

ETUDE DE L'ISOTHERME 25°C DU SYSTÈME QUASI QUATERNAIRE $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ I- Isoplèthes 4 masse% NH_4NO_3 , 8 masse% NH_4NO_3 , 10 masse% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

A. Ibnlfassi^{1*} et M. Kaddami²

¹Laboratoire de Chimie Écologique, Faculté des Sciences et Techniques de Settat

²Laboratoire de Chimie Physique Appliquée, Faculté des Sciences et Techniques de Settat, Algire

The solid–liquid equilibria of the quasi-quaternary system $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ were studied at 25°C by using a synthetic method based on conductivity measurements.

Three isoplethic sections has been established at 25°C and the stable solid phases which appear are: $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, anhydrous $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and metastable $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

Neither double salts, nor mixed crystals are observed at these temperatures and composition range.

Keywords: ammonium nitrate, copper nitrate, $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$, phase diagram, quasi-quaternary system, water, zinc nitrate

Introduction

L'élaboration rationnelle d'oxydes métalliques mixtes à partir des sels des métaux correspondants nécessite une bonne connaissance des équilibres entre phases dans les systèmes ainsi constitués.

La recherche de procédés d'obtention de catalyseurs à base d'oxydes métalliques mixtes ou de composés précurseurs de céramiques, par la voie « nitrates » nous a conduit à étudier, le système quaternaire $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ qui n'a fait l'objet d'aucune étude antérieure.

Avant d'entreprendre l'étude des équilibres liquide–solides de l'isotherme 25°C de ce système quaternaire, nous avons procédé à une étude bibliographique des systèmes ternaires limites correspondants.

Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$

Ce système a été étudié pour la première fois à 30.5°C par Meijer [1]. Il a mis en évidence l'existence de seulement deux phases solides stables, le trihydrate du nitrate de cuivre et le nitrate d'ammonium. Plus tard, Schreinemakers [2] qui étudie le même système à 30 et 40°C, annonce l'existence de l'hémipentahydrate du nitrate de cuivre en équilibre métastable, d'un sel double anhydre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot [\text{NH}_4\text{NO}_3]_3$ qui se décompose dans l'eau pour donner NH_4NO_3 et qui ne se manifeste qu'à partir de températures supérieures à

27.1°C. La troisième phase solide stable correspond au nitrate d'ammonium.

L'étude la plus récente de ce système à 25°C [3] (Fig. 1), confirme celle de Schreinemakers et met en évidence la présence de deux phases solides stables: le nitrate de cuivre trihydraté, le nitrate d'ammonium (IV) et d'une phase solide métastable, l'hémipentahydrate du nitrate de cuivre.

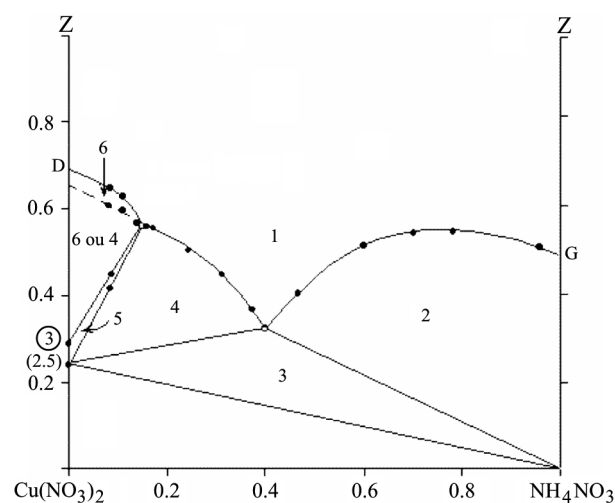


Fig. 1 Système $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$. Isotherme 25°C : Représentation de Jänecke. (3) : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (2.5) : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$; (IV) : NH_4NO_3 (IV) ; L : liquide; 1 : L ; 2 : (IV)+L ; 3 : (IV)+(2.5)+L ; 4 : (2.5)+L ; 5 : (3)+(2.5)+L ; 6 : (3)+L.: équilibre métastable de (2.5)

* Author for correspondence: aibnlfassi@hotmail.com

Système ternaire H₂O–Zn(NO₃)₂–NH₄NO₃

Ce système a été étudié de –20 à 25°C [3–5]. Les résultats concernant l'isotherme 25°C sont illustrés sur la Fig. 2. Les phases solides présentes à cette température sont l'hexahydrate du nitrate de zinc et le nitrate d'ammonium(IV).

