

## EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE DU SYSTEME QUATERNAIRE $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ // $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ A $25^\circ\text{C}$

NEZIHA MNAOUAR-KALAI<sup>1</sup>, NAJIA KBIR-ARIGUIB<sup>1</sup> et MELIKA TRABELSI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centre de Chimie Appliquée, Institut National de la Recherche Scientifique et Technique

<sup>2</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, Ecole Normale Supérieure, 43, Rue de la liberté, le Bardo, Tunis (Tunisie)

(Reçu le 1 juillet 1986)

### ABSTRACT

The  $25^\circ\text{C}$  isotherm of the solubility diagram of the quaternary system  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  //  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  was established by conductimetric and analytical measurements. Isohydric curves are given. The monovariant lines of the quaternary system and the invariant quaternary points are represented in an orthogonal projection.

### RESUME

L'isotherme à  $25^\circ\text{C}$  du diagramme de solubilité du système quaternaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  //  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  est établie à partir de mesures conductimétriques et analytiques. Les courbes à teneur en eau constante sont données. Les lignes monovariantes quaternaires sont représentées en projection orthogonale, de même que les points invariants quaternaires.

### INTRODUCTION

Ce travail est motivé par la recherche d'un procédé d'extraction du potassium sous forme de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{KCl}$  à partir des saumures du Chott El Jerid situé dans le sud Tunisien.

Les éléments majeurs de ces saumures sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Une approche rationnelle du problème nécessite donc une étude de cheminement dans un système quinaire réciproque de deuxième espèce (en raison de l'existence de trois réactions de double décomposition) comportant six systèmes binaires, neuf systèmes ternaires, deux systèmes quaternaires simples et trois systèmes quaternaires réciproques.

Plusieurs de ces systèmes ont déjà été étudiés mais les résultats de la bibliographie sont fragmentaires voire incohérents. Nous avons donc entrepris, dans un premier temps, une analyse critique des résultats expérimentaux qui fera l'objet d'une mise au point ultérieure.

TABLEAU 1

Appellation et abréviations des sels

Composés chimiques	Formule chimique	Abréviation
Thenardite	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	NS
Sel de Glauber ou mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	NS10
Arcanite	$\text{K}_2\text{SO}_4$	KS
Epsomite ou sel de Bitter ou recharдите	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	MS7
Glasérite	$3 \text{K}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$	GL
Astrakanite	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4, 4 \text{H}_2\text{O}$	A
Schoénite ou picromérite	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sh

Cette analyse fait apparaître en particulier que le système quaternaire  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$  n'a fait l'objet d'aucun travail antérieur. Dans ces conditions, nous nous sommes proposés, dans un premier temps, d'établir son diagramme de solubilité.

Le système quaternaire simple  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  s'appuie sur trois systèmes binaires  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  et trois systèmes ternaires  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

Excepté le système ternaire  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , les autres systèmes ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Quant au système  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , la littérature ne cite que quelques points de la ligne monovariante correspondant probablement à la cristallisation de la glasérite [1]. Aussi avons-nous repris, dans une première étape, l'étude complète de ce système ternaire.

Nous donnons dans le Tableau 1 l'appellation des composés chimiques rencontrés dans ce système quaternaire ainsi que les abréviations correspondantes utilisées dans ce mémoire.

#### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le mode de représentation du diagramme de solubilité adopté est celui de Lechatelier et les coordonnées choisies sont celles de Janecke [2] dont les expressions sont:

$$X = \frac{(\text{K}^+)}{D} \times 100 \quad Y = \frac{2(\text{Mg}^{2+})}{D} \times 100 \quad I = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{D} \times 100$$

où ( $N^{n+}$ ) représente le nombre d'ions-gramme de l'élément  $N$  considéré,  $D$  exprime la neutralité électrique:

$$D = (K^+) + (Na^+) + 2(Mg^{2+}) = 2(SO_4^{2-})$$

$n_{H_2O}$  est le nombre de moles d'eau entrant dans la composition du système considéré.

La méthode des ensembles [3] et la méthode conductimétrique [4] ont été utilisées parallèlement pour déterminer les courbes de liquidus et les nappes de solubilité.

Dans la première méthode, le mélange, maintenu dans un bain thermostaté, est agité pendant un temps suffisamment long pour la réalisation de l'équilibre entre phases. La solution saturée et le résidu solide sont alors séparés et analysés (les points représentatifs de l'ensemble, de la solution et du reste devant être alignés dans le diagramme d'équilibre). Les phases solides présentes sont de plus identifiées par leurs spectres de rayons X.

