

**230. Contribution à l'étude du système quaternaire**  
 **$K^+ - NH_4^+ - CrO_4^{--} - SO_4^{--} - H_2O$ : I. les isothermes de 25° des**  
**systèmes ternaires limites<sup>1)</sup>**

par **R. Flatt†**, **G. Brunisholz** et **A. Merbach**

Institut de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Lausanne

(14 X 68)

*Summary.* The four ternary limiting isotherms of the system  $K^+ - NH_4^+ - CrO_4^{--} - SO_4^{--} - H_2O$  are given for 25°C. In the systems  $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$  and  $K_2SO_4 - K_2CrO_4 - H_2O$  only one solid phase has been encountered; both systems belong to the type I of the ROOZEBOOM classification. A miscibility gap is present in the systems  $(NH_4)_2CrO_4 - K_2CrO_4 - H_2O$  and  $(NH_4)_2CrO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ ; they belong to ROOZEBOOM's type V.

En 1937, JAENECKE [2] publie une mise au point dans laquelle il résume les travaux exécutés jusqu'alors dans des systèmes de solubilité avec formation de cristaux mixtes et, de plus, déduit à partir de systèmes ternaires connus, l'allure générale de plusieurs systèmes quaternaires non encore étudiés. Entre autres, il discute le travail de ISHIKAWA [3] concernant le système  $K^+ - NH_4^+ - CrO_4^{--} - SO_4^{--} - H_2O$  et arrive à des conclusions fondamentalement différentes. De grandes divergences existent d'ailleurs dans la littérature au sujet de certains systèmes ternaires limites. Nous avons jugé utile de reprendre l'étude de ce système, après avoir comparé les différentes techniques expérimentales utilisables pour les systèmes de solubilité comportant des cristaux mixtes comme phase solide.

**1. Techniques de travail.** – 1.1. Le chromate d'ammonium a été recristallisé dans l'ammoniaque dilué pour obtenir un sel de composition stoechiométrique; les autres sels limites sont *p. a.* MERCK.

1.2. Pour l'établissement de diagrammes de solubilité comportant des cristaux mixtes dans les phases solides, il faut une technique de saturation donnant des cristaux mixtes homogènes. Plusieurs techniques étaient à notre disposition:

En ne laissant cristalliser qu'une très faible proportion du mélange dissous, on doit en principe obtenir des cristaux mixtes homogènes en équilibre avec la solution mère. Mais comme de fait on obtient très facilement des états métastables, nous avons abandonné cette méthode.

Une autre technique [4] consiste à faire circuler une solution-mère entre un récipient de saturation contenant des cristaux mixtes non homogènes broyés, et un récipient de cristallisation maintenu à une température légèrement inférieure. Les cristaux se forment ainsi à partir d'une solution très faiblement sursaturée qui ne change pratiquement pas de composition durant toute la cristallisation. Cependant, dans notre cas cette méthode s'est révélée inapplicable en raison de la tendance de la phase  $K_2(CrO_4, SO_4)$  à former des solutions à sursaturations persistantes. Nous avons essayé, sans succès, de provoquer la cristallisation en ajoutant des amorces et en couplant l'appareil à un vibreur.

De bons résultats ont été obtenus avec la méthode de *pulvérisation continue des cristaux* au moyen d'un pilon de verre [5]; les fragments des cristaux mixtes non homogènes, dont la surface

<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de A. MERBACH [1].

est constamment renouvelée, se mettent en équilibre avec la solution par recristallisation. Cette technique a d'autre part l'avantage de supprimer les états de saturation métastables. Lorsque les cristaux sont suffisamment friables et les solutions peu visqueuses, l'équilibre s'établit en deux à trois semaines.

Lorsque les équilibres sont difficiles à atteindre, on laisse les charges plus longtemps au thermostat et on utilise la *méthode de la «charge à double»* préconisée par HILL [6]. On prépare deux charges de composition globale identique; la charge *A* est préparée par dissolution d'un seul des sels dans la totalité d'eau disponible, le ou les autres étant introduits sous forme solide, finement pulvérisés. La charge *B* est préparée de façon analogue, mais à partir d'un autre des sels utilisés. L'équilibre est atteint lorsque les deux essais de solubilité donnent les mêmes résultats.

