	
143	28,3	11,9	59,8	179	1,0	20,1	78,9	9	
144	35,7	15,5	48,8	161	1,5	29,4	69,1	1	
145	37,2	12,3	50,5	154	1,5	21,4	77,1	4	
146	45,3	3,0	51,7	128	2,8	3,7	93,5	7	
147	45,6	5,4	49,0	128	—	10,7	89,3	6	
148	47,0	2,6	50,4	123	—	3,9	96,1	10	
Surface de saturation du NH ₄ ⁰									
149	46,6	1,9	51,5	123	3,3	0,5	96,2	7	NH ₄ ⁰
150	45,8	1,2	53,0	131	2,9	0,3	96,8	6	

En outre, nous avons fait des essais qui nous ont donné des points figuratifs répartis, entre ces coupes, sur les diverses surfaces de saturation (essais N° 107 à 150).

A l'aide des valeurs consignées dans les tableaux II, III et IV et de celles se rapportant aux systèmes ternaires limites, nous avons construit, dans les diverses sur-

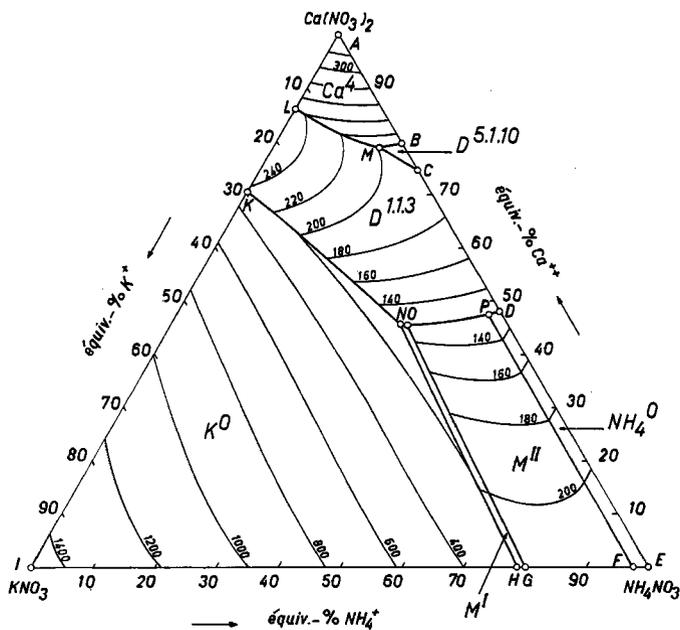


Fig. 5. Système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-NH}_4^+\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 25° .
Points invariants, lignes à 2 sels et isohydes

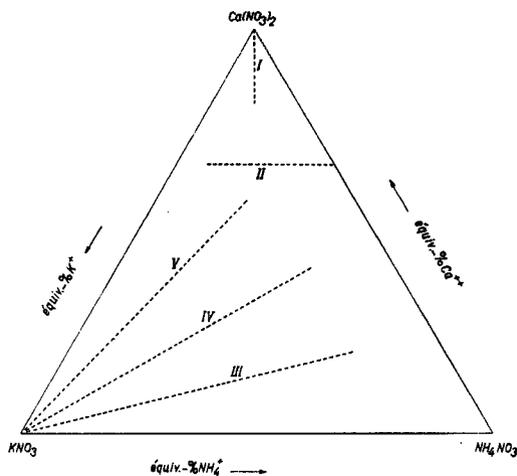


Fig. 6. Système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-NH}_4^+\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 25° . Traces des coupes I à V du diagramme spatial dans le triangle de base (voir tableau IV)

faces de saturation, une série d'isohydes. Dans la fig. 5, elles sont dessinées en traits fins.

Dans leur projection sur le triangle de base, les domaines de saturation des diverses phases solides occupent les étendues suivantes:

Ca^4	3,3%	(isohydes 220, 240... 320)
$\text{D}^{5.1.10}$	0,2%	
$\text{D}^{1.1.3}$	16,4%	(isohydes 140, 160... 240)
K^0	61,9%	(isohydes 200, 400... 1400)
M^I	0,8%	
M^{II}	15,4%	(isohydes 140, 160... 200)
NH_4^0	2,0%	(isohydes 140, 160... 200).

