

128. Contribution à l'étude du système quaternaire
 $K^+ - NH_4^+ - CrO_4^{2-} - SO_4^{2-} - H_2O$: II. L'isotherme de 25°C¹⁾

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

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

(12 V 70)

Summary. The study at 25°C of the system $K^+ - NH_4^+ - CrO_4^{2-} - SO_4^{2-} - H_2O$ has shown experimentally the existence of a new type of quaternary system of solubility with two cations and two anions. The solubility diagram is characterized by the presence of two adjacent ternary limiting systems with a miscibility gap, three univariant lines (one of them being evanescent), one invariant point, three binary and one ternary miscibility gaps.

Dans une communication antérieure [2], nous avons décrit les isothermes de solubilité de 25°C des quatre systèmes ternaires limites appartenant au système quaternaire de solubilité $K^+ - NH_4^+ - CrO_4^{2-} - SO_4^{2-} - H_2O$. Dans deux de ces systèmes ternaires ($K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ et $K_2SO_4 - K_2CrO_4 - H_2O$) il y a une série continue de cristaux mixtes; dans les deux autres ($K_2CrO_4 - (NH_4)_2CrO_4 - H_2O$ et $(NH_4)_2CrO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$) une lacune de miscibilité incongruente existe à la température de 25°C.

Dans ce mémoire, nous présentons nos résultats concernant le système quaternaire. L'isotherme de 25°C est d'un type nouveau: il y a trois lignes univariantes, dont une est évanescence. Nos résultats sont fondamentalement différents de ceux d'*Ishikawa* [3] qui avait étudié ce système antérieurement.

1. Etablissement des diagrammes de solubilité. - 1.1. *Représentation du système.* Pour décrire entièrement un système ternaire $AX - BX - H_2O$ avec formation de cristaux mixtes, il faut établir à la fois l'isotherme de solubilité et un diagramme de répartition (voir par exemple [2]). Dans le cas d'un système quaternaire, il ne suffit pas de connaître l'isotherme de solubilité qui, dans la représentation de *Jaenecke*, permet de déterminer la cote d'eau de n'importe quelle solution saturée à l'aide des isohydes. Il faut encore établir un diagramme permettant de trouver la composition des cristaux mixtes qui sont en équilibre avec n'importe quelle solution saturée. On peut utiliser à cette fin un réseau de lignes d'égale incorporation (Fig. 1a: lignes u_i pour B et v_i pour Y). La solution N par exemple (coordonnées: b_N éq.-% B, y_N éq.-% Y, h moles H_2O pour 100 éq.-g de sels) est en équilibre avec des cristaux mixtes S dont les coordonnées cartésiennes b_S et y_S sont égales aux coordonnées u_N et v_N attribuées à N dans le réseau des lignes d'égale incorporation. A l'aide de ce réseau on peut donc établir par interpolation la composition des cristaux mixtes en équilibre avec n'importe quelle solution saturée. Remarquons que le réseau des lignes d'égale incorporation présente une discontinuité de part et d'autre d'une ligne univariante.

1.2. *Etablissement des limites d'incorporation.* La technique utilisée habituellement pour établir les limites d'incorporation est très laborieuse [3] [4]; elle consiste à

¹⁾ Extrait de la thèse de *A. Merbach* [1].