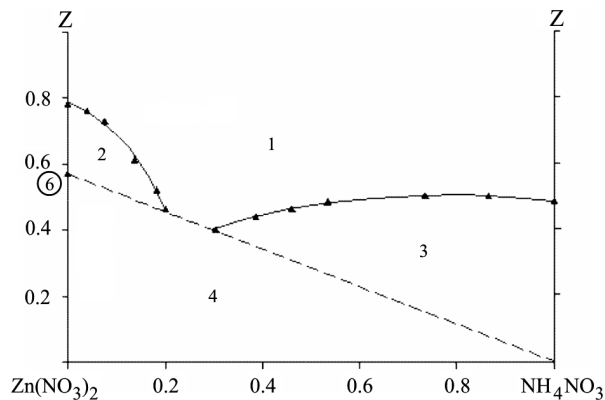


Fig. 2 Système H₂O–Zn(NO₃)₂–NH₄NO₃.
Isotherme 25°C : Représentation de Jänecke (IV) :
NH₄NO₃(IV) ; ⑥ : Zn(NO₃)₂·6H₂O ; L : Liquide ;
1 : L ; 2 : ⑥+L ; 3 : (IV)+L ;
4 : Domaine inaccessible à partir des constituants de
départ [Zn(NO₃)₂·6H₂O et NH₄NO₃]

Système ternaire H₂O–Zn(NO₃)₂–Cu(NO₃)₂

Aucun équilibre métastable n'a été observé lors de la première étude de ce système à 25°C en 1978 par El'tsova [6]. Seulement deux phases solides stables ont été mises en évidence et qui correspondent à l'hexahydrate du nitrate de zinc et au trihydrate du nitrate de cuivre.

L'étude ultérieure de ce système à 30°C [7], a révélé l'existence en équilibre métastable de l'hémipentahydrate du nitrate de cuivre en plus du trihydrate du nitrate de cuivre et de l'hexahydrate du nitrate de zinc.

Une étude plus récente de ce système à 25°C [3], met en évidence l'existence de trois phases solides stables, l'hexahydrate du nitrate de zinc, le nitrate de cuivre anhydre, le trihydrate du nitrate de cuivre et une phase solide métastable, l'hémipentahydrate du nitrate de cuivre (Fig. 3).

La connaissance des trois systèmes ternaires limites H₂O–Zn(NO₃)₂–Cu(NO₃)₂, H₂O–Zn(NO₃)₂–NH₄NO₃, H₂O–Cu(NO₃)₂–NH₄NO₃ permet de prévoir une ou plusieurs ébauches plausibles de l'isotherme 25°C du système quaternaire: H₂O–Zn(NO₃)₂·6H₂O–Cu(NO₃)₂·3H₂O–NH₄NO₃. Afin de définir avec précision les différents domaines de cristallisation, nous avons entrepris l'étude de trois coupes isopléthiques convenablement choisies et dont les équations sont les suivantes:

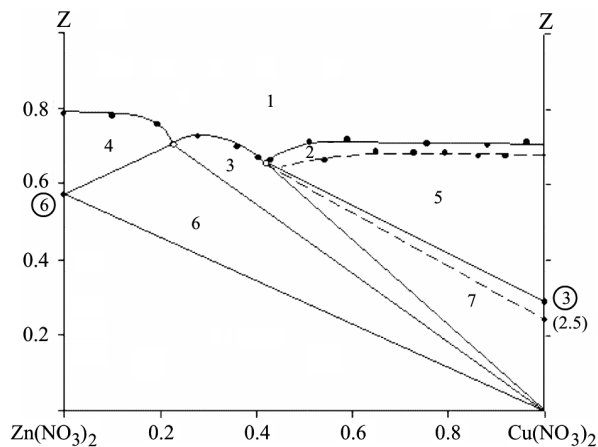


Fig. 3 Système H₂O–Cu(NO₃)₂–Zn(NO₃)₂. Isotherme 25°C :
Représentation de Jänecke: Equilibre métastable de
Cu(NO₃)₂·2.5H₂O ; ③ : Cu(NO₃)₂·3H₂O ;
(2.5) : Cu(NO₃)₂·2.5H₂O métastable ; ⑥ : Cu(NO₃)₂
anhydre ; ⑥ : Zn(NO₃)₂·6H₂O. 1 : Liquide ; 2 : ③+L ;
3 : ⑥+L ; 4 : ⑥+L ; 5 : (2.5) ou ③+L ; 6 : ⑥+⑥+L ;
7 : ⑥+③+L ou ③+(2.5)+L

$$U[\text{NH}_4\text{NO}_3]=4 ; U[\text{NH}_4\text{NO}_3]=8 ; X[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]=10$$

