

207. Sur l'hydratation des cations alcalins et alcalino-terreux

par R. Flatt et F. Benguerel

(28 VI 62)

L'équilibre liquide-vapeur de mélanges d'acide nitrique et d'eau est modifié par dissolution de nitrates alcalins ou alcalino-terreux dans de tels mélanges. Dans le mémoire précédent¹⁾, il a été montré que le KNO_3 provoque une diminution de la teneur en HNO_3 de la vapeur, le NaNO_3 une augmentation de celle-ci. Cette différence est attribuée au fait que le cation Na^+ est plus fortement hydraté que le cation K^+ .

Dans une étude concernant la solubilité des perchlorates alcalins dans des mélanges d'eau et d'alcool, FLATT & JORDAN²⁾ ont établi pour le cation K^+ dans ces solutions un rayon ionique identique à celui du potassium dans les sels cristallisés tels que KCl , KBr , etc. Ils en ont conclu que le cation K^+ n'est pas hydraté en solution.

Pour les calculs qui suivent, nous admettrons donc que le cation potassium, en solution dans des mélanges de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, n'est pas hydraté, mais que le cation sodium est un composé d'une particule Na^+ avec un nombre déterminé de molécules d'eau, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$. Nous déterminons le nombre n à partir des données expérimentales dont nous disposons (voir tableau I du mémoire précédent, *Helv.* 45, 1773 (1962)), en procédant de la manière illustrée par l'exemple suivant.

Lorsqu'on dissout 0,5 mole KNO_3 dans 1000 g HNO_3 à 50%, on obtient une solution dans laquelle les constituants HNO_3 et H_2O appartiennent entièrement au solvant, tandis que le corps dissous est constitué, dans ce cas, par des anions NO_3^- et des cations K^+ (non hydratés).

Par contre, la dissolution de 0,5 mole NaNO_3 dans 1000 g HNO_3 à 50% provoque une modification de la composition du solvant, car une partie de l'eau du solvant sera cédée au corps dissous et fixée par les cations Na^+ pour former des particules $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$. A cause de cette perte d'eau du solvant, le «solvant effectif» sera un mélange d'acide nitrique et d'eau à plus de 50% HNO_3 . D'autre part, la «concentration effective» du NaNO_3 ne sera plus égale à sa «concentration apparente» (nombre d'équiv.-g NaNO_3 par 1000 g de solvant employé), «concentration effective» signifiant le nombre d'équiv.-g de sel hydraté par 1000 g de solvant effectif.

Il existe les relations suivantes entre ces grandeurs. Soit

i = nombre d'équiv.-g de sel dissous dans 1000 g de solvant = «concentration apparente»

k = % HNO_3 du solvant employé

n = nombre de moles H_2O fixées comme eau d'hydratation par 1 équiv.-g de sel dissous

¹⁾ R. FLATT & F. BENGUEREL, *Helv.* 45, 1772 (1962).

²⁾ R. FLATT & A. JORDAN, *Helv.* 76, 37 (1933).

i' = nombre d'équiv.-g de sel hydraté dissous par 1000 g de solvant effectif = «concentration effective»

k' = % HNO_3 du solvant effectif.

Puisque i éq.-g de sel enlèvent aux 1000 g de solvant $n \cdot i$ moles H_2O , soit $n \cdot i \cdot 18$ g H_2O , la quantité de solvant effectif sera $1000 - n \cdot i \cdot 18$ g, et sa teneur en HNO_3 sera

$$k' = \frac{k \cdot 1000}{1000 - n \cdot i \cdot 18} \% \text{HNO}_3$$

Les i éq.-g de sel hydraté se trouvent dans $1000 - n \cdot i \cdot 18$ g de solvant effectif. La concentration effective du sel sera donc:

$$i' = \frac{i \cdot 1000}{1000 - n \cdot i \cdot 18}$$

Il y a lieu d'admettre que, dans les dissolutions de leurs nitrates, les cations K^+ et $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ agissent de la même façon sur l'équilibre liquide-vapeur de leurs solutions, à condition que les solvants effectifs et les concentrations effectives des ions soient les mêmes.