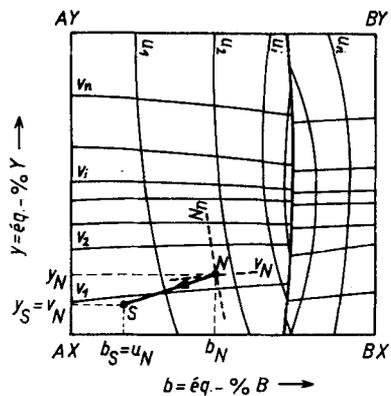


Fig. 1 a

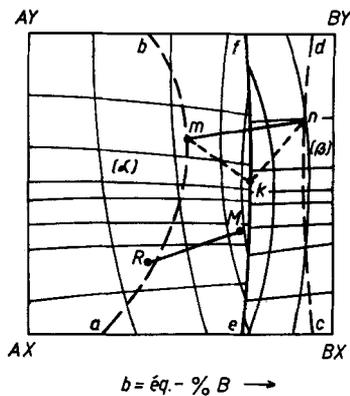


Fig. 1 b

Fig. 1. Réseau de lignes d'égale incorporation

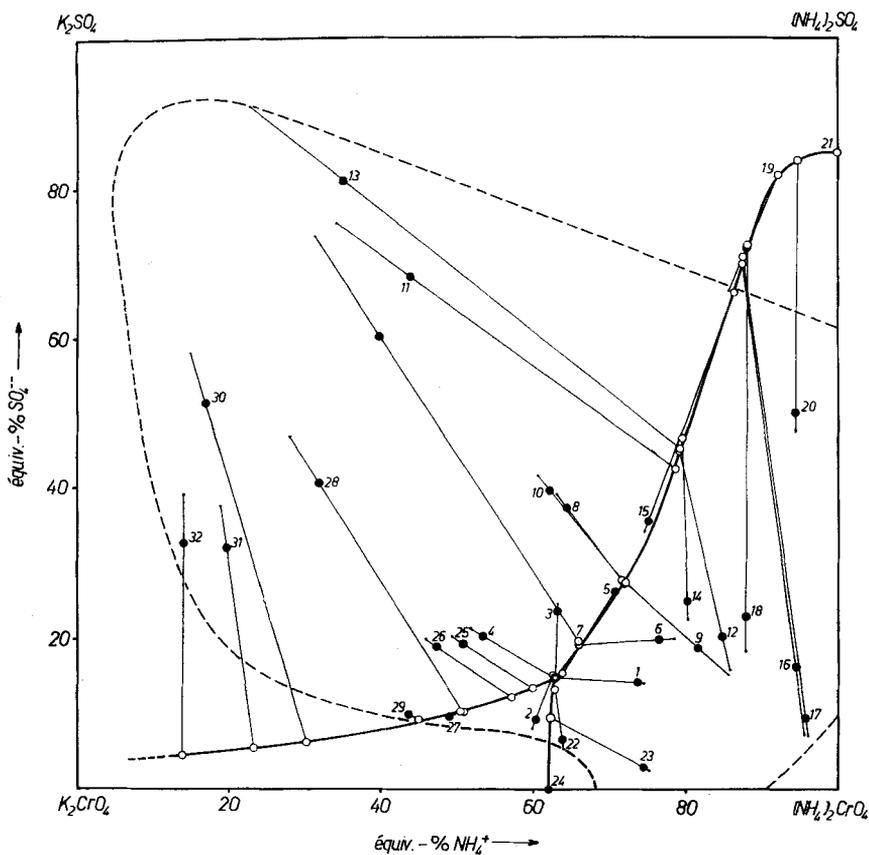


Fig. 2. Isotherme de 25°C du système $K^+-NH_4^+-CrO_4--SO_4--H_2O$
Essais comportant des solutions saturées en deux ou trois phases solides