Commentaires

a) *Surface du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$.* La surface de saturation du nitrate de calcium tétrahydraté est délimitée par les points A, B, M et L. Dans le diagramme spatial, le point culminant (343 moles H_2O) se trouve au-dessus du point figuratif du Ca^4 solide (point A). La surface descend de ce point avec une pente régulière pour atteindre la cote la plus basse au point à 3 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3}$ (point M, cote 203). Les isohydes sont presque des droites parallèles au côté $\text{KNO}_3\text{--NH}_4\text{NO}_3$ du triangle. L'addition de KNO_3 ou de NH_4NO_3 ou d'un mélange de ces deux sels produit donc sensiblement le même effet sur la solubilité du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

b) *Surface du sel double $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$.* La surface de saturation du sel $\text{D}^{5.1.10}$ se présente sous forme d'un petit triangle incliné en direction du point figuratif du NH_4NO_3 . Dans la projection (fig. 5), ce domaine n'occupe que 0,2% de la surface totale du triangle de base.

Nous avons constaté que le sel double $\text{D}^{5.1.10}$ qui, dans notre système quaternaire, se forme à 25° comme phase solide, ne renferme que très peu de K^+ ; il s'agit donc du sel $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ presque pur.

Le sel double potassique $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ est connu. Pour l'obtenir dans une solution ne contenant que $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et KNO_3 , il faut opérer à une température supérieure à 25°. D'après les expériences de BOCHERENS⁹⁾, il existe dans le système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{--K}^+\text{--NO}_3^-\text{--H}_2\text{O}$, à la température de +33°, un point invariant:

$[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}] + [5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 10\text{H}_2\text{O}] + [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}] + \text{Solution saturée de ces 3 phases solides.}$

On constate que le sel double $\text{D}^{5.1.10}$ potassique est plus soluble que le sel double $\text{D}^{5.1.10}$ ammonique.

c) *Surface du sel double $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$.* Les diagrammes de solubilité des systèmes ternaires limites $\text{Ca}^{++}\text{--NH}_4^+\text{--NO}_3^-\text{--H}_2\text{O}^{(1)}$ et $\text{Ca}^{++}\text{--K}^+\text{--NO}_3^-\text{--H}_2\text{O}^{(3)}$ ⁹⁾ montrent que le sel ammonique $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ possède une solubilité congruente, mais que la saturation en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ est incongruente. Pour obtenir, à 25°, le sel potassique pur, il faut opérer avec des solutions qui renferment le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en excès par rapport au KNO_3 (éq.-% $\text{Ca}^{++} > 70,5$).

Les deux sels purs $\text{D}^{1.1.3}$ potassique et $\text{D}^{1.1.3}$ ammonique sont isomorphes. Puisque la surface de saturation du sel $\text{D}^{1.1.3}$ s'étend, sans lacune, du système limite $\text{Ca}^{++}\text{--K}^+\text{--NO}_3^-\text{--H}_2\text{O}$ au système limite $\text{Ca}^{++}\text{--NH}_4^+\text{--NO}_3^-\text{--H}_2\text{O}$, on conclut qu'il existe une série ininterrompue de cristaux mixtes du type $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$, allant d'une extrémité à l'autre.

Nous avons étudié l'incorporation des ions K^+ et NH_4^+ dans le réseau du $\text{D}^{1.1.3}$ en fonction du rapport $\text{K}^+:\text{NH}_4^+$ des solutions saturées de ce sel (voir p. 802). La position des isohydes montre que le sel potassique est moins soluble que le sel ammonique.

d) *Surface du KNO_3 .* Le domaine de saturation des cristaux mixtes du type K^0 est très étendu (61,9% du triangle). Il est délimité par les points I, K, N et H. Le KNO_3 est en effet le sel le moins soluble du système étudié.

Les isohydes tracées dans la surface du K^0 permettent de tirer les conclusions suivantes:

⁹⁾ R. FLATT & P. BOCHERENS, Helv. 45, 187 (1962).

1. Les isohydrés ne sont que très faiblement courbés et elles sont presque parallèles au côté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3$ du diagramme. Il s'ensuit que l'addition du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et du NH_4NO_3 provoque le même effet sur la solubilité du KNO_3 .