Si tel est le cas, nous pouvons déterminer le degré d'hydratation (valeur de n) du cation sodium dissous dans des mélanges de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Nous avons trouvé (tableau I, Helv. 45, 1773 (1962)) qu'une solution de 0,5 éq.-g NaNO_3 dans 1000 g HNO_3 à 50,34% émet, à 25°, une vapeur à 11,94% HNO_3 . D'autre part, la fig. 1 (Helv. 45, 1775 (1962)) donne la composition de la vapeur qui est en équilibre avec des solutions à 0,5 éq.-g KNO_3 dans des solvants contenant de 50 à 60% HNO_3 . On constate, à l'aide de cette figure, qu'il faut dissoudre 0,5 éq.-g KNO_3 dans 1000 g d'acide nitrique à 51,1% HNO_3 pour obtenir la même composition de vapeur (soit 11,94% HNO_3) que celle de la solution de NaNO_3 ci-dessus.

Etant donné que le cation K^+ n'est pas hydraté en solution, la composition apparente du solvant est, pour KNO_3 , égale à la composition effective du solvant, donc 51,1% HNO_3 . Puisque nous admettons que le cation K^+ peut être remplacé par le cation $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ sans influencer la composition de la vapeur, nous en concluons que le solvant effectif, lors de la dissolution de 0,5 éq.-g NaNO_3 dans 1000 g HNO_3 à 50,34%, est en réalité de l'acide nitrique à 51,1%.

Les 1000 g de solvant employés contenaient

$$503,4 \text{ g HNO}_3 \text{ et } 496,6 \text{ g H}_2\text{O}$$

Les 503,4 g HNO_3 représentent maintenant 51,1% du solvant effectif. La quantité de ce dernier est donc

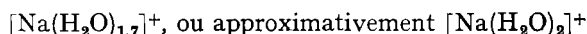
$$\frac{503,4 \cdot 100}{51,1} = 985,1 \text{ g solvant.}$$

On en conclut que la quantité d'eau qui a été enlevée au solvant pour être fixée sur les cations Na^+ sous forme d'eau d'hydratation est:

$$1000 - 985,1 = 14,9 \text{ g H}_2\text{O},$$

soit $14,9/18 = 0,83$ mole H_2O pour 0,5 mole NaNO_3 dissous.

Il a donc 1,7 mole H_2O d'hydratation par ion-gramme Na^+ , et la formule du cation sodium devient, dans ce cas,



Remarque. Si nous admettons que le cation Na^+ est hydraté par 2 molécules d'eau, la concentration effective du NaNO_3 dans la solution ci-dessus sera :

$$i' = \frac{i \cdot 1000}{1000 - i \cdot 2 \cdot 18} = \frac{0,5 \cdot 1000}{1000 - 18} = \frac{0,5 \cdot 1000}{982} = 0,509$$

On devrait donc comparer cette solution avec une solution de KNO_3 contenant 0,509 éq.-g par 1000 g de solvant, au lieu de 0,500 éq.-g comme, en simplifiant, nous l'avons fait ci-dessus.

Cette simplification est pratiquement sans importance sur le résultat du calcul de l'hydratation du sodium. La composition du solvant pour le KNO_3 ne peut de toute façon pas être établie avec une précision dépassant 0,1% HNO_3 .

Toutefois, pour les cations très fortement hydratés, on pourrait tenir compte de la différence entre la concentration apparente et la concentration effective du cation dissous.

On trouve par le calcul simplifié appliqué au magnésium que 1 éq.-g Mg^{++} s'hydrate avec 5,38 moles H_2O (dans HNO_3 à 50,4%). Dans la solution contenant 1,0 éq.-g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ par 1000 g de solvant à 50,4% HNO_3 , la concentration effective du magnésium sera

$$i' = \frac{i \cdot 1000}{1000 - i \cdot 5,38 \cdot 18} = \frac{1,0 \cdot 1000}{1000 - 96,8} = 1,11$$