Pour l'*analyse* on prélève la quantité convenable de solution saturée au moyen d'une pipette à peser, munie d'un filtre en verre fritté. Le corps de fond est isolé par filtration et centrifugé dans un creuset à fond poreux pour le débarrasser autant que possible de la solution-mère adhérente [7].

1.3. Le potassium a été déterminé gravimétriquement sous forme de tétraphénylborate [8]; l'ammonium a été éliminé par triple évaporation des solutions à siccité en présence d'un excès de NaOH, dans une capsule d'argent. L'ammonium a été dosé par titrage acidimétrique après distillation de  $\text{NH}_3$  selon PARNAS [9]. Le chromate a été déterminé par iodométrie [10]. Nous avons dosé le sulfate selon WILLARD [11] en précipitant  $\text{BaSO}_4$  en milieu acétique à 20%, après réduction préalable du chromate par l'hydroxylamine.

1.4. Tous les corps de fond ont été analysés chimiquement et examinés par diffraction des rayons X (générateur ENRAF, anode de Cu et caméra quadruple GUINIER-NONIUS). La méthode DEBYE-SCHERRER permet de distinguer plusieurs phases solides dans un corps de fond et s'est avérée particulièrement utile pour l'étude du système quaternaire. Lors de l'interprétation des spectres il faut tenir compte de la sensibilité limitée de la méthode, ainsi que du déplacement des raies provoqué par l'incorporation de un ou plusieurs ions dans un composé limite.

**2. Résultats.** – 2.1. *Le système  $\text{K}_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ .* Plusieurs auteurs ont étudié ce système [12]. Nos valeurs (tableau I), reportées sur l'isotherme de solubilité et sur le diagramme de répartition (fig. 1 a et b), concordent le mieux avec celles de WESTON. Le système appartient au type I de ROOZEBOOM [13]; il présente un grand écart vis-à-vis de l'idéalité, la courbe de répartition n'étant pas du tout symétrique par rapport à la deuxième diagonale non dessinée du diagramme carré. Les diffractogrammes aux rayons X des corps de fond confirment l'existence d'une série continue de cristaux mixtes à la température de 25°.

2.2. *Le système  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ .* Dans ce système, l'existence d'une lacune de miscibilité était prévisible, les chromate et sulfate d'ammonium n'étant pas isotypes (systèmes de cristallisation monoclinique et orthorhombique respectivement).

Les essais 8a et 8b (v. Tableau II) ont conduit au point invariant de l'isotherme (fig. 2a); les essais voisins (7 d'une part, ainsi que 9 et 10 d'autre part) ont donné pratiquement le même point, mais dans ces cas une seule phase solide (II et I resp.) était présente dans le corps de fond, ce qui a permis de déterminer avec précision les limites d'incorporation. Le système appartient au type V de ROOZEBOOM, le point invariant de l'isotherme représentant une solution à saturation incongruente. Nos résultats diffèrent complètement de ceux d'ARAKI [14]. Selon cet auteur, la lacune de miscibilité s'étendrait de 78,50 à 97,10 moles %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (elle va de 10,0 à 61,5 selon nos résultats) et le point invariant aurait les coordonnées 91,44 moles %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et 971 moles  $\text{H}_2\text{O}/100$  moles d'électrolyte. Mentionnons qu'ARAKI effectuait ses essais de solubilité dans des ballons d'ERLENMEYER maintenus quatre à cinq jours dans un thermostat.