2. Les distances entre les isohydrés diminuent lorsque la teneur en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et NH_4NO_3 augmente. On en conclut que l'inclinaison de la surface du K^0 s'accroît en direction des points figuratifs de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de NH_4NO_3 . L'effet produit par le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est plus fort que celui produit par le NH_4NO_3 .

e) *Surface des cristaux mixtes MI* . La surface de saturation des cristaux mixtes du type MI (H-G-O-N) n'est qu'une bande étroite (0,8% du triangle). Avec l'augmentation de la teneur en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ce domaine s'éloigne de la droite passant par les points A et G.

Au voisinage des points N et O, le rapport $[\text{NH}_4^+]/[\text{K}^++\text{NH}_4^+]$ est env. 0,7, tandis qu'il est env. 0,8 dans le système limite $\text{K}^+-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ (région G-H).

f) *Surface des cristaux mixtes MII* . Les cristaux mixtes du type MII occupent une région assez étendue (15,4% du triangle). Ses limites sont les points F, G, O et P.

Les solutions saturées simultanément de MII et de $\text{D}^{1-1.3}$ renferment env. 50 éq.-% Ca^{++} et 50 éq.-% $[\text{NH}_4^++\text{K}^+]$. La surface est légèrement inclinée en direction du point figuratif du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

g) *Surface du NH_4NO_3* . Le nitrate d'ammonium ne peut incorporer que très peu de K^+ . Lorsque la teneur relative en K^+ de la solution dépasse 2,5 éq.-%, les cristaux du type NH_4^0 deviennent métastables et se transforment en cristaux mixtes du type MII . Dans le diagramme de la fig. 5, la surface du NH_4^0 est une bande étroite (D-E-F-P) qui longe le côté $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ du triangle.

Composition des cristaux mixtes

1. *Les cristaux mixtes du $\text{D}^{1-1.3}$* . L'étude de la coupe II a donné des corps de fond constitués par des cristaux mixtes du type $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. La fig. 7 montre le diagramme de solubilité (a) du système pseudoternaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ et le diagramme de partage (b).

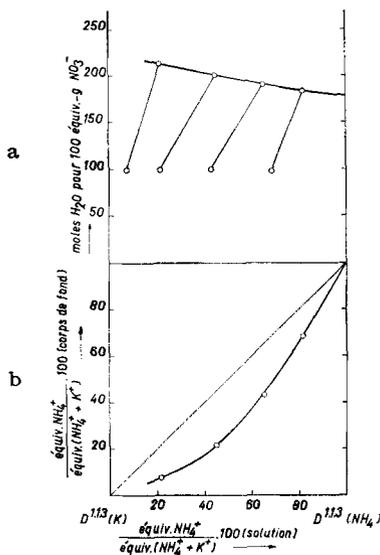


Fig. 7. Système $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 25°. Diagrammes de solubilité (a) et de partage (b)

La courbe de solubilité s'étend de 15,9 à 100 éq.-% de sel ammonique. Lorsque la teneur relative en sel d'ammonium est inférieure à 15,9 éq.-%, il y a, dans la coupe II, formation de KNO_3 comme phase solide.

On constate, dans la fig. 7b, que le rapport $[\text{NH}_4^+]/[\text{K}^+ + \text{NH}_4^+]$ est plus petit dans les cristaux mixtes que dans la phase liquide. Cette particularité est due au fait que le sel double $\text{D}^{1.1.3}$ potassique pur est moins soluble que le $\text{D}^{1.1.3}$ ammonique pur.

La solubilité du $\text{D}^{1.1.3}$ potassique étant incongruente, on trouvera la solubilité de ce sel par extrapolation de la courbe de saturation de la fig. 7a, ou encore par extrapolation de la courbe de saturation du $\text{D}^{1.1.3}$ dans le système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{K}^+-\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}^{(9)}$. Les deux procédés donnent une cote d'eau de 227, tandis que la cote d'eau du $\text{D}^{1.1.3}$ ammonique n'est que 180.