Il faudrait donc comparer cette solution avec une solution de KNO_3 à 1,11 éq.-g par 1000 g de solvant. Nous avons établi expérimentalement les diagrammes de partage pour les concentrations de 0,5 et 1,0 éq.-g KNO_3 (Helv. 45, 1782 et 1784 (1962)). Il est facile de construire la courbe correspondante pour des solutions à 1,11 éq.-g KNO_3 . Pour ce cas, on trouve qu'il faut dissoudre 1,11 éq.-g KNO_3 dans 1000 g HNO_3 à 55,96% (au lieu de 55,8% HNO_3 dans le calcul simplifié) pour obtenir la même vapeur que celle produite par 1,0 éq.-g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ dans 1000 g de solvant à 50,4%. La quantité de solvant effectif sera donc $50,40 \cdot 1000/55,96 = 900,4$ g, ce qui conduit à

$$\frac{1000 - 900,4}{18} = \frac{99,6}{18} = 5,53 \text{ moles } \text{H}_2\text{O} \text{ d'hydratation pour 1 éq.-g } \text{Mg}^{++}$$

Même dans ce cas extrême, cette valeur de 5,53 ne diffère que peu du résultat du calcul simplifié (5,38 H_2O). C'est la raison pour laquelle nous nous sommes contentés du calcul simplifié dans tous les cas qui nous intéressaient.

Le calcul de l'hydratation du sodium dans les solvants à 55,18% et 59,94% HNO_3 nous a donné des valeurs de n égales à 2,8 et 2,6. Nous avons ensuite établi, toujours par le calcul simplifié, l'hydratation des cations Li^+ , Ca^{++} et Mg^{++} en utilisant les valeurs du tableau I de notre publication précédente. Les résultats de toutes ces déterminations sont consignés dans le tableau I.

Les résultats du tableau I nous conduisent aux conclusions suivantes quant à l'hydratation des cations alcalins et alcalino-terreux dans des mélanges de HNO_3 + H_2O contenant de 50 à 60% HNO_3 :

	nombre de H_2O par cation	formule
cation potassium	0	K^+
cation sodium	env. 2	$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
cation lithium	4 ou 5	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ou $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$
cation calcium	env. 8	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{++}$
cation magnésium	11 ou 12	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{++}$ ou $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{++}$

Le diagramme de partage effectif. D'après les résultats du tableau I, il y a lieu d'admettre que le cation sodium est hydraté par 2 molécules d'eau.

Lors de la dissolution de 0,5 mole NaNO_3 dans 1000 g HNO_3 à 50,34%, 1 mole H_2O est soustraite au solvant et fixée au cation sodium avec formation de la particule $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. On doit considérer cette solution comme une dissolution de 0,5 mole

Tableau I. *Hydratation des cations alcalins et alcalino-terreux dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau*

solution		compo- sition de la vapeur (% HNO ₃)	solution correspon- dante de KNO ₃ donnant une vapeur de même composition		hydra- tation par éq.-g cation (n)
éq.-g nitrate dissous dans 1000 g de solvant	compo- sition du solvant (% HNO ₃)		éq.-g KNO ₃ par 1000 g de solvant	solvant (% HNO ₃)	
0,5 NaNO ₃	50,34	11,94	0,5	51,1	1,7 H ₂ O
0,5 NaNO ₃	55,18	25,36	0,5	56,6	2,8 H ₂ O
0,5 NaNO ₃	59,94	39,59	0,5	61,4	2,6 H ₂ O
0,5 LiNO ₃	50,34	15,55	0,5	52,6	4,8 H ₂ O
0,5 LiNO ₃	55,18	28,04	0,5	57,6	4,7 H ₂ O
0,5 LiNO ₃	59,94	41,84	0,5	62,1	3,9 H ₂ O
1,0 LiNO ₃	50,34	19,48	1,0	55,0	4,7 H ₂ O
1,0 LiNO ₃	55,18	33,26	1,0	60,7	5,0 H ₂ O
1,0 LiNO ₃	59,94	48,38	1,0	64,9	4,0 H ₂ O
0,5 Ca(NO ₃) ₂	50,34	14,2	0,5	52,1	3,8 H ₂ O
0,5 Ca(NO ₃) ₂	55,18	25,5	0,5	57,0	3,5 H ₂ O
0,5 Ca(NO ₃) ₂	59,94	43,29	0,5	62,4	4,4 H ₂ O
1,0 Ca(NO ₃) ₂	50,34	16,79	1,0	53,8	3,6 H ₂ O
1,0 Ca(NO ₃) ₂	55,18	29,8	1,0	59,4	4,0 H ₂ O
1,0 Ca(NO ₃) ₂	59,94	47,26	1,0	64,6	4,0 H ₂ O
1,0 Mg(NO ₃) ₂	50,40	21,29	1,0	55,8	5,4 H ₂ O
1,0 Mg(NO ₃) ₂	55,18	35,9	1,0	61,5	5,7 H ₂ O
1,0 Mg(NO ₃) ₂	60,08	55,85	1,0	66,5	5,4 H ₂ O

[Na(H₂O)₂]NO₃ dans 1000 - 18 = 982 g de solvant («solvant effectif») formé de 503,4 g HNO₃ et 478,6 g H₂O.