L'analyse conductimétrique consiste à suivre l'évolution de la conductivité d'une solution saturée suite à une perturbation imposée à l'un des facteurs intensifs de l'équilibre. Pour notre part, la perturbation qui écarte le système de son état d'équilibre est l'addition de faibles quantités d'eau. On est donc amené à suivre d'une façon indirecte la variation de la résistance de la solution saturée—à l'aide d'un pont de mesure de type pont de Kohlraush—une fois l'équilibre de nouveau atteint, en fonction du volume d'eau ajoutée. Pour ce faire, un mélange de composition donnée correspondant à un domaine saturé (d'une ou plusieurs phases) est préparé, avec une bonne précision, par pesée des différents constituants puis maintenu sous agitation à  $(25 \pm 0.02)^\circ C$  dans une jaquette thermostatée. Lorsque l'équilibre est atteint la solution surnageante est prélevée par aspiration dans une cellule conductimétrique thermostatée; la résistance qui permet d'équilibrer le pont est mesurée.

La courbe obtenue, exprimant la variation de la résistance mesurée en fonction du volume d'eau ajoutée, renseigne sur la solubilisation totale du mélange et parfois sur la limite des différents domaines du diagramme. Les accidents observés sur cette courbe correspondent à la disparition d'une phase ou au passage d'un domaine à un autre. L'ensemble des points de solubilité des différents mélanges permet de tracer les lignes monovariantes du diagramme.

### *Produits utilisés*

Les matières premières utilisées sont:  $Na_2SO_4$  anhydre, produit Merck, de pureté 99%;  $K_2SO_4$  anhydre, produit Prolabo, de pureté 99.5%;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , produit Fluka, de pureté 98%.

### Méthodes de dosage

Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont dosés par spectrophotométrie d'émission de flamme (air-butane). Le dosage est effectué en milieu sulfurique 1 N.

Les ions  $\text{Mg}^{2+}$  sont dosés par complexométrie à l'EDTA en présence du noir d'ériochrome T comme indicateur en milieu tampon ammoniacal (pH = 10) [5].

La teneur en ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , bien que pouvant être atteinte à partir de l'équation d'électroneutralité, est déterminée par gravimétrie [5].

La teneur de la solution en eau est déterminée par différence à partir de la relation de conservation de la masse.

Les phases solides présentes dans le système étudié sont identifiées par leurs spectres de diffraction X.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### *Le système ternaire $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$*

Le diagramme représentatif de ce système est schématisé sur la Fig. 1. Le Tableau 2 rassemble les coordonnées des points représentatifs du liquidus de ce système ternaire exprimées en composition pondérale et en coordonnées de Janecke ainsi que la nature des phases solides en équilibre.

### *Le système quaternaire $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$*

Le système quaternaire simple  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  a été étudié par les deux méthodes complémentaires: la méthode conductimétrique et celle des ensembles.

La méthodologie adoptée pour l'établissement de ce diagramme est d'une part l'étude par conductimétrie de treize coupes isopléthiques dont la trace sur le plan de base du prisme de Janecke est représentée sur la Fig. 2 et, d'autre part, l'étude par la méthode des ensembles de plusieurs mélanges pris dans des coupes du prisme de Janecke. Cette démarche permet une meilleure définition des nappes de liquidus et essentiellement de déterminer la nature des phases solides en équilibre dans les différents domaines du diagramme.

Les résultats des solubilités obtenus par l'étude conductimétrique des coupes étudiées sont rassemblés dans le Tableau 3

Le Tableau 4 regroupe les résultats de l'analyse de la solution saturée et du solide en équilibre obtenus par la méthode des ensembles.

Les résultats obtenus par les deux méthodes citées permettent le tracé de la projection orthogonale des lignes monovariantes quaternaires sur le plan de base et la localisation des points invariants quaternaires (Fig. 3).

