

288. Contribution à l'étude du système quinaire


 I. Généralités et systèmes ternaires $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$,
 $\text{KCl-KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

par G. Brunisholz et M. Bodmer

(10 IX 63)

1. Introduction. — Le phosphate monopotassique KH_2PO_4 renferme 34,6% K_2O et 52,2% P_2O_5 ; il pourrait être utilisé avantageusement pour la fabrication d'engrais mixtes à haute teneur en éléments fertilisants si on arrivait à en abaisser suffisamment le prix de revient. Dans ce but, on a préconisé divers procédés partant du KCl , afin d'éviter l'emploi de KOH ou de K_2CO_3 . Selon une proposition déjà ancienne¹⁾, on peut réaliser la double décomposition $\text{KCl} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{NaCl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ dans un procédé en cycle. D'après des brevets plus récents²⁾, on peut obtenir KH_2PO_4 à partir de KCl (ou de la sylvinite, $\text{KCl} + \text{NaCl}$) selon la réaction $\text{KCl} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{HCl}$. Il faut utiliser un excès de H_3PO_4 ; après évaporation de HCl et cristallisation de KH_2PO_4 , on réintroduit les eaux-mères dans le cycle des opérations. Les solutions qu'on obtient au cours de ces différents procédés comprennent les constituants du système quinaire $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ dont nous avons entrepris l'étude³⁾.

L'isotherme de solubilité du système quinaire $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ est un prisme droit à base triangulaire (fig. 1). Ce système possède 9 systèmes ternaires limites et 5 systèmes quaternaires limites, représentés par les arêtes et les faces du prisme, respectivement. Il comprend encore deux systèmes pseudo-quaternaires, $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{HPO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, représentés par les plans I et II situés à l'intérieur du prisme (fig. 1). La composition d'une solution appartenant au système quinaire est indiquée en éq.-% cations, éq.-% anions et moles H_2O pour 100 éq.-g d'électrolyte (= cote d'eau).

Pour l'établissement de procédés de fabrication de KH_2PO_4 à partir de KCl et de NaH_2PO_4 ou de H_3PO_4 , seule la partie du système quinaire délimitée par le plan I et les surfaces NaCl-KCl-HCl , $\text{KCl-KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HCl}$ et $\text{NaCl-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HCl}$ (= «partie acide» du système quinaire) est intéressante. Nous nous sommes d'abord occupés de l'étude du système quinaire représenté par le plan I et de ses 4 systèmes ternaires limites $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

2. Technique de travail. — Les essais de solubilité ne peuvent être exécutés selon la technique habituelle (tubes scellés fixés au tambour rotatif du thermostat⁴⁾) qu'à des températures ne dépassant pas 50°.

¹⁾ C. KLINGBIEL, brevet suisse 54684 (1911).

²⁾ P. ex. PREUSS. BERGWERKS- UND HÜTTEN-A.G., D.R.P. 631852 (1936); N. V. DE BATAAF-SCHIE, Dutch P. 85486 (1957).

³⁾ M. BODMER, thèse de doctorat, Faculté des Sciences, Université de Lausanne, 1953; A. KOHLIK, thèse de doctorat, Faculté des Sciences, Université de Lausanne, 1957.

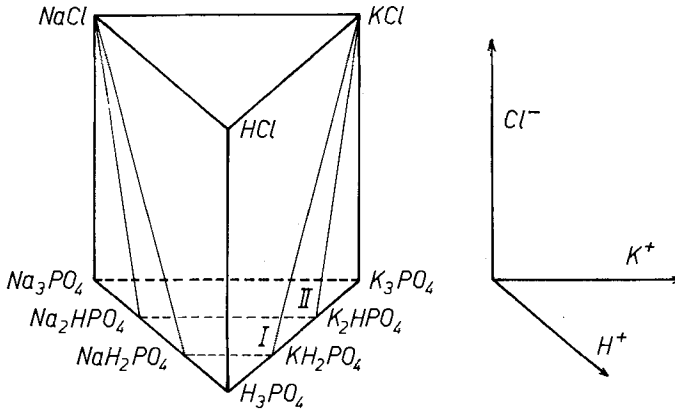


Fig. 1. Diagramme tridimensionnel du système quinaire $H^+-Na^+-K^+-Cl^- - PO_4^{3-} - H_2O$