Par conséquent, la composition du solvant effectif est

$$503,4 \cdot 100 / 982 = 51,3\% \text{ HNO}_3$$

et la concentration effective i' du nitrate de sodium (hydraté) :

$$i' = 0,5 \cdot 1000 / 982 = 0,509$$

Pour les trois solutions de NaNO₃ dont nous avons établi la composition de la vapeur émise à 25°, nous avons calculé, comme ci-dessus, la concentration effective du nitrate de sodium et la composition effective du solvant, en admettant que chaque cation sodium fixe 2 molécules d'eau.

Selon le tableau I, le cation lithium s'hydrate avec 4 ou 5 molécules d'eau. Nous avons calculé, pour les deux formules possibles [Li(H₂O)₄]⁺ et [Li(H₂O)]⁺, la concentration effective du nitrate de lithium et la composition effective du solvant pour les solutions obtenues par dissolution de 0,5 mole LiNO₃ dans 1000 g HNO₃ respectivement à 50,34%, 55,18% et 59,94%.

Finalement, nous avons établi les valeurs correspondantes pour les dissolutions de 0,5 éq.-g Ca(NO₃)₂ dans 1000 g de solvant aux mêmes concentrations. Il est admis que chaque ion calcium s'hydrate avec 8 molécules d'eau, ce qui correspond à 4 moles H₂O pour 1 éq.-g Ca(NO₃)₂.

Puisque le cation K⁺ n'est pas hydraté, la composition apparente des solutions de KNO₃ s'identifie avec la composition effective.

Dans le tableau II sont réunies toutes les valeurs se rapportant à des solutions dont la concentration apparente du corps dissous est 0,5 éq.-g.

Tableau II. Etablissement du diagramme de partage pour des solutions contenant 0,5 éq.-g de nitrate hydraté par 1000 g de solvant effectif

I composition apparente		III formule du cation	IV V composition effective		VI compo- sition de la vapeur à 25°	VII compo- sition de la vapeur pour 0,5 éq.-g de sel
éq.-g de sel pour 1000 g de solvant employé	% HNO ₃ du solvant employé		éq.-g de sel hydraté pour 1000 g de solvant effectif	% HNO ₃ du solvant effectif		
0,5 KNO ₃	50,34	[K] ⁺	0,500 KNO ₃	50,34%	10,2%	10,2%
0,5 KNO ₃	55,18	[K] ⁺	0,500 KNO ₃	55,18%	21,8%	21,8%
0,5 KNO ₃	59,94	[K] ⁺	0,500 KNO ₃	59,94%	34,7%	34,7%
0,5 NaNO ₃	50,34	[Na(H ₂ O) ₂] ⁺	0,509 NaNO ₃	51,3%	11,94%	12,0%
0,5 NaNO ₃	55,18	[Na(H ₂ O) ₂] ⁺	0,509 NaNO ₃	56,2%	25,36%	25,4%
0,5 NaNO ₃	59,94	[Na(H ₂ O) ₂] ⁺	0,509 NaNO ₃	61,0%	39,59%	39,4%
0,5 LiNO ₃	50,34	[Li(H ₂ O) ₄] ⁺	0,519 LiNO ₃	52,2%	15,55%	15,6%
0,5 LiNO ₃	55,18	[Li(H ₂ O) ₄] ⁺	0,519 LiNO ₃	57,2%	28,04%	28,1%
0,5 LiNO ₃	59,94	[Li(H ₂ O) ₄] ⁺	0,519 LiNO ₃	62,2%	41,84%	42,0%
0,5 LiNO ₃	50,34	[Li(H ₂ O) ₅] ⁺	0,524 LiNO ₃	52,7%	15,55%	15,6%
0,5 LiNO ₃	55,18	[Li(H ₂ O) ₅] ⁺	0,524 LiNO ₃	57,8%	28,04%	28,2%
0,5 LiNO ₃	59,94	[Li(H ₂ O) ₅] ⁺	0,524 LiNO ₃	62,8%	41,84%	42,2%
0,5 Ca(NO ₃) ₂	50,34	[Ca(H ₂ O) ₈] ⁺⁺	0,519 Ca(NO ₃) ₂	52,2%	14,2%	14,3%
0,5 Ca(NO ₃) ₂	55,18	[Ca(H ₂ O) ₈] ⁺⁺	0,519 Ca(NO ₃) ₂	57,2%	25,5%	25,7%
0,5 Ca(NO ₃) ₂	59,94	[Ca(H ₂ O) ₈] ⁺⁺	0,519 Ca(NO ₃) ₂	62,2%	43,29%	43,4%