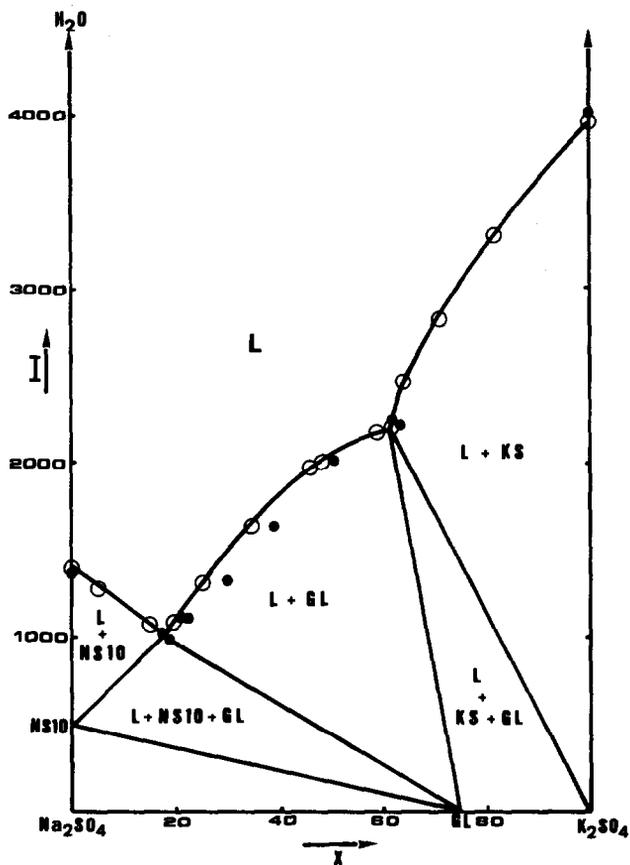


Fig. 1. Système ternaire  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , isotherme à  $25^\circ\text{C}$ . (O) Nos résultats, (●) bibliographie.

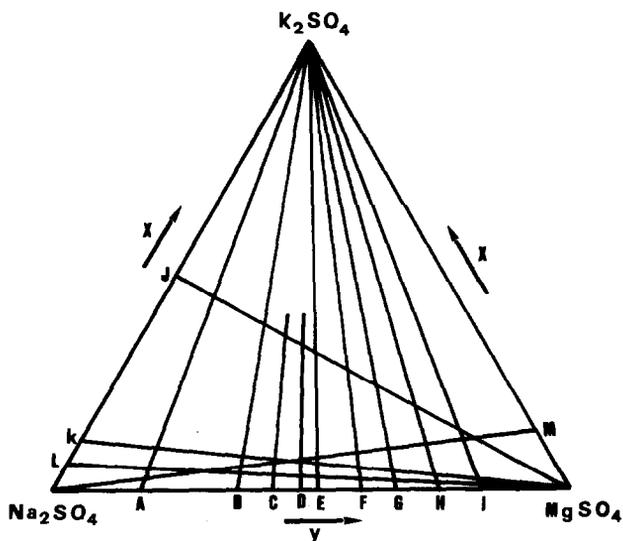


Fig. 2. Système quaternaire  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ . Coupes isopléthiques étudiées.

TABLEAU 2

Système ternaire  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , isotherme à 25°C

Solution saturée			Phases solides en équilibre			
Composition pondérale			Coordonnées de Janecke			
% $\text{K}_2\text{SO}_4$	% $\text{Na}_2\text{SO}_4$	% $\text{H}_2\text{O}$	X	Y	I	
0	21,88	78,12	0	0	1407	} $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
1,44	22,10	76,46	5,03	0	1295	
4,85	22,33	72,83	15,03	0	1093	
6,13	22,76	71,11	18,00	0	1010 <sup>a</sup>	} $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + \text{glasérite}$
6,32	21,00	72,68	19,71	0	1096	
6,98	16,93	76,08	25,15	0	1326	} $\text{glasérite}$
8,03	12,54	79,43	34,31	0	1641	
9,16	8,83	82,00	45,80	0	1983	
9,53	8,39	82,08	48,09	0	2002	
10,80	6,15	83,05	58,89	0	2189	} $\text{glasérite} + \text{K}_2\text{SO}_4$
11,26	5,70	83,04	61,67	0	2200 <sup>a</sup>	
11,27	5,67	83,06	61,82	0	2203	} $\text{K}_2\text{SO}_4$
10,57	4,84	84,59	64,05	0	2479	
10,43	3,49	86,08	70,92	0	2831	
10,48	1,93	87,59	81,61	0	3299	
10,91	0	89,09	100	0	3951	

<sup>a</sup> Valeur extrapolée.