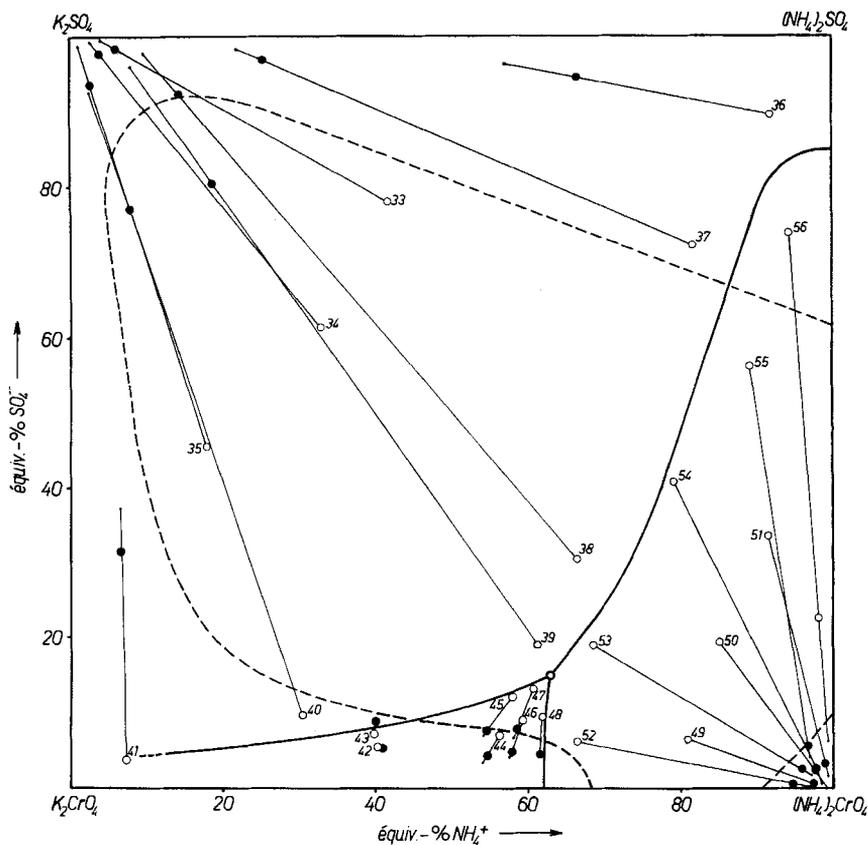


Fig. 3. Isotherme de 25° C du système $K^+-NH_4^+-CrO_4^{--}-SO_4^{--}-H_2O$
Essais comportant des solutions saturées en une phase solide

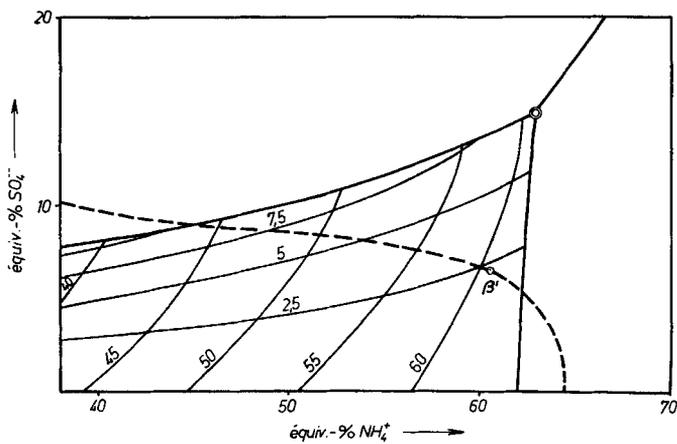


Fig. 4. Isotherme de 25° C du système $K^+-NH_4^+-CrO_4^{--}-SO_4^{--}-H_2O$
Réseau des lignes d'égal incorporation de la phase β

Isotherme de solubilité de 25°C du système $K^+ - NH_4^+ - CrO_4^{2-} - SO_4^{2-} - H_2O$