X, Y, Z et U sont les coordonnées de Jänecke [8].

$$X=100[\text{masse de Zn}(\text{NO}_3)_2]/m_t$$

$$Y=100[\text{masse de Cu}(\text{NO}_3)_2]/m_t$$

$$Z=100[\text{masse de H}_2\text{O}]/m_t$$

$$U=100[\text{masse de NH}_4\text{NO}_3]/m_t$$

$$m_t = \text{masse totale du mélange anhydre.}$$

Méthodes expérimentales

Les courbes de solubilité sont déterminées par une méthode synthétique basée sur des mesures de conductivité [9–11]. Elle consiste en pratique, à ajouter progressivement un solvant à un mélange salin, à mesurer la conductivité de la solution en équilibre thermodynamique et à représenter son évolution en fonction de la quantité de liquide ajoutée. Les courbes obtenues présentent des points anguleux et des paliers qui correspondent aux transformations de phase. L'analyse d'une série de mélanges permet de définir les courbes de liquidus et de déterminer les compositions des solutions invariantes et des phases solides; anhydres ou hydratées.

L'identification des hydrates du nitrate de zinc et du nitrate de cuivre, a été conduite par la méthode des restes de Schreinemakers [12]. Les sels de départ sont le nitrate d'ammonium anhydre, l'hexahydrate de nitrate de zinc et le trihydrate du nitrate de cuivre. Ce sont des produits Prolabo, dont la pureté est supérieure respectivement à 99.5 et 98.5%. La hauteur minimale

en eau des mélanges préparés à partir de ces sels de départ est définie par le plan oblique d'équation: $Z=0.5702X+0.2879Y$. Sa trace dans le diagramme spatial du système quaternaire est représentée par la Fig. 4.

Les mélanges dont les hauteurs en eau sont en dessous de ce plan ne sont accessibles que par une éventuelle évaporation de l'eau initialement contenue dans les hydrates de départ.

L'eau utilisée a été bidistillée. Sa conductivité vers 18°C est de l'ordre de 6 μ S.

La composition des produits de départ et des différentes phases observées est déterminée par le dosage des ions zinc par spectroscopie d'absorption atomique et des ions nitrate au moyen d'une électrode spécifique.

Résultats expérimentaux

Le système quasi quaternaire a été étudié à 25°C. Les phénomènes observés sont décrits graphiquement dans la représentation dite de Jänecke [8]. Le diagramme isotherme-isobare est représenté à l'intérieur d'un prisme droit dont la base est un triangle équilatéral. La base exprime les proportions relatives des sels, la côte en eau est donnée par l'axe vertical. Le point représentatif de l'eau pure est rejeté à l'infini.