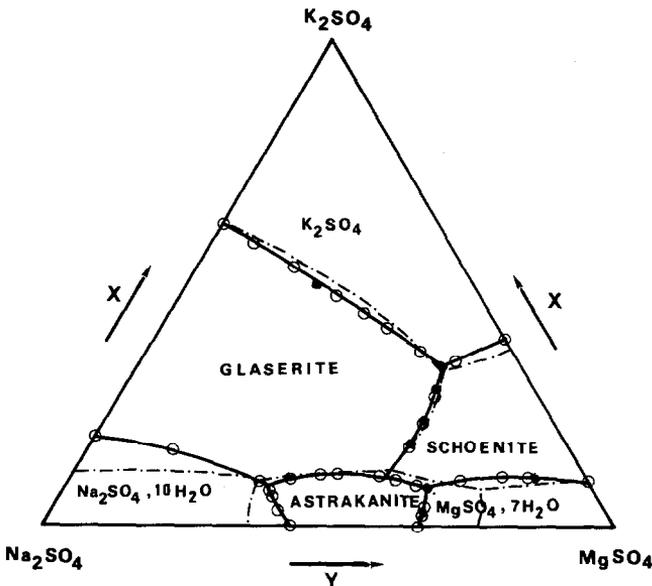


Fig. 3. Système quaternaire  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ . Projection orthogonale des lignes monovariantes sur le plan de base. (—) Isotherme à 25°C, (O) résultats de la conductimétrie, (■) résultats de l'analyse chimique, (---) isotherme à 35°C (Bayliss).

TABLEAU 3

Système quaternaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ // $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  résultats des mesures conductimétriques

Solution saturée				Phases solides en équilibre			
Composition pondérale				Coordonnées de Janecke			
% $\text{K}_2\text{SO}_4$	% $\text{MgSO}_4$	% $\text{Na}_2\text{SO}_4$	% $\text{H}_2\text{O}$	X	Y	I	
<i>Coupe A</i>							
0	3,92	21,38	74,70	0	17,77	1132	} $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
2,12	3,72	20,32	73,84	6,53	16,61	1060	
3,93	3,88	21,18	71,02	11,06	15,80	967	
6,01	4,15	22,16	67,68	15,33	15,33	835 <sup>a</sup>	} $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} +$ glasérite
6,25	3,92	21,40	68,43	16,37	14,86	887	} glasérite
7,38	2,78	15,17	74,67	24,59	13,39	1233	
8,78	1,94	10,60	78,69	35,70	11,42	1620	
9,75	1,39	7,58	81,29	46,32	9,53	1868	} glasérite + $\text{K}_2\text{SO}_4$
10,92	1,08	5,89	82,12	55,43	7,92	2016	
11,30	1,04	5,44	82,21	58,00	7,73	2040 <sup>a</sup>	
11,14	0,98	5,34	82,54	58,28	7,41	2090	} $\text{K}_2\text{SO}_4$
11,32	0,89	4,86	82,94	60,96	6,93	2251	
11,05	0,70	3,83	84,42	65,93	6,05	2437	
11,12	0,33	1,79	86,77	80,66	3,43	3224	}
10,91	0	0	89,09	100	0	3951	
<i>Coupe B</i>							
0	10,17	20,73	69,10	0	36,67	832	} $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
2,97	10,82	22,04	64,17	6,50	34,29	690	
4,82	11,93	20,29	62,96	9,33	33,47	590 <sup>a</sup>	} $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} +$ glasérite
5,18	9,56	19,48	65,78	12,07	32,25	714	} glasérite
7,77	5,81	11,84	74,58	25,31	27,39	1215	
9,83	3,37	6,86	79,94	42,53	21,08	1672	
10,46	2,76	5,62	81,16	49,02	18,70	1839	} glasérite + $\text{K}_2\text{SO}_4$
11,09	2,51	4,94	81,46	53,33	17,47	1895 <sup>a</sup>	
11,38	2,35	4,79	81,47	55,08	16,47	1967	
10,58	1,20	2,44	85,78	69,10	11,33	2711	} $\text{K}_2\text{SO}_4$
10,91	0	0	89,09	100	0	3951	
<i>Coupe C</i>							
0	13,53	21,33	65,14	0	42,81	689	} astrakanite
2,56	13,01	20,50	63,93	5,50	40,47	664	
4,67	12,99	20,23	62,11	9,67	38,93	622 <sup>a</sup>	} astrakanite + glasérite
5,52	11,33	17,83	65,32	12,61	37,45	721	} glasérite
7,33	7,63	11,76	73,27	22,35	33,67	1080	
8,69	5,43	8,56	77,32	32,12	29,06	1382	
<i>Coupe D</i>							
0	15,09	18,95	65,96	0	48,43	708	} astrakanite
2,41	14,73	18,48	64,38	5,20	45,95	671	
5,04	14,62	18,10	62,25	10,40	43,73	622 <sup>a</sup>	} astrakanite + glasérite
5,90	13,44	16,90	63,76	12,81	42,22	690	} glasérite
7,03	8,99	11,10	72,88	20,87	38,67	1047	
8,75	6,41	8,05	76,79	31,37	33,24	1331	