No	Solution saturée			Corps de fond humide			sec	
	éq.-% NH_4^+	éq.-% SO_4^{2-}	cote d'eau	éq.-% NH_4^+	éq.-% SO_4^{2-}	cote d'eau	éq.-% NH_4^+	éq.-% SO_4^{2-}
a) Solutions saturées en cristaux mixtes des types α , β et γ								
1	62,9	14,9	1517	73,7	14,3	96	74,4	14,2
2	62,6	15,3	1521	60,4	9,4	264	59,9	8,2
3	62,9	14,9	1525	63,2	23,9	168	63,2	24,7
4	62,9	14,9	1531	53,4	20,4	224	50,8	21,0
b) Solutions saturées en cristaux mixtes des types α et γ								
5	63,8	15,5	1522	70,8	26,4	118	71,4	27,3
6	66,0	19,3	1546	76,6	20,0	247	78,6	20,1
7	66,0	19,8	1535	39,8	60,4	372	31,3	73,7
8	71,7	27,8	1574	62,2	39,8	228	60,6	41,8
9	72,2	27,6	1566	81,7	18,9	466	85,7	15,3
10	72,0	27,3	1568	64,4	37,5	237	63,1	39,3
11	78,8	42,7	1495	43,8	68,3	324	34,2	75,4
12	79,3	45,1	1494	84,9	20,4	225	85,8	16,0
13	79,4	45,4	1495	35,1	81,1	321	23,0	90,9
14	79,7	46,8	1489	80,3	25,1	149	40,4	22,6
15	86,3	66,1	1312	75,2	35,7	55	74,7	34,3
16	87,6	69,9	1253	94,6	16,3	181	95,7	7,3
17	87,7	70,8	1254	95,8	9,5	46	96,1	7,1
18	88,2	72,4	1227	88,0	23,0	102	88,0	18,5
19	92,3	81,8	1068	88,1	72,0	393	85,7	66,3
20	94,8	83,7	1040	94,5	50,2	67	94,5	47,7
21	100,0	85,0	1013	–	–	–	–	–
c) Solutions saturées en cristaux mixtes des types β et γ								
22	62,9	13,3	1530	63,9	6,7	225	64,0	5,5
23	62,4	9,6	1557	74,3	3,0	92	75,1	2,6
24	62,0	0,0	1579	–	–	–	–	–
d) Solutions saturées en cristaux mixtes des types α et β								
25	60,0	13,5	1541	50,8	19,4	212	51,8	21,4
26	57,2	12,3	1571	47,3	19,0	207	45,9	20,0
27	50,5	10,4	1603	49,0	9,7	351	48,6	9,5
28	50,9	10,3	1615	31,9	40,8	272	28,0	47,0
29	45,0	9,5	1643	43,7	10,0	248	43,4	10,1
30	30,2	6,3	1709	17,0	51,5	219	15,0	58,2
31	23,5	5,5	1739	19,7	32,1	297	18,9	37,6
32	13,8	4,6	1740	14,0	32,7	326	14,1	39,2
e) Solutions saturées en cristaux mixtes du type α								
33	41,7	78,0	4154	6,0	98,4	216	4,0	99,5
34	32,8	61,3	4361	3,9	97,7	171	2,7	99,2
35	17,9	45,5	4611	2,7	93,5	445	1,1	98,6
36	91,8	89,5	1077	66,5	94,4	294	57,0	96,2
37	81,7	72,2	1579	25,3	96,8	91	21,8	98,3
38	66,4	30,5	1826	14,3	92,3	148	9,7	97,7
39	61,3	19,1	1701	18,7	80,6	342	8,0	96,0
40	30,6	9,7	2032	7,9	77,1	380	2,6	92,6
f) Solution saturée en cristaux mixtes du type $\alpha = \beta$								
41	7,3	3,7	1770	6,6	31,5	301	6,4	37,2

Tableau (suite)

No	Solution saturée			Corps de fond humide		cote d'eau	sec	
	éq.-% NH ₄ ⁺	éq.-% SO ₄ ⁻	cote d'eau	éq.-% NH ₄ ⁺	éq.-% SO ₄ ⁻		éq.-% NH ₄ ⁺	éq.-% SO ₄ ⁻
g) Solutions saturées en cristaux mixtes du type β								
42	40,2	5,5	1668	40,9	5,3	404	41,1	5,2
43	39,8	7,2	1662	40,0	8,8	284	40,1	9,1
44	56,2	7,0	1597	54,6	4,3	354	54,1	3,5
45	57,9	12,1	1572	54,5	7,6	190	54,1	7,0
46	59,2	9,0	1572	57,8	4,8	203	57,6	4,2
47	60,7	13,2	1545	58,5	7,8	266	58,1	6,7
48	61,9	9,4	1557	61,5	4,5	174	61,5	3,9
h) Solutions saturées en cristaux mixtes du type γ								
49	80,9	8,5	1877	97,3	0,6	38	97,7	0,4
50	85,1	19,4	1835	97,5	2,4	261	99,6	0,4
51	91,5	33,6	1785	98,9	3,3	99	99,3	1,6
52	66,4	6,2	1642	94,6	0,6	123	96,9	0,1
53	68,5	19,0	1593	95,8	2,5	66	97,0	1,7
54	79,1	40,7	1560	97,7	2,6	54	98,4	0,7
55	89,1	56,1	1481	96,6	5,6	43	96,8	4,1
56	94,3	73,9	1245	98,1	22,6	300	99,3	6,3