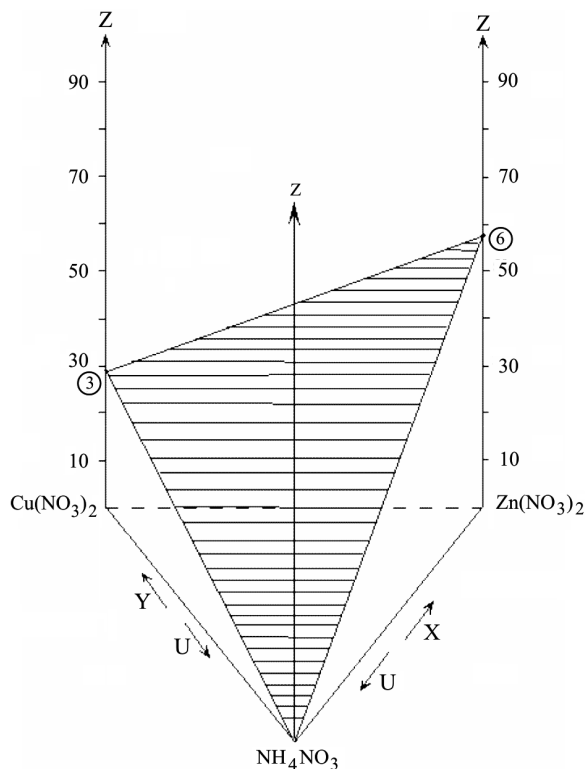


Fig. 4 Système quaternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4(\text{NO}_3)$. Isotherme 25. Trace de la coupe : $Z=0.5702X+0.2879Y$ dans le diagramme spatial. $\textcircled{6}$: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\textcircled{3}$: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tableau 1 Système quaternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4(\text{NO}_3)$; isotherme 25°C; isoplèthe $U [\text{NH}_4\text{NO}_3]=4$

X	Y	U	Z_1	Phases solides en équilibre avec la solution saturée	Z_2	Phases solides en équilibre avec la solution saturée	Z_3	Phases solides en équilibre avec la solution saturée
10	86	4	–	–	–	–	63.73	$\textcircled{3}$
20	76	4	53.7	$\textcircled{3}+\textcircled{6}$	–	–	64.60	$\textcircled{3}$
26	70	4	51.6	$\textcircled{3}+\textcircled{6}$	–	–	62.64	$\textcircled{3}$
32	64	4	50.6	$\textcircled{3}+\textcircled{6}$	–	–	63	$\textcircled{3}$
48	48	4	–	–	48.85	$\textcircled{6}$	61.18	$\textcircled{3}$
53	43	4	–	–	52.60	$\textcircled{6}$	58.60	$\textcircled{3}$
58.5*	37.5*	4*	–	–	–	–	56*	$\textcircled{3}+\textcircled{6}$
59	37	4	–	–	52.62	$\textcircled{6}+\textcircled{3}$	56.62	$\textcircled{6}$
64	32	4	49.96	$\textcircled{3}+\textcircled{6}$	57.3	$\textcircled{6}+\textcircled{3}$	65.60	$\textcircled{6}$
69	27	4	54.34	$\textcircled{3}+\textcircled{6}$	60.77	$\textcircled{6}+\textcircled{3}$	65.43	$\textcircled{6}$
72	24	4	57.43	$\textcircled{3}+\textcircled{6}$	61.26	$\textcircled{6}+\textcircled{3}$	63.59	$\textcircled{6}$
74	22	4	56.26	$\textcircled{3}+\textcircled{6}$	–	–	61.59	$\textcircled{6}+\textcircled{3}$
78	18	4	–	–	61.32	$\textcircled{6}+\textcircled{3}$	67.99	$\textcircled{6}$
85	11	4	–	–	–	–	71.62	$\textcircled{6}$

*Point de double saturation obtenu par extrapolation des courbes de liquidus de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ anhydre
 $\textcircled{3}$: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\textcircled{6}$: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ anhydre; $\textcircled{6}$: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tableau 2 Système quaternaire H₂O–Zn(NO₃)₂–Cu(NO₃)₂–NH₄(NO₃); isotherme 25°C; isoplèthe U[NH₄NO₃]=8