Pour les températures supérieures, nous avons utilisé un appareil de saturation (fig. 2) comprenant une pièce centrale avec plaque de verre fritté (porosité 1 ou 2) et un robinet spécial, ainsi que deux ballons dont l'un à fond plat. Il est fixé sur un support à pignons d'angle (fig. 3), ce qui permet de le faire pivoter sur lui-même sans le sortir du bain. Le support se fixe au bac au moyen de glissières en queue d'aigle et d'un écrou de serrage. On doit traiter la fritte par du mélange chromique chaud avant chaque essai pour éliminer toutes traces de graisses; même les liquides très visqueux se laissent alors filtrer sans difficulté.

Le thermostat (fig. 4) est constitué par un bac en acier inoxydable non magnétique, calorifugé par des plaques de liège (1 cm) et d'éternite (0,5 cm). Deux spirales chauffantes de 500 et 1000 W sont disposées autour de l'agitateur à ailettes qui doit assurer un brassage très énergique du bain (eau-glycérol à 50%). Afin d'éviter de trop grands écarts de température, le thermorégulateur ne commande que l'une des spirales chauffantes, l'autre restant enclenchée constamment. Les charges sont introduites dans l'appareil de saturation spécial; l'agitation de la charge se fait au moyen d'un agitateur magnétique placé sous le bac.

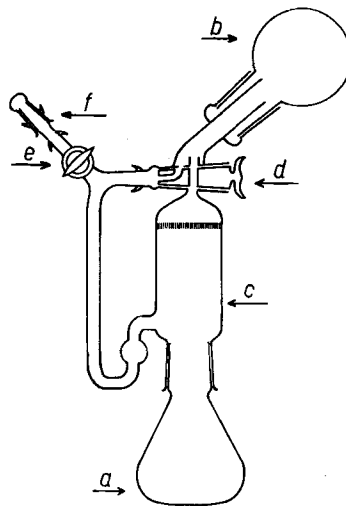


Fig. 2. Appareil de saturation

4) R. FLATT, *Chimia* 6, 62 (1962).

Pour préparer les charges, on introduit les constituants en quantités judicieuses dans le ballon à fond plat qu'on place sur un agitateur magnétique à plaque chauffante. On chauffe, place un bouchon rodé ou un réfrigérant sur le ballon et maintient la charge sous agitation pendant plusieurs heures à une température voisine de celle du thermostat. Le cas échéant, on ajoute l'un ou l'autre des constituants de façon à obtenir env. 5 à 6 g de corps de fond pour 30 à 35 ml de solution.