TABLEAU 3 (continué)

Solution saturée				Phases solides			
Composition pondérale				Coordonnées de Janecke			en équilibre
% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% MgSO <sub>4</sub>	% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> O	X	Y	I	
<i>Coupe E</i>							
0	16,10	17,63	66,27	0	51,88	713	} astrakanite
3,15	15,84	17,34	63,67	6,66	48,43	650	
5,17	15,58	16,91	62,34	10,67	46,53	622 <sup>a</sup>	} astrakanite + glasérite
5,68	14,10	15,43	64,78	12,61	45,34	696	
9,04	7,35	8,04	75,57	30,60	36,01	1267	} glasérite
9,89	6,07	6,64	77,40	26,86	32,76	1396	
10,71	5,24	5,74	78,31	42,27	29,95	1494	} glasérite + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11,22	4,49	4,92	79,37	47,23	27,37	1616	
11,22	4,53	4,83	79,42	47,33	27,67	1620 <sup>a</sup>	} K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11,02	3,75	3,99	81,24	51,60	25,47	1840	
10,90	2,25	2,46	84,39	63,43	18,97	2376	
10,91	0	0	89,09	100	0	3951	
<i>Coupe F</i>							
0	19,10	15,03	65,87	0	60,00	691	} astrakanite
2,89	18,35	14,44	64,31	6,13	56,32	659	
4,96	18,18	14,14	62,72	10,20	54,13	624 <sup>a</sup>	} astrakanite + glasérite
5,47	16,27	12,80	65,46	12,23	52,67	708	
6,80	13,57	10,68	68,95	17,20	49,69	843	} glasérite
7,58	12,51	9,84	70,07	20,06	47,97	897	
8,36	10,69	8,41	72,55	24,47	45,32	1058	} glasérite + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
10,17	7,34	5,77	76,72	36,47	38,12	1331	
11,14	6,22	4,90	77,74	42,58	34,46	1438	} K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11,34	6,15	4,67	77,84	43,67	34,27	1450 <sup>a</sup>	
11,12	4,99	3,92	79,97	48,01	31,19	1671	
10,77	2,42	1,91	84,90	64,80	21,12	2471	
10,91	0	0	89,09	100	0	3951	
<i>Coupe G</i>							
0	21,82	12,78	65,40	0	66,83	669	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
1,08	21,42	12,61	64,90	2,27	65,20	660 <sup>a</sup>	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O + astrakanite
2,65	20,98	12,29	64,09	5,51	63,15	645	astrakanite
4,05	20,62	11,99	63,33	8,33	61,40	630 <sup>a</sup>	astrakanite + schoénite
4,19	20,10	11,77	63,95	8,78	60,97	642	} schoénite
5,18	18,59	10,88	65,35	11,40	59,22	695	
6,80	15,76	9,11	68,32	16,67	55,93	810 <sup>a</sup>	schoénite + glasérite
6,78	15,45	9,05	68,71	16,85	55,57	826	} glasérite
8,96	11,36	6,65	73,02	26,70	48,99	1052	
10,19	9,53	5,58	74,70	33,03	44,76	1172	
10,65	8,51	4,98	75,85	36,63	42,35	1261	

TABLEAU 3 (continué)