<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>U</i>	<i>Z</i> ₁	Phases solides en équilibre avec la solution saturée	<i>Z</i> ₂	Phases solides en équilibre avec la solution saturée	<i>Z</i> ₃	Phases solides en équilibre avec la solution saturée
88	4	8	–	–	–	–	67.00	Ⓞ
84	8	8	–	–	–	–	65.90	Ⓞ
78	14	8	57.00	–	–	Ⓞ+Ⓞ	63.94	Ⓞ
73	19	8	52.24	Ⓞ+Ⓞ	55.66	Ⓞ+Ⓞ	61.38	Ⓞ
72.5	19.5	8	–	–	55.50	Ⓞ+Ⓞ	59.24	Ⓞ
71	21	8	–	–	–	–	55.50	Ⓞ+Ⓞ
70	22	8	–	–	55.60	Ⓞ+Ⓞ	60.50	Ⓞ
68	24	8	49.91	Ⓞ+Ⓞ	54.20	Ⓞ+Ⓞ	59.90	Ⓞ
66	26	8	50.14	Ⓞ+Ⓞ	–	–	57.64	Ⓞ
64.5	27.5	8	48.60	Ⓞ+Ⓞ	–	–	54.60	Ⓞ
64	28	8	–	–	–	–	54.00	Ⓞ+Ⓞ
63	29	8	48.85	Ⓞ+Ⓞ	–	–	54.28	Ⓞ
57.5	34.5	8	–	–	49.88	Ⓞ	55.00	Ⓞ
56	36	8	–	–	47.98	Ⓞ	55.40	Ⓞ
55*	37*	8*	45.00	Ⓞ+Ⓞ+Ⓞ	–	–	–	–
50	42	8	–	–	47.70	Ⓞ+Ⓞ	55.70	Ⓞ
44	48	8	–	–	47.59	Ⓞ+Ⓞ	56.00	Ⓞ
41	51	8	–	–	45.80	Ⓞ+Ⓞ	56.66	Ⓞ
39	53	8	–	–	46.50	Ⓞ+Ⓞ	57.50	Ⓞ
37	55	8	45.40	–	–	–	56.90	Ⓞ
34	58	8	44.67	–	48.09	Ⓞ+Ⓞ	58.95	Ⓞ
33	59	8	45.40	–	50.40	Ⓞ+Ⓞ	58.40	Ⓞ
30	62	8	44.95	–	50.66	Ⓞ+Ⓞ	59.24	Ⓞ
27	65	8	44.96	–	51.20	Ⓞ+Ⓞ	58.11	Ⓞ
24	68	8	44.80	–	51.70	Ⓞ+Ⓞ	59.10	Ⓞ
11	81	8	–	–	–	–	59.60	Ⓞ
9	83	8	–	–	–	–	61.14	Ⓞ
6	86	8	–	–	–	–	59.60	Ⓞ
3	89	8	–	–	–	–	61.05	Ⓞ

*Point obtenu par extrapolation des deux courbes liquidus autour. Ⓞ: Cu(NO₃)₂·3H₂O; Ⓞ: Cu(NO₃)₂ anhydre; Ⓞ: Zn(NO₃)₂·6H₂O

Isoplèthe U[NH₄NO₃]=4

L'expérimentation a été conduite par conductimétrie pour des compositions en sels allant jusqu'à 86% en nitrate de zinc.

Les valeurs numériques sont regroupées dans le Tableau 1 et sont représentées dans la Fig. 5.

Les phases solides qui se manifestent lors de cette coupe sont le trihydrate du nitrate de cuivre, le nitrate de cuivre anhydre et l'hexahydrate de nitrate de zinc.

Les compositions des points de double saturation sont:

$$I : X=58.5 ; Y=37.5 ; U=4 ; Z=56 :$$



$$J : X=74 ; Y=22 ; U=4 ; Z=61.59 :$$



Isoplèthe U[NH₄NO₃]=8

Cette coupe traverse les mêmes domaines de phases que la précédente mais le domaine de solubilité du nitrate de cuivre anhydre est plus réduit.

Les résultats expérimentaux sont illustrés sur la Fig. 6 et les valeurs numériques correspondantes sont regroupées dans le Tableau 2.

Les points de double saturation ont pour composition:

$$k : X=71 ; Y=21 ; U=8 ; Z=55.5 :$$

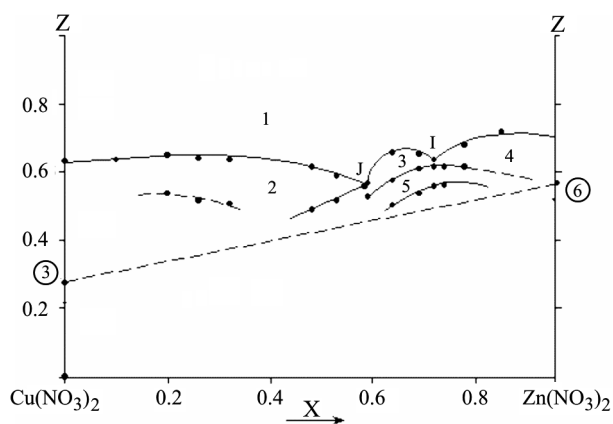


Fig. 5 Système quaternaire
 $H_2O-Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)$
 Isotherme 25°C: isoplèthe $U [NH_4NO_3]=4$
 ③ : $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; ⑥ : $Cu(NO_3)_2$ anhydre ;
 ⑥ : $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; L : Liquide ; 1 : L ; 2 : ③+L ;
 3 : ⑥+L ; 4 : ⑥+L ;
 5 : ⑥+⑥ +L.: trace du plan $Z=0.5702X+0.2879Y$