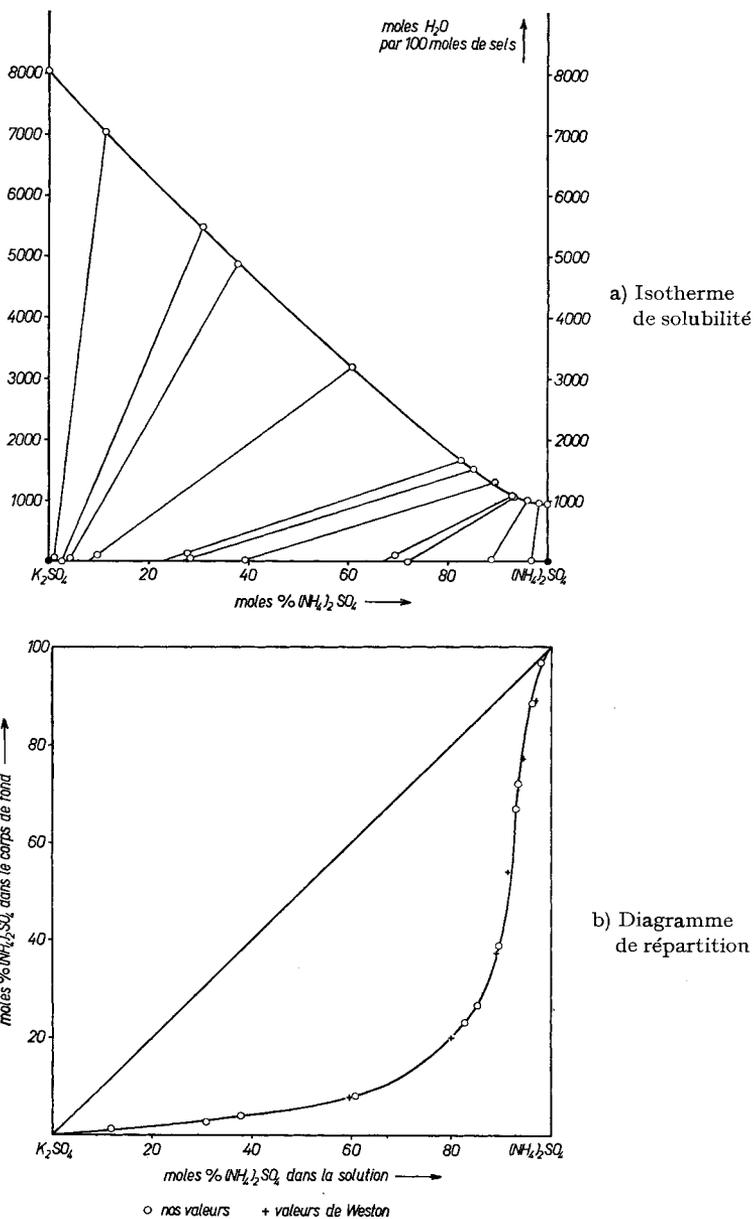


Fig. 1. Système  $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$  à  $25^\circ$

2.3. Le système  $K_2SO_4-K_2CrO_4-H_2O$  à  $25^\circ$ . L'étude de ce système s'est révélée particulièrement ardue; dans certains essais de solubilité, l'équilibre n'était pas encore atteint après trois mois. L'application systématique de la technique de la « charge à double » nous a malgré tout permis de déterminer l'isotherme de solubilité.

Tableau I. *Isotherme de solubilité de 25° du système  $K_2SO_4$ – $(NH_4)_2SO_4$ – $H_2O$* 

N°	Solution saturée		Corps de fond humide		sec	
	moles % $(NH_4)_2SO_4$	cote d'eau	moles % $(NH_4)_2SO_4$	cote d'eau	moles % $(NH_4)_2SO_4$	phase solide
1	0,0	8044	–	–	–	$K_2SO_4$
2	11,6	7043	1,1	62	1,0	I
3	30,9	5483	2,6	3	2,6	I
4	37,9	4874	4,4	61	4,0	I
5	60,9	3190	9,7	98	8,1	I
6	82,7	1673	27,7	127	23,1	I
7	85,2	1517	28,4	46	26,6	I
8	89,5	1299	39,3	12	38,9	I
9	92,9	1085	69,4	105	66,9	I
10	93,3	1072	72,0	1	72,0	I
11	96,1	1008	88,7	31	88,5	I
12	98,3	971	96,8	8	96,8	I
13	100,0	956	–	–	–	$(NH_4)_2SO_4$

moles %  $K_2SO_4$  = 100 – moles %  $(NH_4)_2SO_4$

phase solide I : série continue de cristaux mixtes  $(K, NH_4)_2SO_4$ , (système orthorhombique)

Tableau II. *Isotherme de solubilité de 25° du système  $(NH_4)_2CrO_4$ – $(NH_4)_2SO_4$ – $H_2O$* 