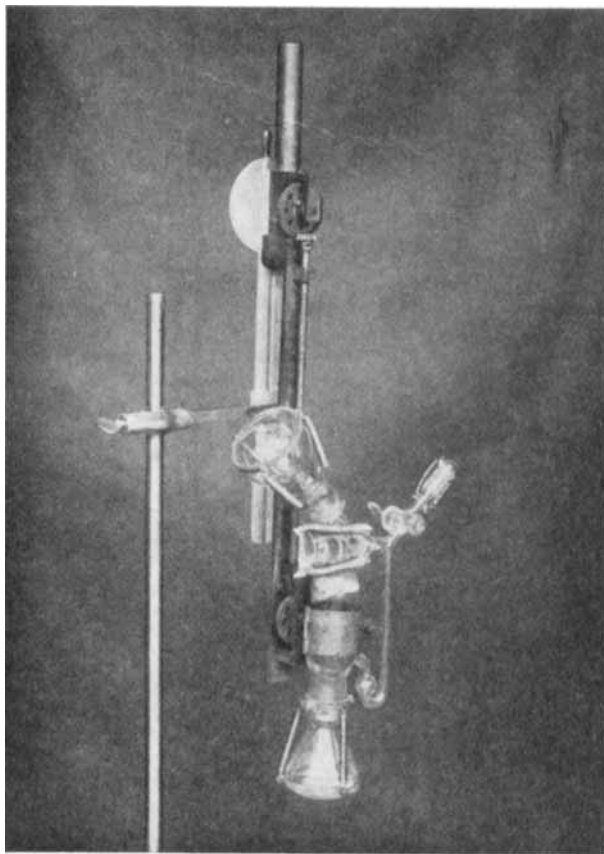


Fig. 3. Support à pignons d'angle avec appareil de saturation muni des brides et ressorts de fixation pour les rodages

Le ballon est ensuite fixé à l'appareil de saturation (fig. 2) monté d'avance sur le support. Les rodages doivent être enduits d'une graisse suffisamment consistante. Le robinet *d* est tourné de façon à faire communiquer le ballon rond *b* avec la partie centrale et le tube latéral. On enlève le capuchon *f*, ouvre le robinet *e*, tourne l'appareil en position horizontale et l'introduit dans le thermostat de façon à ne laisser émerger que le robinet *e*. Lorsque la pression est égalisée, on ferme le robinet *e* et y fixe le capuchon *f*. On plonge alors l'appareil plus profondément dans le thermostat, le tourne en position verticale et le place de sorte que le ballon de saturation se trouve à env. 1 cm du fond. On enclenche l'agitateur magnétique. Pour s'assurer de la bonne marche de l'agitation, on éclaire le ballon au moyen d'une petite ampoule introduite au fond du bac dans un tube en verre; pour l'observation, on se sert d'un tube de laiton de 5 à 6 cm de diam., noirci à l'intérieur et muni à son extrémité plongeante d'un disque transparent.

La charge reste 24 à 48 h au thermostat, sous agitation constante; ensuite, on fait pivoter rapidement l'appareil de 180° en position filtration. Lorsque la filtration est terminée, on sort l'appareil du thermostat, ferme le robinet *d*, enlève le ballon collecteur, le bouche immédiatement avec un capuchon rodé adéquat, le rince à l'eau distillée et le sèche soigneusement. D'autre part, on rassemble le corps de fond humide dans le ballon de saturation qu'on ferme également avec un capuchon rodé. Après refroidissement, on équilibre la pression dans les ballons et on les pèse. Après avoir transvasé quantitativement les contenus dans des ballons jaugés, on sèche les ballons et les capuchons à l'étuve et on établit la tare.

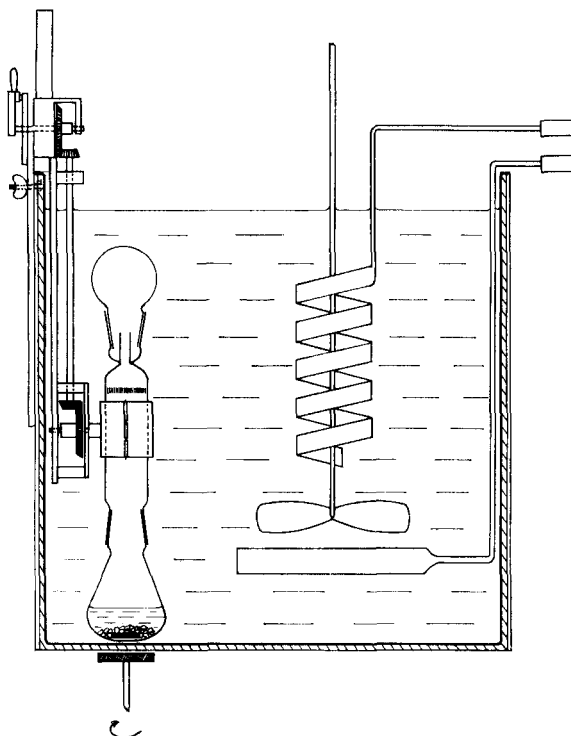


Fig. 4. *Thermostat pour essais de solubilité à des températures supérieures à 50°*