Solution saturée				Phases solides en équilibre			
Composition pondérale				Coordonnées de Janecke			
% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% MgSO <sub>4</sub>	% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> O	X	Y	I	
<i>Coupe G</i>							
11,30	7,71	4,46	76,53	40,47	39,93	1325 <sup>a</sup>	glasérite + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11,05	7,20	4,21	77,64	41,48	39,11	1408	
10,78	6,18	3,62	79,42	44,61	37,02	1589	
10,76	3,66	2,14	83,43	57,56	28,36	2159	
8,90	2,00	1,17	87,93	67,31	21,85	2561	
10,86	1,07	0,62	87,45	82,47	11,72	3214	
10,91	0	0	89,09	100	0	3951	
<i>Coupe H</i>							
0	23,31	9,01	67,69	0	77,33	731	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
2,68	22,55	8,71	66,05	5,83	70,94	694	
4,38	22,16	8,51	64,96	9,33	68,40	670 <sup>a</sup>	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O + schoénite
5,11	19,91	7,69	67,29	11,79	66,45	750	schoénite
9,25	13,27	5,07	72,42	26,67	55,40	1010 <sup>a</sup>	schoénite + glasérite
9,97	12,10	4,68	73,26	30,01	52,73	1067	glasérite
11,08	10,43	3,99	74,50	35,67	48,60	1160 <sup>a</sup>	glasérite + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11,06	8,96	3,46	76,52	39,11	45,87	1309	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
10,92	3,31	1,28	84,48	63,18	27,74	2363	
10,91	0	0	89,09	100	0	3951	
<i>Coupe I</i>							
0	24,62	5,75	69,62	0	83,48	789	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
3,20	23,83	5,57	67,40	7,18	77,47	732	
4,57	23,75	5,52	66,16	10,00	75,20	700 <sup>a</sup>	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O + schoén
5,47	20,76	4,85	68,92	13,18	72,47	804	
8,67	15,20	3,55	72,57	24,75	62,82	1002	schoénite
10,23	13,24	3,09	73,44	30,83	57,74	1070	schoénite + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11,09	12,12	2,73	74,06	34,67	54,87	1120 <sup>a</sup>	
10,92	9,68	2,26	77,14	39,41	50,58	1347	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11,01	3,77	0,88	84,34	62,73	31,11	2324	
10,91	0	0	89,09	100	0	3951	
<i>Coupe J</i>							
9,53	0	8,39	82,08	48,09	0	2002	glasérite
9,10	3,92	8,00	78,97	36,99	23,09	1553	
8,39	10,70	7,38	73,53	25,48	47,03	1080	
8,23	12,46	7,24	72,06	23,41	51,31	991	
7,99	14,67	6,99	70,35	21,13	56,20	900 <sup>a</sup>	glasérite + schoénite
6,75	17,10	6,19	69,95	17,27	63,30	865	
4,61	23,91	4,06	67,42	10,43	78,32	738	schoénite
4,49	24,85	3,85	66,80	9,93	79,60	715 <sup>a</sup>	schoénite + MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
3,50	25,07	3,08	68,36	8,03	83,30	759	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
1,68	25,43	1,48	71,41	4,16	91,34	857	
0	27,12	0	72,88	0	100	898	

TABLEAU 3 (continu )