N°	solution saturée		corps de fond humide		sec	
	moles % $(NH_4)_2SO_4$	cote d'eau	moles % $(NH_4)_2SO_4$	cote d'eau	moles % $(NH_4)_2SO_4$	phases solides
1	0,0	2282	–	–	–	$(NH_4)_2CrO_4$
2	18,6	2043	2,9	295	0,3	II
3	32,9	1896	4,6	188	1,5	II
4	54,8	1551	4,8	80	2,0	II
5	75,7	1220	9,1	80	4,5	II
6	83,4	1062	23,3	200	9,4	II
7	84,4	1011	16,7	97	9,5	II
8a	85,1	1010	17,8	83	11,7	I + II
8b	84,9	1017	53,8	129	49,3	I + II
9	84,6	1012	63,1	91	61,0	I
10	85,1	1009	64,4	99	62,1	I
11	88,0	1008	70,9	52	70,0	I
12	88,6	988	74,8	62	73,9	I
13	89,0	990	77,1	198	74,1	I
14	91,5	987	82,3	10	82,2	I
15	95,3	964	91,4	17	91,3	I
16	97,5	951	96,8	9	96,8	I
17	100,0	956	–	–	–	$(NH_4)_2SO_4$

moles %  $(NH_4)_2CrO_4$  = 100 – moles %  $(NH_4)_2SO_4$

point invariant de l'isotherme: 85,0 moles %  $(NH_4)_2SO_4$ , cote d'eau 1013 (moyenne des essais: 8a et 8b)

limites d'incorporation:

phase solide II (système monoclinique),  $(NH_4)_2(CrO_4, SO_4)$ : 10,0 moles %  $(NH_4)_2SO_4$

phase solide I (système orthorhombique),  $(NH_4)_2(SO_4, CrO_4)$ : 61,5 moles %  $(NH_4)_2SO_4$

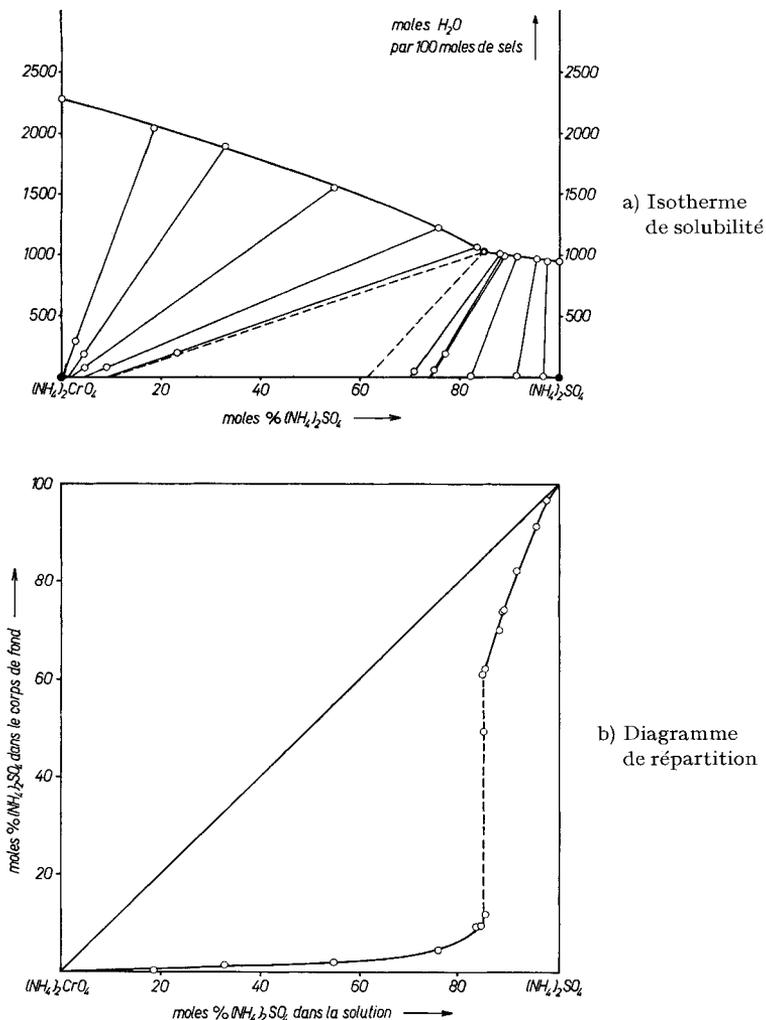


Fig. 2. Système  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$

Dans le tableau III, nous avons désigné par *A* et *B* dans la première colonne les paires de charges effectuées à double. Nous avons pris les valeurs moyennes (désignées par *M*) des paires correspondantes pour établir l'isotherme de solubilité et le diagramme de répartition (fig. 3 a et b). En première approximation, cette façon de procéder est certainement valable même lorsque l'équilibre n'est pas complètement atteint (essais 6 à 9); on peut admettre que la transformation des cristaux mixtes non homogènes en cristaux mixtes homogènes se fait avec une vitesse comparable dans les deux essais de la «charge à double». La fig.4 montre l'isotherme de solubilité établie avec les valeurs des essais individuels. On y a également reporté les points figuratifs des charges (non indiqués dans le tableau III). Les droites de repère des essais *A* et *B* des