3. Méthodes d'analyse. – On dose le chlorure par titrage potentiométrique au moyen de nitrate d'argent⁵⁾, le phosphate par titrage acidimétrique en présence de rouge de chlorophénol et de AgNO₃⁶⁾ (on dose H₂PO₄⁻ ou, après échange d'ions, H₃PO₄), l'acidité libre par titrage avec NaOH en présence de vert de bromocrésol, et le potassium par gravimétrie sous forme de perchlorate ou de tétraphénylborate; le sodium et l'eau sont trouvés par différence.

4. Résultats. – Tous les résultats sont exprimés dans les coordonnées du système quinaire:

$$\begin{aligned} \text{éq.}\% \text{ H}^+ + \text{éq.}\% \text{ Na}^+ + \text{éq.}\% \text{ K}^+ &= 100 \\ \text{éq.}\% \text{ Cl}^- + \text{éq.}\% \text{ PO}_4^{---} &= 100 \\ \text{cote d'eau} &= \text{moles H}_2\text{O pour 100 éq.-g d'électrolyte.} \end{aligned}$$

⁵⁾ G. BRUNISHOLZ, *Analyt. chim. Acta* 10, 470 (1954).

⁶⁾ G. BRUNISHOLZ, *Helv.* 30, 2028 (1947).

Nous donnons ci-dessous les résultats de nos essais de solubilité pour les 4 systèmes ternaires limites du système quaternaire $\text{Na}^+-\text{K}^+-\text{Cl}^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$. Celui-ci, ainsi que la «partie acide» du système quinaire, seront traités dans des publications ultérieures.

4.1. *Système KCl-NaCl-H₂O à 0°, 25° et 75°*. Ce système (système de la sylvinite) a été étudié par de nombreux auteurs dont les résultats ont été compilés par D'ANS⁷⁾. Nos valeurs (tabl. I et fig. 5) complètent celles de la littérature.

L'isotherme de 0° comprend 3 branches représentant les solutions saturées de KCl, de NaCl et de NaCl, 2H₂O, respectivement. Dans le domaine de saturation en NaCl, 2H₂O, on obtient facilement des solutions à saturation métastable en NaCl, et nous avons renoncé à déterminer la très courte branche de saturation en dihydrate.

4.2. *Système KCl-KH₂PO₄-H₂O à 0°, 25°, 50° et 75°*. ASKENASY & NESSLER⁸⁾ ont établi l'isotherme de solubilité de 0°, et KRASSILSCHTSCHIKOW⁹⁾, celles de 0°, 25° et 50°. Nos valeurs (tab. II et fig. 6) concordent relativement bien avec celles données par KRASSILSCHTSCHIKOW pour 0° et 25°; la différence est par contre notable à 50°. Les résultats d'ASKENASY et NESSLER doivent être considérés comme erronés; ces auteurs n'ont probablement pas atteint l'équilibre de saturation.

Tableau I. *Isothermes de solubilité du système NaCl-KCl-H₂O*

t	N°	éq.-% K ⁺	Cote d'eau	Phases solides	t	N°	éq.-% K ⁺	Cote d'eau	Phases solides
0°	1	100	1484	I	25°	5	52,90	924,4	I
	2	74,63	1316	I		6	40,58	844,8	I
	3	49,89	1120	I		7	29,82	755,8	I + II
	4	20,53	813,0	I + II		8	12,48	849,9	II
	5	0	916,6	II (m)		9	0	905,6	II
	6	0	918,8	NaCl, 2H ₂ O	75°	1	100	848,1	I
25°	1	100	1158	I		2	74,65	769,0	I
	2	86,50	1100	I		3	44,40	643,7	I + II
	3	74,53	1045	I		4	24,85	752,7	II
	4	65,34	994,9	I		5	0	862,8	II

éq.-% Na⁺ = 100 - éq.-% K⁺; phases solides: I = KCl, II = NaCl; m = saturation métastable.