Solution saturée				Coordonnées de Janecke			Phases solides en équilibre
Composition pondérale				X	Y	I	
% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% MgSO <sub>4</sub>	% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> O				
<i>Coupe K</i>							
3,32	0	22,18	74,50	10,88	0	1180	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O
3,15	5,36	21,04	70,45	8,58	21,12	928	
3,24	10,15	21,65	64,96	7,29	33,02	706	
3,42	12,12	21,99	62,46	7,13	36,60	630 <sup>a</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O + astrakanite
3,04	13,24	20,27	63,45	6,45	40,72	652	astrakanite
1,89	21,22	12,59	64,30	3,93	63,93	647	
1,89	21,72	12,30	64,09	3,90	64,93	640 <sup>a</sup>	astrakanite + MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
1,51	22,38	10,08	66,03	3,26	70,02	690	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
0,75	24,82	4,98	69,45	1,75	83,96	785	
0	27,12	0	72,88	0	100	898	
<i>Coupe L</i>							
1,61	0	21,88	76,50	5,67	0	1300	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O
1,62	1,73	21,37	75,28	5,33	8,27	1200	
1,58	3,47	21,09	73,86	4,87	15,47	1100	
1,56	5,36	20,87	72,21	4,47	22,20	1000	
1,54	7,51	20,67	70,28	4,07	28,80	900	
1,56	9,69	20,79	67,96	3,80	34,13	800	
1,60	10,76	21,01	66,62	3,73	36,27	750	
1,62	11,77	21,47	65,14	3,60	37,87	700	
1,66	12,82	21,84	63,68	3,53	39,47	655 <sup>a</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O + astrakanite
1,61	13,18	20,95	64,26	3,47	41,13	670	astrakanite
1,34	15,61	17,78	65,27	2,93	49,40	690	
1,25	16,94	16,37	65,43	2,73	53,47	690	
1,09	19,82	14,01	65,08	2,33	61,07	670	
1,02	21,55	12,70	64,73	2,13	65,27	655 <sup>a</sup>	astrakanite + MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
0,98	21,71	12,01	65,30	2,07	66,67	670	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
0,87	22,27	10,77	66,09	1,87	69,60	690	
0,83	22,52	10,18	66,47	1,80	71,00	700	
0,59	23,68	7,46	68,27	1,33	77,87	750	
0,42	24,86	4,78	69,93	1,00	85,13	800	
0	27,12	0	72,88	0	100	898	
<i>Coupe M</i>							
0	0	21,89	78,11	0	0	1407	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O
0,34	1,26	21,54	76,86	1,20	6,40	1300	
0,63	2,57	21,27	75,53	2,07	12,20	1200	
0,98	3,99	21,03	74,01	3,00	17,73	1100	
1,35	5,54	20,85	72,26	3,87	22,93	1000	
1,76	7,33	20,67	70,23	4,67	28,13	900	
2,21	9,14	20,83	67,82	5,40	32,27	800	
2,43	10,02	21,11	66,43	5,67	33,87	750	
2,63	10,86	21,59	64,91	5,87	35,07	700	
2,77	11,43	21,87	63,93	6,00	35,87	670	
2,95	12,22	21,93	62,91	6,20	37,20	640 <sup>a</sup>	

TABLEAU 3 (continué)

Solution saturée				Coordonnées de Janecke			Phases solides en équilibre
Composition pondérale				X	Y	I	
% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% MgSO <sub>4</sub>	% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> O				
3,14	13,09	20,41	63,35	6,67	40,20	650	astrakanite
3,82	15,91	16,68	63,59	8,07	48,67	650	
4,15	17,42	15,09	63,35	8,67	52,67	640	
4,49	18,66	13,78	63,07	9,27	55,80	630	
4,63	19,34	13,30	62,73	9,47	57,20	620 <sup>a</sup>	astrakanite + schoénite
4,61	19,25	12,65	63,50	9,60	58,07	640	schoénite
4,66	19,37	12,09	63,88	9,80	59,00	650	
4,67	19,50	11,21	64,62	10,00	60,53	670	
4,73	19,83	10,08	65,36	10,33	62,67	690	
5,08	21,35	6,12	67,45	11,67	71,07	750	
5,23	21,99	3,79	68,99	12,53	76,33	800	

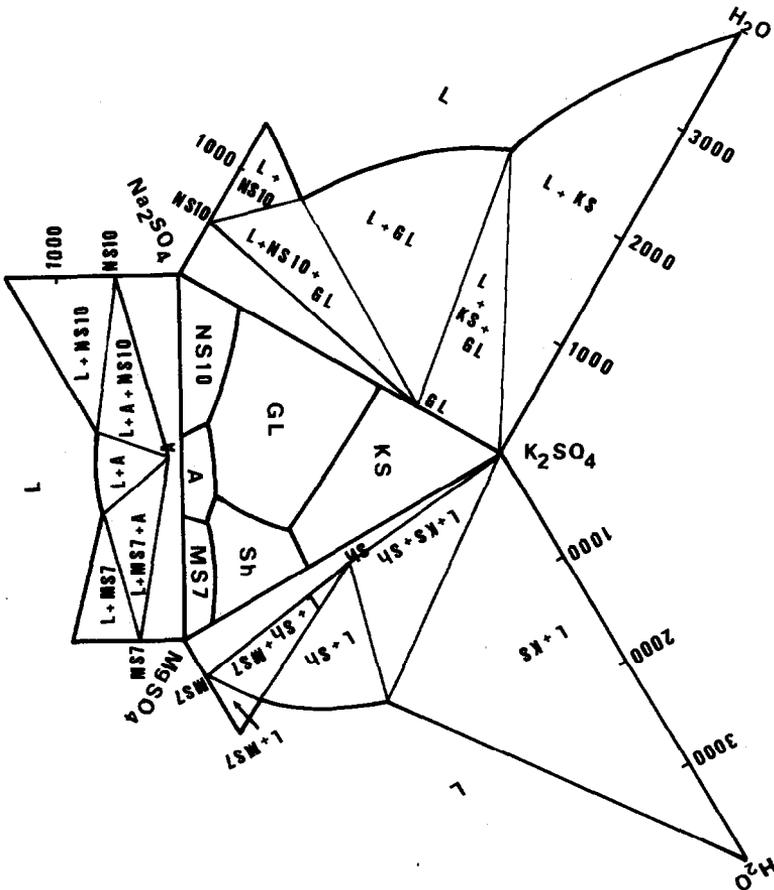
<sup>a</sup> Valeur extrapolée.Fig. 4. Système quaternaire Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O, isotherme à 25°C. Projection orthogonale des lignes monovariantes sur le plan de base et rabattement des systèmes