éq.-% K⁺ = 100-éq.-% NH₄⁺ éq.-% CrO₄⁻ = 100-éq.-% SO₄⁻

cote d'eau = moles H₂O/100 moles (K, NH₄)₂(CrO₄, SO₄)

point invariant de l'isotherme: 62,9 éq.-% NH₄⁺, 14,9 éq.-% SO₄⁻; cote d'eau 1526

phase solide α (système orthorhombique): (NH₄, K)₂(SO₄, CrO₄), teneur élevée en sulfate

phase solide β (système orthorhombique): (NH₄, K)₂(CrO₄, SO₄), teneur élevée en chromate

phase solide γ (système monoclinique): (NH₄, K)₂(CrO₄, SO₄), chromate d'ammonium avec faible incorporation de potassium et de sulfate

réaliser des charges donnant une seule phase solide comme corps de fond et une solution saturée dont le point figuratif est situé sur une ligne univariante, ou presque (par exemple la charge définie par le segment MR dans la Fig. 1b).

Nous proposons une autre méthode, valable lorsqu'il est possible d'établir avec une précision suffisante le diagramme des réseaux des lignes d'égale incorporation. Dans la Fig. 1b, la solution k appartenant à la ligne univariante e-f est en équilibre avec des cristaux mixtes de composition m (trouvée par interpolation des lignes d'égale incorporation pour la phase solide α : réseau de gauche) et avec la phase solide β de composition n (interpolation à l'aide du réseau de droite). Les points m et n sont situés sur les lignes a-b et c-d déterminant la lacune binaire de miscibilité: celles-ci peuvent ainsi être établies sans essais de solubilité particuliers.

1.3. *Techniques de travail.* La technique d'obtention des équilibres stables de saturation et de composition [5], ainsi que les méthodes d'analyse des solutions et des corps de fond (analyse chimique, diffraction de rayons X) sont identiques à celles utilisées pour les systèmes ternaires limites [2].

1.4. *Résultats.* Dans la Fig. 2, on reporte les essais de solubilité du tableau I ayant donné des solutions saturées en deux phases solides, ainsi que les essais qui ont conduit