A 0°, KH₂PO₄ cristallise souvent sous une forme microcristalline, déjà mentionnée dans la littérature¹⁰⁾, mais qui ne constitue pas une modification cristallographique particulière: les diagrammes de diffraction de rayons X de cette forme et du KH₂PO₄ ordinaire sont identiques.

4.3. *Système NaCl-NaH₂PO₄-H₂O à 0°, 25° et 75°*. Ce système ne semble pas avoir été étudié jusqu'ici. Les isothermes de 0°, 25° et 75° (tabl. III et fig. 7) comprennent

⁷⁾ J. D'ANS, Die Löslichkeitsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen Verlagsgesellschaft für Ackerbau, Berlin 1933.

⁸⁾ P. ASKENASY & F. NESSLER, Z. anorg. Chem. 189, 305 (1930).

⁹⁾ M. I. KRASSILSCHTSCHIKOW, cf. Gmelins Handbuch der anorg. Chem., Bd. 22, Kalium (1938), p. 1002.

¹⁰⁾ O. HASSEL, Z. Elektrochem. 31, 523 (1925).

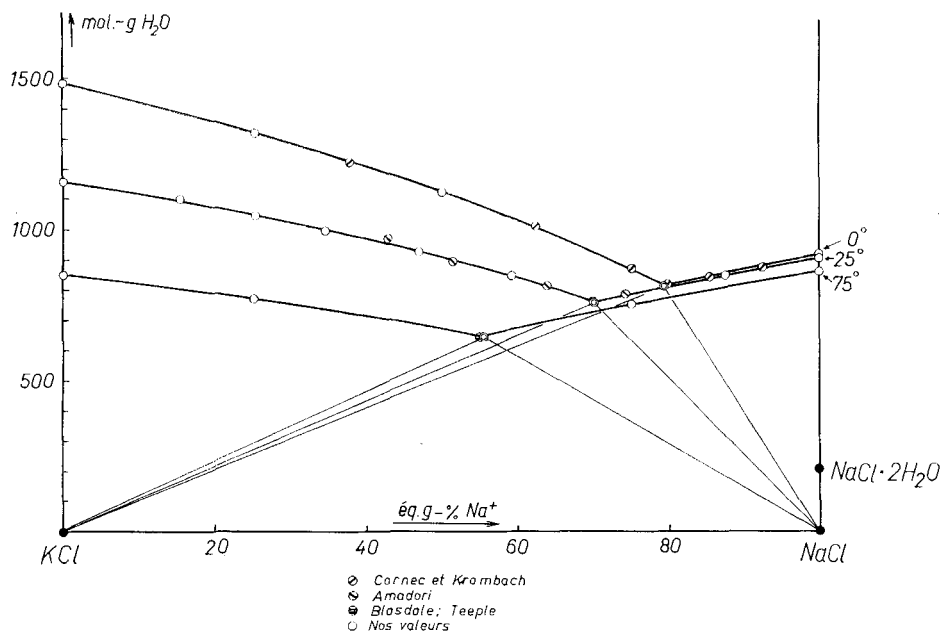


Fig. 5. Système NaCl-KCl-H₂O; isothermes de 0°, 25° et 75°

Tableau II. Isothermes de solubilité du système KCl-KH₂PO₄-H₂O

t	N°	éq.-% K ⁺	éq.-% Cl ⁻	Cote d'eau	Phases solides	t	N°	éq.-% K ⁺	éq.-% Cl ⁻	Cote d'eau	Phases solides	
0°	1	93,84	90,73	1358	I	25°	6	33,33	0	1012	III	
	2	88,55	82,76	1271	I + III		50°	1	100	100	967,4	I
	3	77,07	65,48	1627	III			2	84,91	77,30	783,1	I + III
	4	62,12	42,81	1888	III			3	69,54	54,28	885,7	III
	5	61,23	41,55	1901	III			4	51,26	26,93	834,0	III
	6	48,13	21,91	1919	III	5		33,33	0	624,4	III	
	7	47,66	20,99	1925	III	75°	1	91,90	87,85	753,0	I	
	8	33,33	0	1778	III		2	87,12	80,67	704,9	I	
25°	1	93,02	89,62	1057	I		3	80,43	70,61	629,5	I + III	
	2	87,18	80,71	972	I + III		4	70,92	56,43	659,5	III	
	3	75,03	62,02	1158	III		5	55,65	33,40	615,0	III	
	4	60,00	40,00	1242	III		6	46,30	19,56	563,3	III	
	5	46,23	18,86	1177	III		7	33,33	0	400,7	III	