Dans la colonne IV on trouve la concentration effective des sels hydratés, dans la colonne V la composition effective du solvant (c'est-à-dire le % HNO₃ du solvant ayant abandonné une certaine quantité d'eau pour l'hydratation des cations dissous). La colonne VI donne la composition de la vapeur (en % HNO₃) telle que nous l'avons établie expérimentalement (voir tableau I, Helv. 45, 1773 (1962)).

Avec les valeurs des colonnes V et VI on pourrait construire des diagrammes de partage (% HNO₃ de la vapeur en fonction du % HNO₃ du solvant effectif) pour les diverses solutions de nitrates, mais ces courbes ne seraient pas directement comparables parce qu'elles se rapporteraient à des solutions de concentrations différentes (de 0,5 éq.-g pour le KNO₃ à 0,524 éq.-g pour le LiNO₃).

Nous calculons donc la composition de la vapeur pour le cas où la concentration effective du nitrate en question est réduite à 0,5 éq.-g par 1000 g de solvant effectif.

Ce calcul se fait par interpolation entre la composition de la vapeur pour la solution de concentration donnée et celle du même solvant effectif ne contenant pas de nitrate dissous.

L'exemple suivant (dissolution de 0,5 éq.-g NaNO₃ dans 1000 g HNO₃ à 50,34%) illustre ce procédé d'interpolation.

D'après le diagramme de partage du système binaire HNO₃–H₂O (voir³⁾), l'acide nitrique à 51,3 % HNO₃ émet une vapeur à 13,6% HNO₃. L'introduction

³⁾ R. FLATT & F. BENGUEREL, Helv. 45, 1765 (1962).

de 0,509 éq.-g $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ dans 1000 g de ce solvant abaisse la teneur de la vapeur en HNO_3 à la valeur de 11,94% HNO_3 (valeur de la colonne VI du tableau II). L'abaissement est donc

$$\Delta_{(0,509)} = 13,6 - 11,94 = 1,66$$

pour 0,509 éq.-g $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ dissous.

Si l'on n'introduisait que 0,500 éq.-g $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$, l'abaissement $\Delta_{(0,500)}$ serait un peu plus faible. Puisque la valeur de Δ varie, en première approximation, linéairement avec la concentration, on aura :

$$\Delta_{(0,500)}/\Delta_{(0,509)} = 0,500/0,509$$

d'où

$$\Delta_{(0,500)} = 1,66 \cdot 0,500/0,509 = 1,63$$

La solution contenant 0,500 éq.-g $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ dans 1000 g HNO_3 à 51,3% émettra par conséquent une vapeur à

$$13,6 - 1,63 = 11,97\% \text{HNO}_3$$

Cette valeur, arrondie à 12,0%, est portée dans la colonne VII du tableau II. Les autres valeurs de cette colonne ont été calculées d'une manière semblable.