Tableau III. *Isotherme de solubilité de 25° du système  $K_2SO_4$ – $K_2CrO_4$ – $H_2O$* 

N°	solution saturée		corps de fond humide		sec		séjour au thermostat (semaines)
	moles % $K_2CrO_4$	Cote d'eau	moles % $K_2CrO_4$	cote d'eau	moles % $K_2CrO_4$	phase solide	
1	0,0	8044	–	–	–	$K_2SO_4$	–
2	32,2	6727	0,4	5	0,4	I	8
3	52,9	5645	1,0	7	1,0	I	8
4 A	78,2	3914	3,3	98	1,4	I	12
4 B	78,1	3910	3,9	124	1,4	I	12
4 M	78,2	3912	–	–	1,4		
5 A	91,3	2597	18,0	319	7,8	I	12
5 B	91,0	2601	20,9	397	8,3	I	12
5 M	91,2	2599	–	–	8,1	I	
6 A	95,3	2009	25,0	366	9,3	I	12
6 B	95,3	2026	27,9	347	14,0	I	12
6 M	95,3	2017	–	–	11,7		
7 A	95,4	1996	26,5	400	9,2	I	6
7 B	95,2	2026	30,4	372	15,8	I	6
7 M	95,3	2011	–	–	12,5		
8 A	96,0	1891	28,8	381	11,9	I	6
8 B	95,8	1946	35,8	403	20,1	I	6
8 M	95,9	1918	–	–	16,0		
9 A	96,3	1829	32,2	364	16,3	I	6
9 B	96,3	1871	40,2	394	25,3	I	6
9 M	96,3	1850	–	–	20,8		
10 A	96,6	1824	53,9	366	42,4	I	12
10 B	96,6	1825	53,9	387	42,7	I	12
10 M	96,6	1825	–	–	42,5		
11 A	96,8	1792	64,2	334	56,7	I	12
11 B	96,9	1801	64,5	336	57,2	I	12
11 M	96,9	1796	–	–	57,0		
12 A	97,2	1776	73,2	235	69,5	I	12
12 B	97,3	1779	73,4	219	70,1	I	12
12 M	97,2	1777	–	–	69,8		
13 A	97,7	1746	84,5	296	81,7	I	12
13 B	97,7	1743	84,5	274	82,0	I	12
13 M	97,7	1744	–	–	81,9		
14 A	98,4	1711	87,1	221	85,4	I	8
14 B	98,4	1704	89,1	365	86,5	I	8
14 M	98,4	1707	–	–	86,0		
15	99,1	1683	93,7	309	92,5	I	8
16	100,0	1658	–	–	–	$K_2CrO_4$	

moles %  $K_2SO_4$  = 100 – moles %  $K_2CrO_4$

phase solide I: série continue de cristaux mixtes  $K_2(SO_4, CrO_4)$ , (système orthorhombique)

charges A:  $K_2CrO_4$  est préalablement dissous

charges B:  $K_2SO_4$  est préalablement dissous

charges 10 à 14 sont pratiquement coïncidentes; dans ces cas, on a obtenu la formation de cristaux mixtes homogènes et, par conséquent, le véritable équilibre de saturation.

Pour les charges 6 à 9, les droites de repère des essais *A* et *B* se croisent, aux erreurs expérimentales près, au point figuratif de la charge. Les points figuratifs des solutions saturées s'alignent bien sur la courbe; on en déduit que dans chaque essai un équilibre de saturation était atteint, mais non l'état d'équilibre de composition.