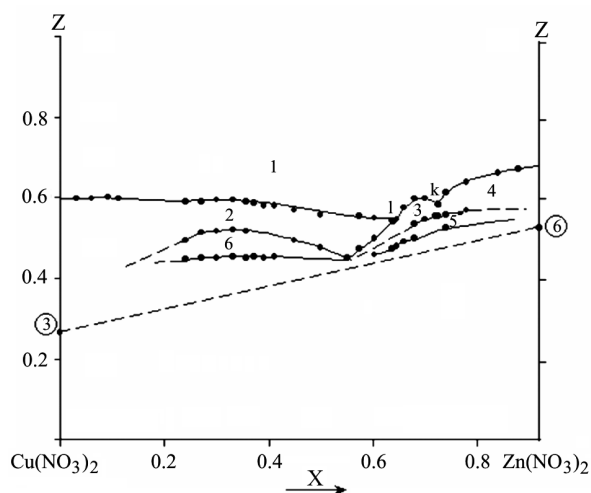


Fig. 6 Système quaternaire
 $H_2O-Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)$
 Isotherme 25°C : isoplèthe $U [NH_4NO_3]=8$
 ③ : $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; ⑥ : $Cu(NO_3)_2$ anhydre ;
 ⑥ : $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; L : Liquide ; 1 : L ; 2 : ③+L ;
 3 : ⑥+L ; 4 : ⑥+L ; 5 : ⑥+⑥+L ;
 6 : ③+⑥+L.: trace du plan $Z=0.5702X+0.2879Y$

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O / Cu(NO_3)_2$ anhydre

1 : $X=64$; $Y=28$; $U=8$; $Z=54$:

$Cu(NO_3)_2$ anhydre / $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

Isoplèthe $X[Zn(NO_3)_2]=10$

Cette coupe met en évidence la présence de trois nappes de cristallisation qui correspondent au nitrate d'ammonium(IV), à l'hémipentahydrate du nitrate de cuivre et au trihydrate du nitrate de cuivre.

Deux points de double saturation stables sont déterminés par l'intersection de la branche de solubilité de l'hémipentahydrate du nitrate de cuivre respectivement avec le trihydrate du nitrate de cuivre

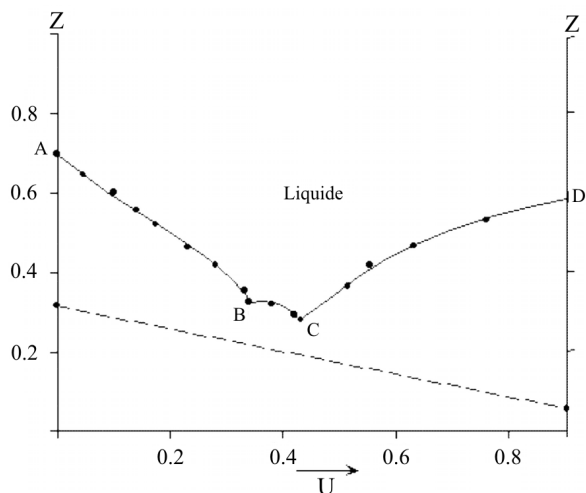


Fig. 7 Système quaternaire
 $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)-H_2O$
 Isotherme 25°C : Isoplèthe $X [Zn(NO_3)_2]=10$
 AB : Liquidus de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; BC : Liquidus de
 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$; CD : Liquidus de $NH_4NO_3(IV)$

Tableau 3 Système quaternaire
 $H_2O-Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)$;
 isotherme 25°C; isoplèthe $X [Zn(NO_3)_2]=10$

X	Y	U	Z	Phases solides en équilibre avec la solution saturée
10*	90*	0*	70*	③
10	86	4	63.73	③
10	80	10	60.00	③
10	76	14	55.56	③
10	72.5	17.5	52.16	③
10	67	23	46.49	③
10	62	28	41.87	③
10	57	33	35.36	③
10	56	34	32.50	③+(2.5)
10	52	38	32.00	(2.5)
10	48	42	28.50	(2.5)
10	46.5	43.5	28.50	(2.5)+(IV)
10	35	55	41.76	(IV)
10	38.5	51.5	36.78	(IV)
10	27	63	46.80	(IV)
10	14	76	53.06	(IV)

*Valeur expérimentale obtenue du système ternaire
 $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-H_2O$ (Chapitre V)
 ③: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; (2.5) : $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$;
 (IV) : $NH_4NO_3(IV)$.