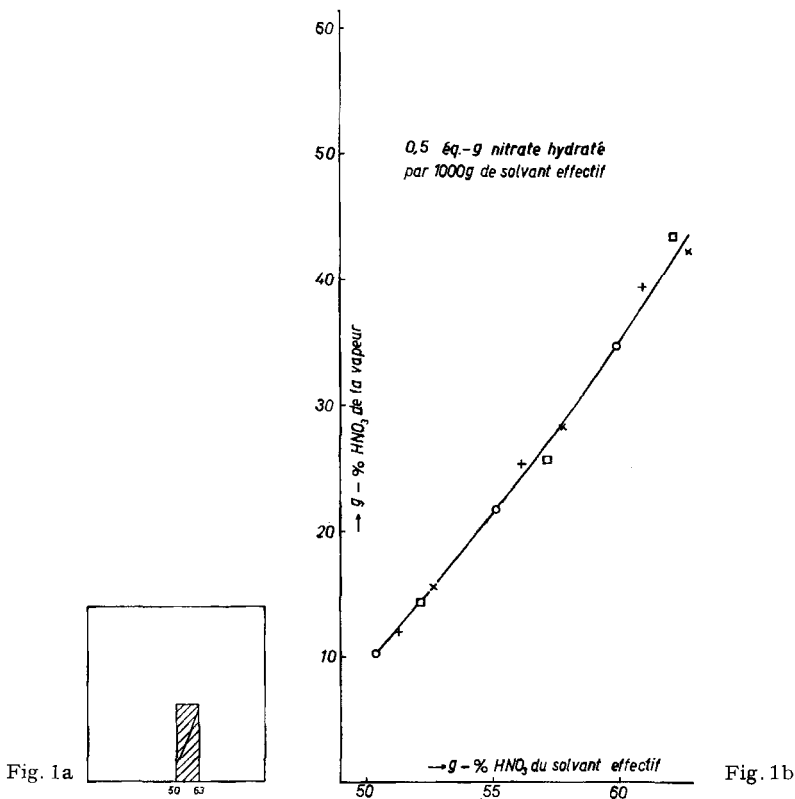


Fig. 1. Diagramme de partage effectif. Solutions contenant 0,5 éq.-g de nitrate hydraté par 1000 g de solvant effectif

(valeurs des colonnes V et VII du tableau II)

La figure 1 représente le diagramme de partage construit pour des solutions contenant 0,5 éq.-g de sel hydraté par 1000 g de solvant effectif (abscisse: valeurs de la colonne V du tableau II; ordonnée: valeurs de la colonne VII). Afin de pouvoir choisir une échelle aussi grande que possible, nous n'avons représenté, dans la fig. 1b, que la région qui nous intéresse (abscisse de 50% à 63% HNO₃), ordonnée de 0 à 63% HNO₃ (partie hachurée de la fig. 1a). (Dans la fig. 1b, l'axe des abscisses de 0 à 100% HNO₃ serait de 33 cm.)

La courbe tracée («courbe standard») appartient au système ternaire KNO₃-HNO₃-H₂O, dans lequel le phénomène d'hydratation ne se produit pas. Nous avons reporté les points représentatifs pour les dissolutions des autres nitrates en utilisant les signes suivants:

- système limite KNO₃-HNO₃-H₂O, cation K⁺
- + système NaNO₃-HNO₃-H₂O, cation [Na(H₂O)₂]⁺
- × système LiNO₃-HNO₃-H₂O, cation [Li(H₂O)₅]⁺
- système Ca(NO₃)₂-HNO₃-H₂O, cation [Ca(H₂O)₈]⁺⁺

Remarque: Dans le cas du nitrate de lithium, les points figuratifs s'alignent mieux sur la courbe standard pour le cation lithium pentahydraté que pour le cation lithium tétrahydraté. C'est pourquoi nous n'avons marqué, dans la fig. 1b, que les points figuratifs correspondant au cation [Li(H₂O)₅]⁺.

On constate que tous les points sont situés très près de la courbe standard du KNO₃. La distance qui les en sépare ne dépasse en aucun cas 1/200 du côté du carré

Tableau III. Etablissement du diagramme de partage pour des solutions contenant 1,0 éq.-g de nitrate hydraté par 1000 g de solvant effectif