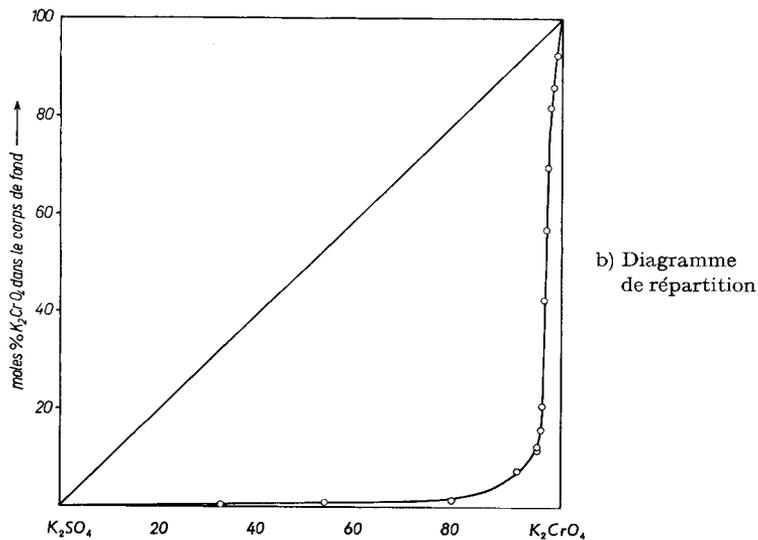
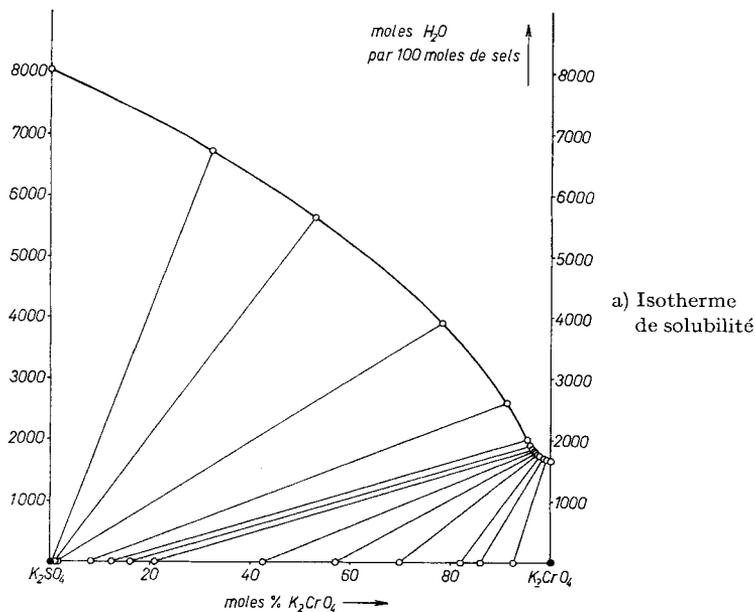


Fig. 3. Système  $K_2SO_4-K_2CrO_4-H_2O$  à  $25^\circ$

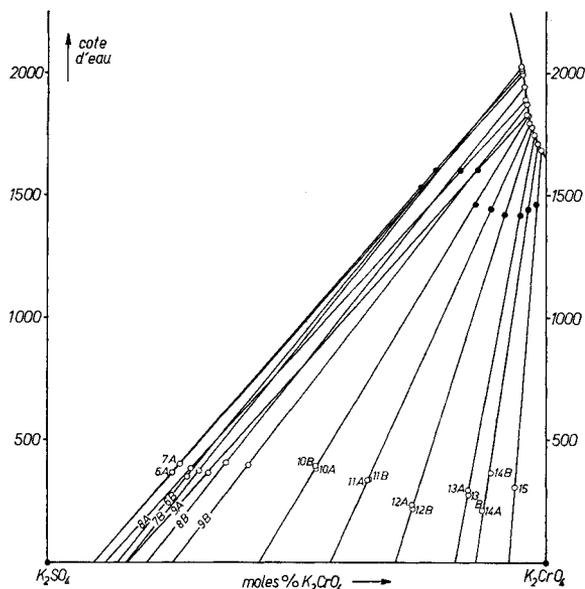


Fig. 4. Détail du système  $K_2SO_4-K_2CrO_4-H_2O$  à  $25^\circ$   
 ○ points figuratifs des solutions saturées, des corps de fond humides  
 ● points figuratifs des charges

Tableau IV. Isotherme de solubilité de  $25^\circ$  du système  $(NH_4)_2CrO_4-K_2CrO_4-H_2O$