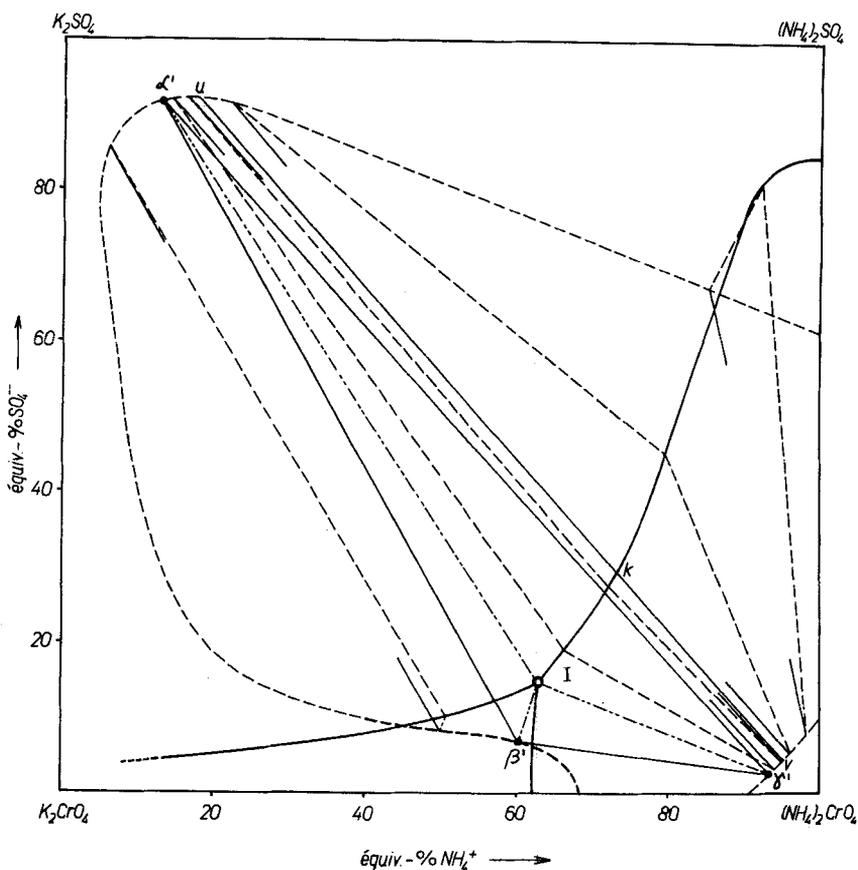


Fig. 5. Isotherme de 25°C du système $K^+ - NH_4^+ - CrO_4^{--} - SO_4^{--} - H_2O$
 Triangles de repère; lacunes binaires et ternaire de miscibilité

au point invariant de l'isotherme. Ces résultats permettent de tracer les trois lignes univariantes.

Les spectres de diffraction X des corps de fond ont montré l'existence de trois types de phases solides dans le système quaternaire (voir le tableau). Les phases α et β appartiennent au système orthorhombique, et la phase γ , au système monoclinique. Le système comporte donc trois lacunes binaires et une lacune ternaire de miscibilité. La ligne univariante qui part du point invariant vers le côté $K_2SO_4 - K_2CrO_4$ doit posséder un point d'arrêt à l'intérieur du diagramme puisque le système ternaire limite représenté par ce côté n'a pas de lacune de miscibilité. Ce point d'arrêt n'a pas pu être déterminé avec précision et pour cette raison, nous avons dessiné la ligne univariante en pointillé au-delà de l'essai 32. Notons que la prolongation de cette ligne vers le côté $K_2SO_4 - K_2CrO_4$ conduit à un point (teneur de $K_2CrO_4 = 96,5\%$), qui correspond au point d'inflexion dans le diagramme de répartition de ce système ternaire limite [2].

Mentionnons que pour être certains d'obtenir des cristaux homogènes, nous avons laissé tourner toutes les charges durant trois mois au thermostat.

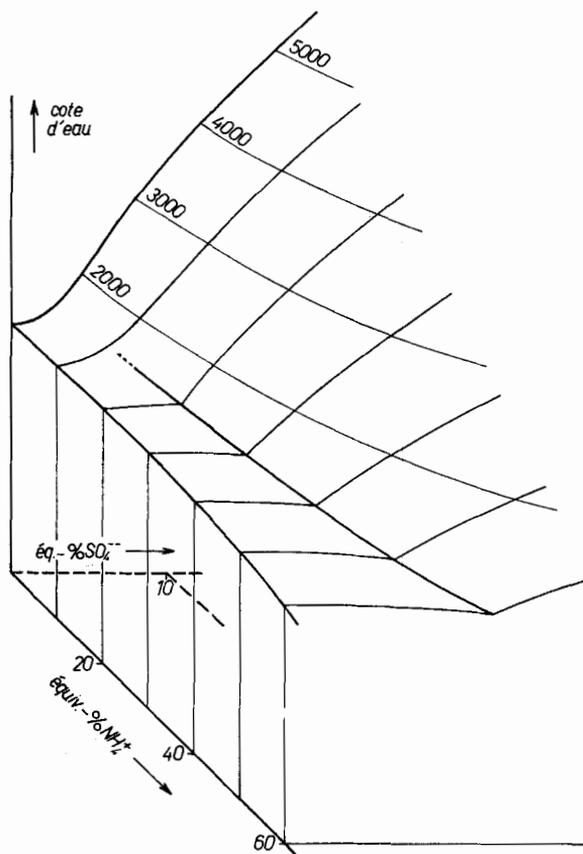


Fig. 7. Isotherme de 25°C du système $K^+-NH_4^+-CrO_4^{--}-SO_4^{--}-H_2O$

Projection cavalière de la portion du diagramme représentant la ligne univariante évanescente