I composition apparente		III	IV composition effective		VI	VII
éq.-g de sel pour 1000 g de solvant employé	% HNO ₃ du solvant employé	formule du cation	éq.-g de sel hydraté pour 1000 g de solvant effectif	% HNO ₃ du solvant effectif	compo- sition de la vapeur à 25°	compo- sition de la vapeur pour 1,0 éq.-g de sel
1,0 KNO ₃	50,34	[K] ⁺	1,000 KNO ₃	50,34	9,42%	9,4%
1,0 KNO ₃	55,18	[K] ⁺	1,000 KNO ₃	55,18	19,84%	19,8%
1,0 KNO ₃	59,94	[K] ⁺	1,000 KNO ₃	59,94	31,20%	31,2%
1,0 LiNO ₃	50,34	[Li(H ₂ O) ₄] ⁺	1,078 LiNO ₃	54,2	19,48%	19,6%
1,0 LiNO ₃	55,18	[Li(H ₂ O) ₄] ⁺	1,078 LiNO ₃	59,5	33,26%	33,5%
1,0 LiNO ₃	59,94	[Li(H ₂ O) ₄] ⁺	1,078 LiNO ₃	64,6	48,38%	49,1%
1,0 LiNO ₃	50,34	[Li(H ₂ O) ₅] ⁺	1,099 LiNO ₃	55,3	19,48%	19,9%
1,0 LiNO ₃	55,18	[Li(H ₂ O) ₅] ⁺	1,099 LiNO ₃	60,6	33,26%	33,9%
1,0 LiNO ₃	59,94	[Li(H ₂ O) ₅] ⁺	1,099 LiNO ₃	65,9	48,38%	49,8%
1,0 Ca(NO ₃) ₂	50,34	[Ca(H ₂ O) ₈] ⁺⁺	1,078 Ca(NO ₃) ₂	54,2	16,79%	17,1%
1,0 Ca(NO ₃) ₂	55,18	[Ca(H ₂ O) ₈] ⁺⁺	1,078 Ca(NO ₃) ₂	59,5	29,8%	30,3%
1,0 Ca(NO ₃) ₂	59,94	[Ca(H ₂ O) ₈] ⁺⁺	1,078 Ca(NO ₃) ₂	64,6	47,26%	48,0%
1,0 Mg(NO ₃) ₂	50,40	[Mg(H ₂ O) ₁₁] ⁺⁺	1,110 Mg(NO ₃) ₂	55,9	21,29%	21,7%
1,0 Mg(NO ₃) ₂	55,18	[Mg(H ₂ O) ₁₁] ⁺⁺	1,110 Mg(NO ₃) ₂	61,2	36,0%	36,7%
1,0 Mg(NO ₃) ₂	60,08	[Mg(H ₂ O) ₁₁] ⁺⁺	1,110 Mg(NO ₃) ₂	66,7	55,85%	57,1%
1,0 Mg(NO ₃) ₂	50,40	[Mg(H ₂ O) ₁₂] ⁺⁺	1,121 Mg(NO ₃) ₂	56,5	21,29%	22,0%
1,0 Mg(NO ₃) ₂	55,18	[Mg(H ₂ O) ₁₂] ⁺⁺	1,121 Mg(NO ₃) ₂	61,9	36,0%	37,0%
1,0 Mg(NO ₃) ₂	60,08	[Mg(H ₂ O) ₁₂] ⁺⁺	1,121 Mg(NO ₃) ₂	67,4	55,85%	57,5%

de la fig. 1a. Nous pouvons donc affirmer que les courbes de partage des différents nitrates étudiés sont identiques à 0,5% HNO_3 près, à condition de les établir pour une même concentration effective et en utilisant comme abscisse le % HNO_3 du solvant effectif (valeurs de k'). Dans le mémoire précédent (voir *Helv. 45*, 1772 (1962)) nous avons représenté les diagrammes de partage avec le % HNO_3 du solvant employé (valeurs de k) comme abscisse. On a obtenu dans ce cas, pour les divers nitrates, des courbes de partage différentes.

Les déterminations se rapportant aux solutions préparées par dissolution de 1,0 éq.-g de sel dans 1000 g de solvant (voir tableau I, p. 1780) ont été utilisées pour l'établissement du tableau III et de la fig. 2.

Nous avons effectué les calculs de la même manière que pour les solutions à 0,5 éq.-g de sel.

Pour le nitrate de lithium, nous avons de nouveau envisagé les deux cas: hydratation du Li^+ par 4 ou 5 molécules d'eau. Le cation Ca^{++} est hydraté par 8 molécules d'eau, comme nous l'avons admis précédemment. En ce qui concerne le magnésium, il était intéressant de connaître les valeurs obtenues pour une hydratation du cation Mg^{++} par 11 ou 12 molécules d'eau.