N°	solution saturée		corps de fond humide		sec	
	moles % $K_2CrO_4$	cote d'eau	moles % $K_2CrO_4$	cote d'eau	moles % $K_2CrO_4$	phases solides
1	0,0	2282	—	—	—	$(NH_4)_2CrO_4$
2	13,6	2011	2,0	11	2,0	II
3	22,6	1840	4,5	22	4,3	II
4	31,3	1696	6,1	18	5,8	II
5	34,8	1639	7,6	19	7,3	II
6a	38,1	1577	9,0	21	8,6	I + II
6b	37,9	1580	28,2	26	28,1	I + II
7	38,7	1586	36,5	342	36,0	I
8	45,7	1622	42,9	299	42,3	I
9	54,5	1657	48,6	24	48,5	I
10	54,7	1646	50,2	308	49,1	I
11	61,5	1687	57,6	342	56,6	I
12	71,8	1686	66,3	356	64,9	I
13	79,5	1702	73,7	24	73,6	I
14	87,0	1692	81,0	161	80,4	I
15	92,3	1681	87,4	10	87,4	I
16	95,3	1668	93,6	370	93,1	I
17	97,2	1661	95,9	415	95,4	I
18	98,8	1662	98,4	423	98,3	I
19	100,0	1658	—	—	—	$K_2CrO_4$

moles %  $(NH_4)_2CrO_4 = 100 - \text{moles \% } K_2CrO_4$

point invariant de l'isotherme (moyenne des essais 6a et 6b): 38,0 moles %  $K_2CrO_4$ , cote d'eau 1579

limites d'incorporation:

phase solide II (système monoclinique),  $(NH_4, K)_2CrO_4$ : 8,6 moles %  $K_2CrO_4$

phase solide I (système orthorhombique),  $(K, NH_4)_2CrO_4$ : 35,5 moles %  $K_2CrO_4$

Le système  $K_2SO_4-K_2CrO_4-H_2O$  appartient au type I de la classification selon ROOZEBOOM. Comme dans le système  $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ , il n'y a pas d'idéalité. La fig. 3b montre qu'une partie de la courbe de répartition est presque verticale. On peut supposer que le système passe au type V de ROOZEBOOM à d'autres températures que  $25^\circ$ ; à une température « critique », la tangente au point d'inflexion atteindrait la verticale. Au-delà de cette température, la courbe de répartition deviendrait discontinue par suite de l'apparition d'une lacune de miscibilité.

Il existe plusieurs études antérieures concernant ce système [15] dont les résultats sont très divergents. La difficulté particulièrement marquée d'obtenir des cristaux mixtes homogènes  $K_2(SO_4, CrO_4)$  explique ces différences.

2.4. Le système  $(NH_4)_2CrO_4-K_2CrO_4-H_2O$ . Les deux composés limites  $(NH_4)_2CrO_4$  et  $K_2CrO_4$  n'étant pas isotypes (systèmes de cristallisation monoclinique et ortho-