éq.-% H⁺ = 100 - éq.-% K⁺; éq.-% PO₄⁻⁻⁻ = 100 - éq.-% Cl⁻; phases solides: I = KCl; III = KH₂PO₄

chacune deux branches de saturation; à 0° et 25°, on trouve NaH₂PO₄·2H₂O et à 75° NaH₂PO₄ anhydre comme phase solide stable, à côté de NaCl.

Les branches de saturation de NaCl sont des droites parallèles, peu distantes les unes des autres. La solubilité du phosphate de sodium augmente très fortement avec l'élévation de la température, alors que celle de NaCl reste pratiquement inchangée; il en résulte un très fort déplacement du «point à deux sels» (solution simultanément

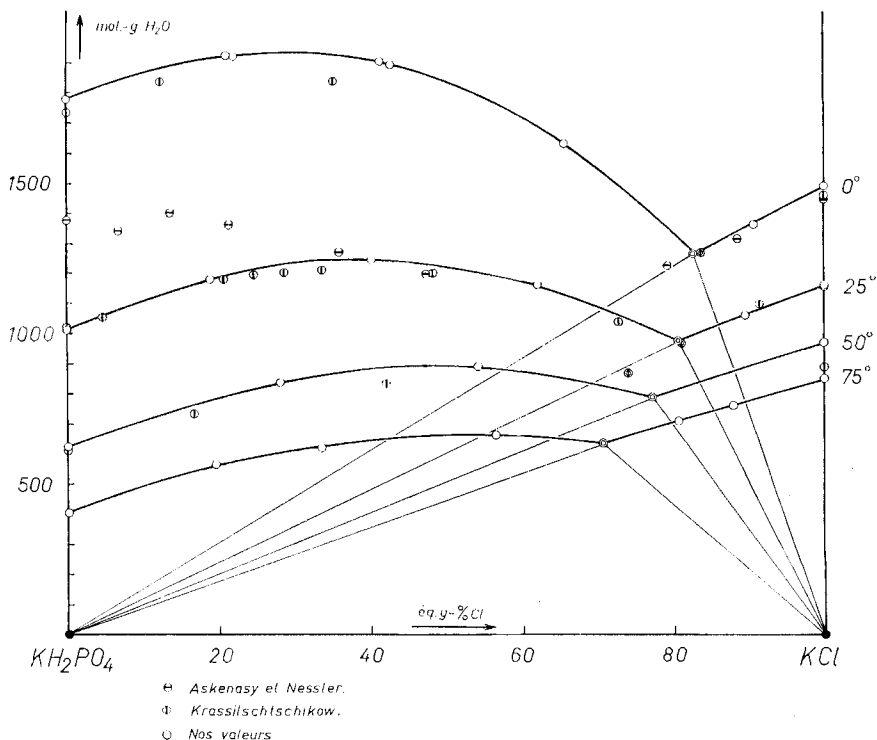


Fig. 6. Système $KCl-KH_2PO_4-H_2O$; isothermes de 0° , 25° , 50° et 75°

saturée de deux phases solides) vers les solutions riches en phosphates dans l'isotherme de 75° .