Outre les résultats correspondant à la coupe II, nous disposons d'autres valeurs se rapportant à la composition des cristaux mixtes du type $\text{D}^{1.1.3}$ (essais N° 111 à 134). Elles ont été obtenues avec des solutions mixtes dont le point figuratif se trouve en dehors de la coupe II et qui renferment le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en excès ou en défaut par rapport aux nitrates de K^+ et de NH_4^+ .

Ces essais montrent que l'incorporation des ions K^+ et NH_4^+ dans les cristaux mixtes est indépendante de la teneur en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de la solution et ne dépend que du rapport des deux ions K^+ et NH_4^+ de cette dernière. Le diagramme de partage de la fig. 7b est donc valable pour toute l'étendue de la surface de saturation du $\text{D}^{1.1.3}$ du système quaternaire (surface C-D-P-O-N-K-L).

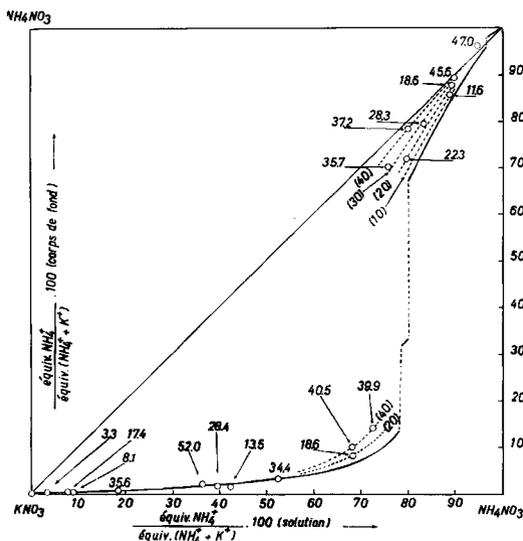


Fig. 8. Système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{K}^+-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ à 25° . Diagramme de partage pour les solutions saturées de K^0 et les solutions saturées de MII

2. Les cristaux mixtes du $\text{D}^{5.1.10}$. Les résultats dont nous disposons ne permettent pas d'aboutir à une conclusion précise en ce qui concerne l'incorporation du K^+ dans le réseau du $\text{D}^{5.1.10}$. Nos solutions saturées en $\text{D}^{5.1.10}$ ne contiennent que très peu de K^+ à côté de beaucoup de NH_4^+ . La comparaison de la teneur relative en K^+ des

corps de fond et des solutions (essais N° 107 à 110) permet toutefois de conclure à un appauvrissement du K^+ dans les cristaux par rapport à la solution.

3. *Les cristaux mixtes du K^0* . Il était intéressant d'étudier l'influence du $Ca(NO_3)_2$ sur l'incorporation du NH_4^+ dans le réseau du KNO_3 .

Nous avons calculé le rapport $[NH_4^+]/[K^+ + NH_4^+]$ pour les solutions saturées des cristaux du type K^0 , ainsi que pour les corps de fond correspondants (essais N° 95 à 106). Les valeurs sont reportées dans la fig. 8, qui montre, en trait plein, le diagramme de partage du système limite $K^+-NH_4^+-NO_3^- - H_2O$ (même courbe que dans la fig. 2).

Chaque point de la fig. 8 est doté d'une cote qui indique la teneur relative en Ca^{++} de la solution étudiée. Cette cote est définie par l'expression

$$\text{cote de calcium} = \frac{\text{éq.} - g \text{ Ca}^{++}}{\text{éq.} - g (\text{Ca}^{++} + K^+ + NH_4^+)} \cdot 100$$

Dans le domaine des solutions pauvres en NH_4^+ et riches en K^+ (côté gauche du diagramme), les points figuratifs se placent exactement sur la courbe de référence du système limite, même pour des cotes de calcium très élevées. Dans cette région, la quantité relative de $Ca(NO_3)_2$ est sans influence sur l'incorporation du NH_4^+ dans les cristaux du K^0 .

Par contre, dans le domaine des solutions contenant beaucoup de NH_4^+ , on constate que l'augmentation de la teneur en Ca^{++} facilite l'incorporation du NH_4^+ dans le réseau du K^0 . En effet, on voit ici que tous les points figuratifs sont situés au-dessus de la courbe.

Il est possible de construire, à l'aide de nos expériences, des courbes de même cote de calcium dans le diagramme de partage de la fig. 8. Nous avons tracé, dans cette figure, les courbes de partage pour les cas où les solutions du système quaternaire renferment 20 et 40 éq.-% Ca^{++} .