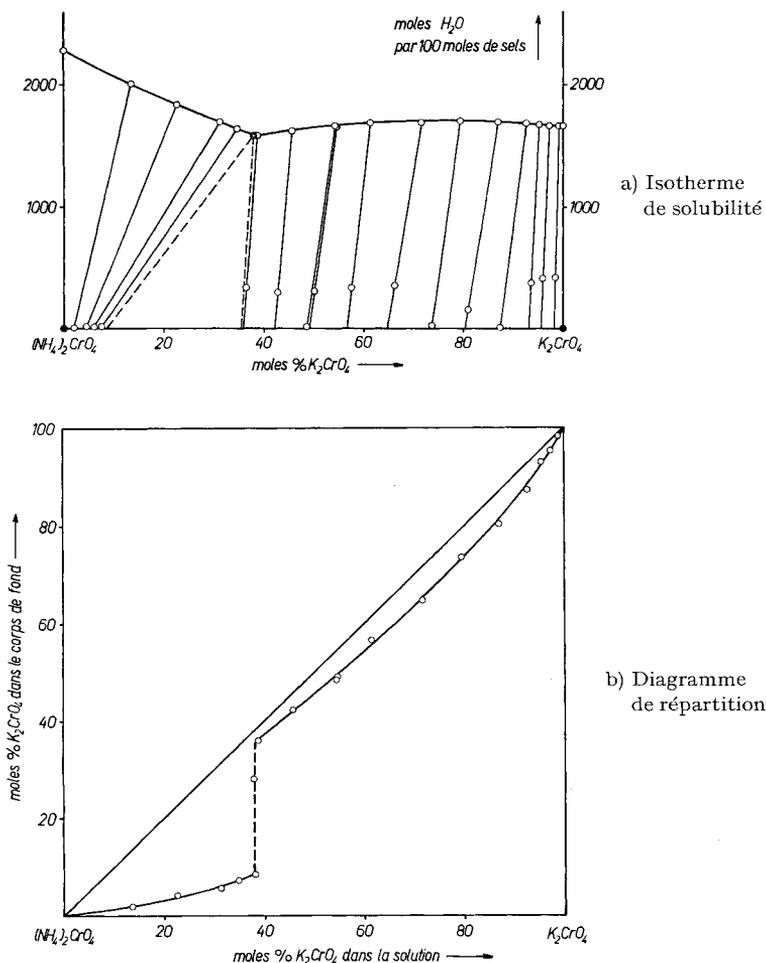


Fig. 5. Système  $(NH_4)_2CrO_4-K_2CrO_4-H_2O$  à  $25^\circ$

rhombique respectivement), nous aurons une lacune de miscibilité dans les phases solides. ARAKI [14] donne 44,50 et 83,25 moles %  $K_2CrO_4$  comme limites de la lacune de miscibilité, et il attribue au point invariant de l'isotherme une teneur de 38,34 moles % de  $K_2CrO_4$  et une cote d'eau de 1682. Nos résultats (tableau IV, fig.5) sont très différents de ceux de cet auteur.

Le système appartient au type V de ROOZEBOOM mais l'isotherme présente une allure surprenante. La branche de saturation de la phase solide II (cristaux mixtes  $(NH_4, K)_2CrO_4$ ) est normale; par contre, la courbe de saturation de la phase solide I (cristaux mixtes  $(K, NH_4)_2CrO_4$ ) présente un maximum de cote d'eau (1705 à env. 75 moles %  $K_2CrO_4$ ), mais ce minimum de solubilité ne correspond pas à une solution à saturation congruente, comme le prévoit ROOZEBOOM pour les systèmes du type III. Contrairement aux diagrammes classiques du type V selon la classification de ROOZEBOOM, ce système présente un point invariant possédant un minimum de cote d'eau.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. MERBACH, Thèse Université de Lausanne 1964.
  - [2] E. JAENECKE, Z. Elektrochem. 43, 924 (1937).
  - [3] T. ISHIKAWA, Bull. chem. Soc. of Japan 1926, 139.
  - [4] R. FLATT, J. WILHELM & G. BURKHARDT, Helv. 27, 1600 (1944).
  - [5] G. BRUNISHOLZ, J. P. QUINCHE & A. M. KALO, Helv. 47, 14 (1964).
  - [6] A. HILL & N. KAPLAN, J. Amer. chem. Soc. 60, 550 (1938).
  - [7] R. FLATT & G. BRUNISHOLZ, Helv. 34, 693 (1951).
  - [8] P. RAFF & W. BROTZ, Z. analyt. Chem. 133, 241 (1951).
  - [9] J. K. PARNAS, Z. analyt. Chem. 114, 261 (1938).
  - [10] I. M. KOLTHOFF & R. BELCHER, «Volumetric Analysis», vol. III, p. 237 Interscience, New York 1957.
  - [11] H. WILLARD & R. SCHNEIDEWIND, Trans. Electrochem. Soc 56, 333 (1939).
  - [12] A. FOCK, Z. Krystallogr. 28, 337 (1897); A. WESTON, J. chem. Soc. 1922, 1223; J. OSAKA & R. INOUE, Japan J. Chemistry 2, 87 (1925); A. E. HILL & C. M. LOUCKS, J. Amer. chem. Soc. 59, 2094 (1937); C. CALVO & E. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. 74, 1202 (1952).
  - [13] B. ROOZEBOOM, Z. physikal. Chem. 8, 521 (1891).
  - [14] S. ARAKI, Kyoto College of Science, Memoirs, A 8, 213 (1925).
  - [15] M. AMADORI, Atti Accad. Lincei [I], 28, 667 (1912); G. TAMMAN, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Fachgruppe III 1927, 399; S. K. CIRKOV, Journal de Chimie générale (russe) 11, 1076 (1941); M. HERZ, Thèse, Berlin 1895; S. Z. MAKAROV et I. G. DRUZININ, Bl. Acad. URSS Sér. Chim. 1937, 1291; A. RITTMANN & E. E. EL HINNAWI, Egypt. J. Chemistry 1, 117 (1958).
-