Tableau 4 Isotherme 25°C : Méthode des restes [12]

Mélange	[Coordonnées massiques de Jänecke] composition/%				Nature de la phase dosée	Phase solide identifiée
	X	Y	U	Z		
M ₁	5	87	8	55	cristaux	③
M ₂	33	59	8	55	≈	③
M ₃	90	2	8	60	≈	⑥
M ₄	10	50	40	30	≈	(2.5)
M ₅	65	27	8	53	≈	⑩
M ₆	65.5	30.5	4	61.5	≈	⑩

③: Cu(NO₃)₂·3H₂O ; (2.5) : Cu(NO₃)₂·2.5H₂O ;

⑩: Cu(NO₃)₂ anhydre ; ⑥ : Zn(NO₃)₂·6H₂O

(point B) et le nitrate d'ammonium (point C), ils ont pour coordonnées:

B : X=10 ; Y=56 ; U=34 ; Z=32.5 :

Cu(NO₃)₂·3H₂O/Cu(NO₃)₂·2.5H₂O

C : X=10 ; Y=46.5 ; U= 43.5 ; Z=28.5 :

Cu(NO₃)₂·2.5H₂O/NH₄NO₃ (IV)

Ces résultats sont illustrés dans le Tableau 3 et la Fig. 7.

Caractérisation des phases solides

Afin de confirmer la nature des phases solides en équilibre avec les différentes solutions saturées, plusieurs mélanges (M₁, M₂, M₃, M₄, M₅, M₆) de compositions convenablement choisies ont été maintenus séparément à 25°C sous faible agitation pendant 10 jours.

Les mélanges obtenus se composent chacun d'une phase liquide en équilibre avec une phase solide.

Les résultats des dosages chimiques de ces phases solides sont rassemblés dans le Tableau 4.

Conclusions

Les équilibres liquide–solides du système quasi quaternaire eau–nitrate d'ammonium – hexahydrate du nitrate de zinc – trihydrate du nitrate de cuivre sont étudiés à 25°C à l'aide d'une méthode synthétique basée sur des mesures de conductivité.

Trois coupes isopléthiques ont été établies.

A cette température cinq espèces chimiques stables se manifestent en fonction de la composition globale: Zn(NO₃)₂·6H₂O, NH₄NO₃(IV), Cu(NO₃)₂·3H₂O, Cu(NO₃)₂·2.5H₂O et Cu(NO₃)₂ anhydre dont le domaine de cristallisation est le plus restreint.

Toutes les phases solides qui se manifestent sont stœchiométriques et ne forment ni solution solide ni sels doubles dans le domaine de composition étudié.

Références bibliographiques

- 1 G. Meijer, Rec. Trav. Chim., 43 (1924) 397.
- 2 F. A. H. Schreinemarkers, G. Berkhoff and K. Posthumus, Rec. Trav. Chim., 43 (1924) 508.
- 3 A. Ibnlfassi, K. El Kacemi and M. Kaddami, Phys. Chem. News, 14 (2003) 92.
- 4 A. Ibnlfassi, K. El Kacemi and M. Kaddami, J. Therm. Anal. Cal., 74 (2003) 341.
- 5 A. Ibnlfassi and M. Kaddami, J. Therm Anal. Cal., 76 (2004) 775.
- 6 T. P. El'tsova, A. A. Kotsyuba, V. D. Parkhomenko and N. D. Kvas, J. Vopr. Khim. Tekhnol., 53 (1978) 43.
- 7 L. Laallam, S. El Allali and M. Ferhat, Phys. Chem. News, 7 (2002) 117.
- 8 E. Jänecke, Z. Anorg. Chem., 51 (1906) 132.
- 9 R. Tenu, J. J. Counioux and R. Cohen-Addad, Bull. Soc. Chim. Fr., 82 (1979) 3.
- 10 R. Tenu and J. J. Counioux, Bull. Soc. Chim., 155 (1979) 5.
- 11 M. Kaddami, Thèse de Doctorat, Lyon 1986, p. 57.
- 12 F. A. H. Schreinemarkers, Z. Phys. Chim., 11 (1893) 76.

Reçu: décembre 26, 2003