Dans le système $NaH_2PO_4-H_2O$ apparaît, entre $40,8^\circ$ et $57,4^\circ$ le sel $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ comme phase solide stable¹¹⁾. Ce corps existe également dans le système ternaire

Tableau III. Isothermes de solubilité du système $NaCl-NaH_2PO_4-H_2O$

t	N°	éq.-% Na ⁺	éq.-% Cl ⁻	Cote d'eau	Phases solides	t	N°	éq.-% Na ⁺	éq.-% Cl ⁻	Cote d'eau	Phases solides
0°	1	91,06	86,56	818,6	II	25°	5	65,45	48,15	527,2	II
	2	76,31	64,51	658,7	II+IV		6	52,67	28,95	379,8	II+IV
	3	63,31	44,92	637,9	IV		7	44,71	16,87	329,7	IV
	4	50,76	26,47	568,9	IV		8	39,75	9,65	289,9	IV
	5	43,09	14,98	502,0	IV		9	37,45	5,89	274,0	IV
25°	1	93,26	89,86	828,1	II	75°	1	73,29	59,89	572,9	II
	2	89,73	84,52	732,8	II		2	43,69	15,21	236,2	II
	3	84,62	76,97	739,1	II		3	36,06	3,79	128,8	II+V
	4	74,50	61,73	628,1	II						

éq.-% H⁺ = 100 - éq.-% Na⁺; éq.-% PO₄⁻⁻⁻ = 100 - éq.-% Cl⁻; phases solides: II = NaCl; IV = NaH₂PO₄ · 2H₂O; V = NaH₂PO₄

¹¹⁾ IMADSU, cf. Gmelins Handbuch der anorg. Chem., Bd. 21, Natrium (1927), p. 908.

NaCl-NaH₂PO₄-H₂O dont la polytherme doit par conséquent posséder deux points invariants représentant les solutions simultanément saturées en trois phases solides. Ces points n'ont pas été déterminés.

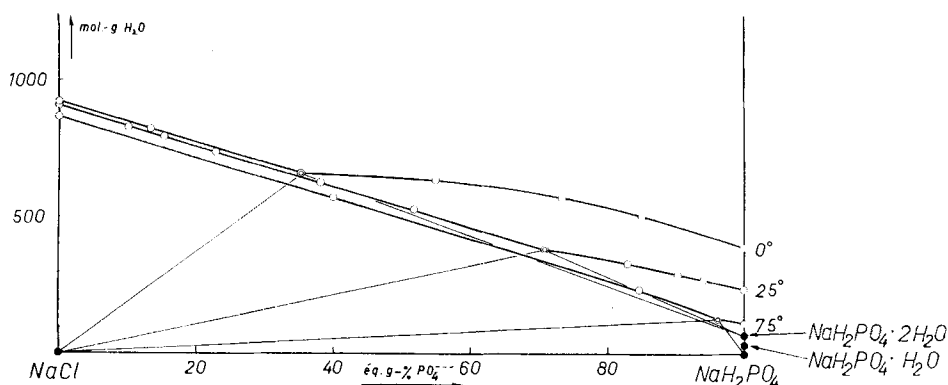


Fig. 7. Système NaCl-NaH₂PO₄-H₂O; isothermes de 0°, 25° et 75°

4.4. Système KH₂PO₄-NaH₂PO₄-H₂O à 0°, 25° et 75°. A notre connaissance, ce système n'est pas encore décrit dans la littérature. Les résultats de nos essais de solubilité sont consignés dans le tableau IV et représentés par la fig. 8. En raison des coordonnées choisies (voir p. 2569) l'échelle de l'abscisse s'arrête à 33,33 unités. A 0° et 25°, l'isotherme est constitué de 2 branches représentant les solutions saturées en KH₂PO₄ et NaH₂PO₄, 2H₂O respectivement. A 75°, on trouve KH₂PO₄ et NaH₂PO₄ comme phases solides. Dans ce système également, la phase solide NaH₂PO₄, H₂O doit apparaître dans un intervalle de température situé entre 25 et 75°.