invariant I de l'isotherme. On voit que les triangles concernant la ligne représentant les solutions simultanément saturées en phases α et γ changent d'inclinaison. La solution k qui possède un maximum de cote d'eau est à saturation congruente (le plan du triangle de repère k - u - v est vertical). Le point invariant I représente une solution à saturation congruente: sa projection est située à l'intérieur du triangle α' , β' , γ' représentant la lacune ternaire. Les points représentant la composition des phases limites α' et γ' ont été trouvés par estimation.

La Fig. 6 donne l'isotherme de solubilité avec les isohydes tracées pour différentes valeurs de cotes d'eau. La partie du diagramme comportant la ligne univariante évanescente est représentée en projection cavalière dans la Fig. 7.

2. Discussion. Dans la Fig. 8 nous reproduisons les résultats de l'étude d'*Ishikawa* [3]. Ce dernier a utilisé les résultats incorrects obtenus par *Araki* [6] pour les systèmes ternaires $(NH_4)_2CrO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ et $(NH_4)_2CrO_4-K_2CrO_4-H_2O$ sans les vérifier; d'autre part, dans ses essais de solubilité sur le système quaternaire, il a laissé les charges pendant deux jours seulement au thermostat. Le diagramme incorrect obtenu

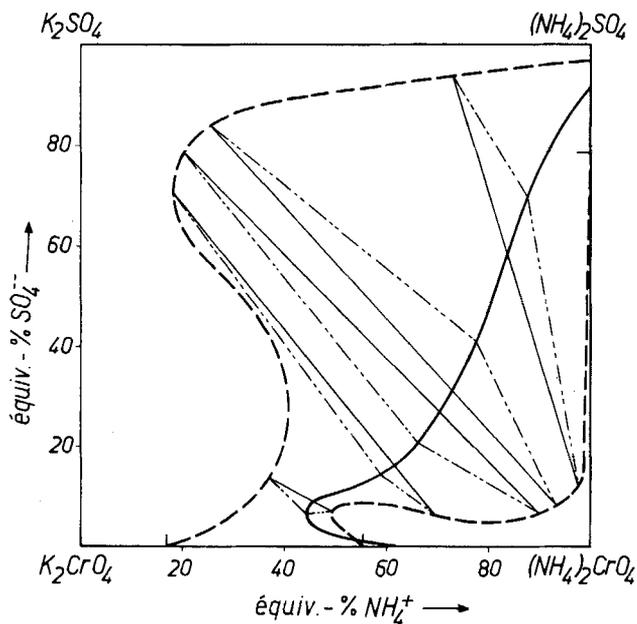


Fig. 8. Isotherme de 25°C du système $K^+ - NH_4^+ - CrO_4^{2-} - SO_4^{2-} - H_2O$ d'après les données de Ishikawa [3]