4. *Les cristaux mixtes du M^{II}* . Une étude semblable a été effectuée dans le domaine de formation des cristaux mixtes du type M^{II} .

Nous avons marqué, dans la fig. 8, les points figuratifs des divers corps de fond du système quaternaire en choisissant, comme précédemment, la teneur relative en NH_4^+ du corps de fond comme ordonnée et la teneur relative en NH_4^+ de la solution comme abscisse. A chaque point appartient une cote qui indique la teneur relative en Ca^{++} .

On remarque que tous les points figuratifs sont situés au-dessus de la courbe de référence du M^{II} valable pour une cote de calcium de 0. On en conclut que l'augmentation de la teneur en Ca^{++} entraîne une diminution de la teneur en K^+ et une augmentation de la teneur en NH_4^+ de la phase solide.

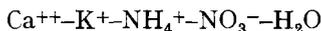
Nous avons construit des courbes d'égales cotes de calcium pour une teneur relative de 10, 20, 30 et 40 éq.-% Ca^{++} .

RÉSUMÉ

1) L'étude du système ternaire $K^+-NH_4^+-NO_3^- - H_2O$ à 25° a conduit à un diagramme de solubilité composé de 4 courbes représentant les solutions saturées des phases solides suivantes:
cristaux mixtes du type KNO_3 (symbole K^0), contenant de 0 à 13,3 éq.-% NH_4^+ ,

cristaux mixtes d'une première phase intermédiaire (M^I), contenant de 31,8 à 33,2 éq.-% NH_4^+ ,
 cristaux mixtes d'une deuxième phase intermédiaire (M^{II}), contenant de 67,6 à 96,6 éq.-% NH_4^+ ,
 cristaux mixtes du type NH_4NO_3 (symbole NH_4^0), contenant de 98,4 à 100 éq.-% NH_4 .

2) Nous communiquons les résultats de 150 essais de solubilité exécutés, à 25°, dans le système quaternaire



et dans ses systèmes ternaires limites.

A 25° les 7 phases solides suivantes peuvent apparaître dans ce système quaternaire:

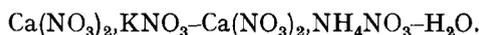
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	symbole Ca^4
$5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	symbole $\text{D}^{5 \cdot 1 \cdot 10}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	symbole $\text{D}^{1 \cdot 1 \cdot 3}$
KNO_3 (cristaux mixtes contenant NH_4^+)	symbole K^0
$(\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3$ (1 ^{re} phase intermédiaire)	symbole M^I
$(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$ (2 ^e phase intermédiaire)	symbole M^{II}
NH_4NO_3 (cristaux mixtes contenant K^+)	symbole NH_4^0

3) Nous avons construit le diagramme de solubilité du système quaternaire. Il est composé de 7 surfaces de saturation, délimitées par 10 lignes à 2 sels.

On rencontre, dans l'isotherme de 25°, 15 points invariants, dont 11 appartiennent aux trois systèmes ternaires limites et 4 sont situés à l'intérieur du diagramme.

Dans les diverses surfaces de saturation, nous avons construit des lignes d'égales cotes d'eau (isohydes).

4) L'étude de la composition des phases solides a montré que le sel double $\text{D}^{1 \cdot 1 \cdot 3}$ forme une série ininterrompue de cristaux mixtes, allant du sel potassique pur $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ au sel ammoniac pur $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Le diagramme de partage est établi pour une coupe correspondant au système pseudoternaire



5. Il est constaté que l'incorporation du NH_4^+ dans le réseau du KNO_3 (cristaux mixtes du type K^0) n'est pratiquement pas influencée par la présence de nitrate de calcium au cas où la solution ne renferme que peu de NH_4^+ par rapport au K^+ . Par contre, dans les solutions contenant NH_4^+ en proportion relativement élevée, le cation Ca^{++} facilite l'incorporation du NH_4^+ dans le réseau du nitrate de potassium.

D'autre part, nous avons observé que le Ca^{++} provoque également une augmentation de la teneur en NH_4^+ des cristaux mixtes du type M^{II} .

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