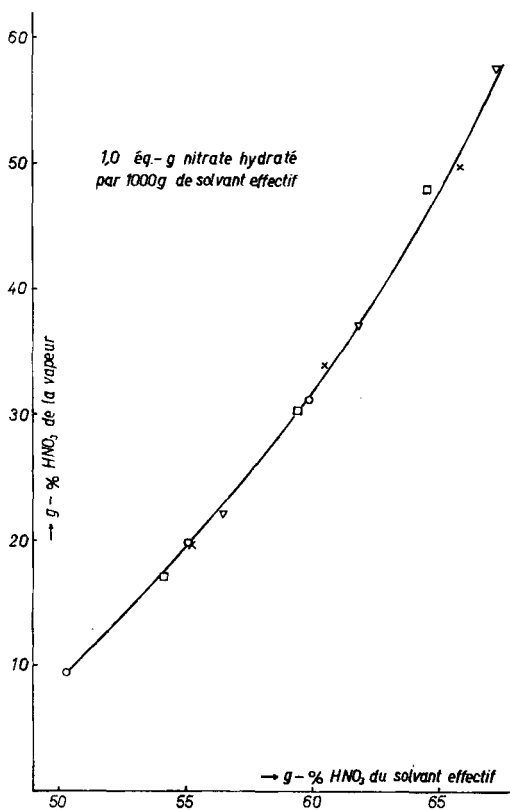


Fig. 2. Diagramme de partage effectif. Solutions contenant 1,0 éq.-g de nitrate hydraté par 1000 g de solvant effectif (valeurs des colonnes V et VII du tableau III)

On trouve, dans la fig. 2, la partie du diagramme de partage concernant le domaine dans lequel nous avons fait des déterminations expérimentales. La ligne tracée est la courbe standard du KNO_3 que nous avons prolongée au-delà de l'abscisse de 60% HNO_3 . Nous utilisons les mêmes signes que pour la fig. 1; les valeurs correspondant au cation $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{++}$ sont indiquées par ∇ .

Nous n'avons pas marqué les points correspondant à la formule $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{++}$, les valeurs calculées pour le cation $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{++}$ s'alignant mieux sur la courbe.

On peut à nouveau constater que tous les points ne s'écartent que très peu de la courbe standard du KNO_3 . Les distances ne dépassent pas $1/200$ du côté du carré, ce qui confirme que le diagramme de partage effectif est le même (à 0,5% HNO_3 près) pour les divers nitrates qui ont fait l'objet de notre étude.

Cette très bonne concordance entre les courbes de partage des divers nitrates (fig. 1b et fig. 2) nous conduit donc à admettre que, dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau de 50 à 60% HNO_3 , les cations alcalins et alcalino-terreux sont hydratés de la manière suivante:

cation potassium	K^+ (sans eau d'hydratation)
cation sodium	$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
cation lithium	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$
cation calcium	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{++}$
cation magnésium	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{++}$

Il est possible que le degré d'hydratation des cations alcalins et alcalino-terreux ne dépende pas de la présence de l'acide nitrique dans le solvant. Nous pensons donc que les valeurs de n établies selon la méthode exposée ci-dessus pourraient également être valables dans le cas des dissolutions de sels alcalins et alcalino-terreux dans l'eau pure.

RÉSUMÉ

1) L'action différente sur la composition de la vapeur de mélanges d'acide nitrique et d'eau qu'on observe lors de la dissolution des divers nitrates des cations alcalins et alcalino-terreux s'explique par le fait que les cations sont plus ou moins fortement hydratés.

2) En admettant que le cation K^+ est une particule non-hydratée, on trouve pour les autres cations étudiés les formules suivantes:

cation sodium	$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	cation calcium	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{++}$
cation lithium	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$	cation magnésium	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{++}$

3) Nous avons établi des diagrammes de «partage effectif» pour des solutions de nitrates dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau. A cet effet, on a déduit de la quantité d'eau totale du solvant employé celle qui est fixée par les ions dissous. On trouve ainsi la «composition effective» du solvant. On constate alors que pour une «concentration effective» de nitrate donnée, les diagrammes de «partage effectif» sont identiques pour toutes les solutions de nitrates étudiées.

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