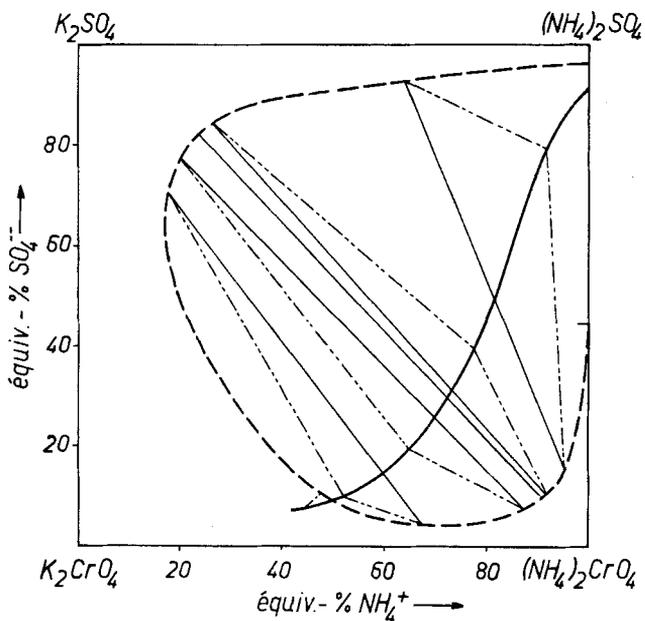


Fig. 9. Isotherme de 25°C du système $K^+ - NH_4^+ - CrO_4^{2-} - SO_4^{2-} - H_2O$ d'après les suppositions de Jaenecke [7]

par *Ishikawa* présente une seule lacune binaire de miscibilité et une ligne univariante joignant deux systèmes ternaires limites adjacents.

Jaenecke, dans son étude théorique des systèmes de solubilité [7], discute le travail d'*Ishikawa*; la forme insolite de la ligne univariante et le fait que cet auteur n'a pas obtenu de solution saturée en deux phases solides dans la région proche du côté $K_2CrO_4-(NH_4)_2CrO_4$ l'ont incité à mettre en doute les conclusions d'*Ishikawa* et également les résultats d'*Araki* concernant le système ternaire $K_2CrO_4-(NH_4)_2CrO_4-H_2O$. *Jaenecke* admet qu'il n'y a pas de lacune de miscibilité dans les phases solides de ce dernier système et il construit, sans vérification expérimentale, pour le système quaternaire le diagramme représenté dans la Fig. 9. La ligne univariante s'éteint à l'intérieur du diagramme, et la lacune de miscibilité n'atteint qu'un seul des côtés du carré de base du diagramme. Un système de ce type n'est possible que si les quatre composés limites sont isotypes. Or ceci n'est précisément pas le cas: les sels K_2SO_4 , K_2CrO_4 et $(NH_4)_2SO_4$ sont orthorhombiques, alors que $(NH_4)_2CrO_4$ est monoclinique [8].

3. Conclusion. – Notre étude à 25°C du système $K^+-NH_4^+-CrO_4^{2-}-SO_4^{2-}-H_2O$ a permis de mettre en évidence expérimentalement un type nouveau de système quaternaire de solubilité comportant deux cations et deux anions. Le diagramme de solubilité est caractérisé par l'existence de deux systèmes ternaires limites adjacents avec lacune de miscibilité, trois lignes univariantes (dont une évanescente), un point invariant, trois lacunes binaires et une lacune ternaire de miscibilité. Cette étude met en évidence l'importance de l'utilisation de techniques expérimentales adéquates lors de la détermination de systèmes de solubilité comportant des cristaux mixtes comme phases solides.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. Merbach*, Thèse Université de Lausanne, 1964.
- [2] Mémoire I: *R. Flatt, G. Brunisholz & A. Merbach*, *Helv.* 51, 2017 (1968).
- [3] *T. Ishikawa*, *Bull. chem. Soc. Japan* 1926, 139.
- [4] *E. Zimmer*, Thèse Université de Lausanne, 1953; *R. Flatt, J. Wilhelm & G. Burkhardt*, *Helv.* 27, 1600 (1944).
- [5] *G. Brunisholz, J.-P. Quinche & A. M. Kalo*, *Helv.* 47, 14 (1964).
- [6] *S. Araki*, *Kyoto College of Science, Memoirs* 48, 213 (1925).
- [7] *E. Jaenecke*, *Z. Elektrochem.* 43, 924 (1937).
- [8] *M. T. Robinson*, *J. physic. Chemistry* 62, 925 (1958); *W. H. Zachariasen & G. E. Ziegler*, *Z. Krist.* 80, 165 (1931); *A. Ogg & F. Hopwood*, *Phil. Mag.* 32, 518 (1916); *D. Jonesen Bujor*, *Z. Krist.* 105, 1364 (1944).