Tableau IV. Isothermes de solubilité du système NaH₂PO₄-KH₂PO₄-H₂O

t	N°	éq.-% K ⁺	éq.-% Na ⁺	Cote d'eau	Phases solides	t	N°	éq.-% K ⁺	éq.-% Na ⁺	Cote d'eau	Phases solides	
0°	1	27,03	6,30	1495	III	25°	6	10,90	22,43	374,0	III	
	2	21,62	11,71	1217	III		7	5,03	28,30	198,4	III+IV	
	3	16,47	16,86	941,5	III		8	4,71	28,62	200,4	IV	
	4	13,00	20,33	756,9	III		9	2,56	30,77	211,9	IV	
	5	5,11	28,22	326,1	III+IV		10	1,44	31,89	226,2	IV	
	6	2,80	30,53	355,5	IV		11	1,11	32,22	227,5	IV	
	7	0	33,33	390,7	IV		12	0	33,33	236,2	IV	
25°	1	30,44	2,89	927,3	III		75°	1	26,76	6,57	332,5	III
	2	26,20	7,13	808,6	III			2	18,23	15,10	236,3	III
	3	22,96	10,37	718,3	III			3	10,53	22,80	149,6	III
	4	18,58	14,75	602,5	III			4	6,22	27,11	94,1	III+V
	5	13,29	20,04	457,0	III			5	2,93	30,40	105,6	V
					6	0		33,33	111,7	V		

éq.-% H⁺ = 100 - (éq.-% K⁺ + éq.-% Na⁺) = 66,67; phases solides: III = KH₂PO₄; IV = NaH₂PO₄, 2H₂O; V = NaH₂PO₄

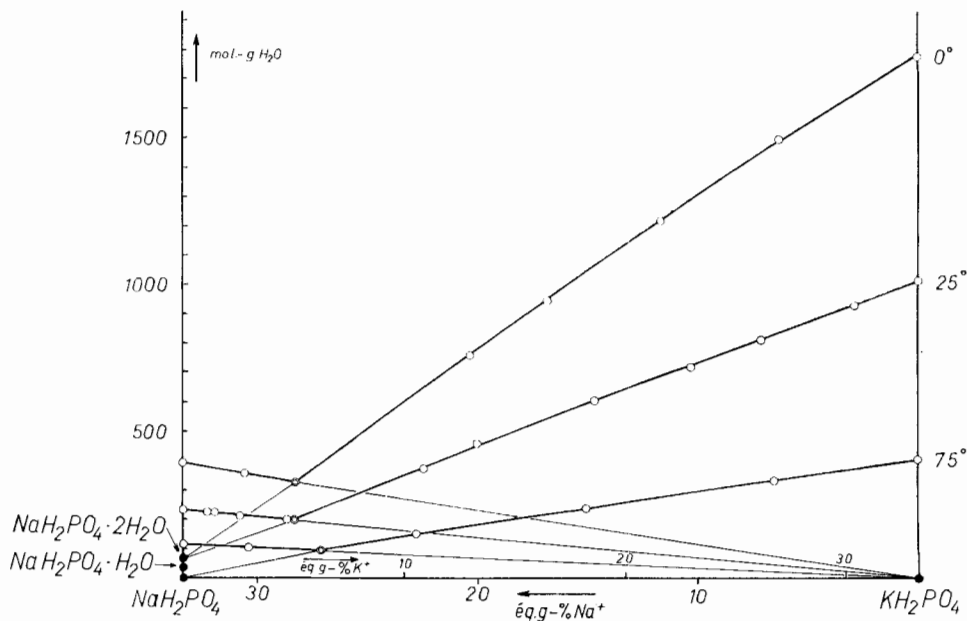


Fig. 8. Système $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$; isothermes de 0° , 25° et 75°
(pour l'échelle de l'abscisse, voir texte)

SUMMARY

A new technique suitable for the determination of solubilities at temperatures above 50° has been described. The ternary systems $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ and $\text{KCl-KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ have been reinvestigated and solubility isotherms of the systems $\text{NaCl-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ have been established at various temperatures.

Institut de chimie minérale
et analytique de l'Université, Lausanne