TABLEAU 4

Système quaternaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  résultats de l'analyse chimique

Solution saturée				Phases solides en équilibre		
Composition pondérale				Coordonnées de Janecke		
% $\text{K}_2\text{SO}_4$	% $\text{MgSO}_4$	% $\text{Na}_2\text{SO}_4$	% $\text{H}_2\text{O}$	X	Y	I
11,06	0	0	88,94	100	0	3888
10,85	0,89	1,57	86,70	77,15	9,15	2983
10,87	2,27	0	86,85	76,76	23,24	2966
10,41	0	2,65	86,94	76,21	0	3077
11,00	1,60	2,87	84,53	65,33	13,73	2428
11,10	2,94	3,43	82,53	56,75	21,76	2040
11,02	5,81	0	83,16	56,70	43,30	2069
10,84	3,43	4,10	81,64	52,04	23,82	1896
11,05	3,66	5,15	80,15	48,75	23,38	1711
10,30	4,57	5,74	79,38	42,98	27,63	1602
10,96	6,61	4,89	77,54	41,33	36,07	1414
9,27	3,64	8,99	78,10	36,24	20,62	1477
9,78	8,29	7,07	74,86	32,10	39,41	1189
8,34	3,54	12,61	75,51	28,83	17,70	1262
7,63	3,45	16,00	72,91	23,66	15,50	1093
7,61	8,49	10,79	73,11	22,96	37,11	1067
7,13	3,47	18,43	70,96	20,50	14,46	987
6,83	3,32	18,50	71,35	19,90	14,00	1005
6,67	8,27	12,36	72,70	19,72	35,42	1040
6,10	8,22	13,34	72,34	17,76	34,61	1018
3,95	20,85	11,14	64,05	8,27	63,15	648
6,18	14,93	12,27	66,62	14,42	50,46	752
5,94	13,16	17,86	63,04	12,66	40,62	650
5,57	14,98	14,44	65,01	12,38	48,23	699
9,25	12,66	4,66	73,44	27,78	55,04	1067
7,83	14,25	6,70	71,22	21,35	56,23	939
7,04	15,73	8,93	68,29	17,26	55,86	810
10,57	11,54	3,47	74,43	33,53	52,98	1142
10,53	11,73	3,45	74,29	33,16	53,49	1132
10,24	11,43	3,50	74,82	32,95	53,24	1164
7,05	18,29	0	74,66	21,04	78,96	1077
6,43	18,58	5,41	69,58	16,09	67,31	842
6,05	15,81	9,33	68,81	14,99	56,67	824
5,94	17,23	8,90	67,93	14,21	59,67	786
5,73	20,92	5,25	68,11	13,50	71,34	776
10,87	12,52	0	76,61	37,48	62,52	1278
10,64	12,31	0	77,04	37,39	62,61	1309
4,19	26,24	0	69,58	9,93	90,07	798
0	23,06	7,43	69,51	0	78,54	791
0	25,08	3,36	71,56	0	89,81	856
1,43	26,50	0	72,07	3,59	96,41	876

TABLEAU 4 (continué)

Solution saturée				Phases solides en équilibre			
Composition pondérale				Coordonnées de Janecke			
% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% MgSO <sub>4</sub>	% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> O	X	Y	I	
3,95	20,85	11,14	64,05	8,27	63,15	648	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O + scho� + astra astrakanite
3,87	20,97	11,12	64,04	8,08	63,41	647	
3,68	16,06	16,79	63,47	7,75	48,91	646	

Cette projection de l'isotherme à 25 C du système quaternaire considéré avec les rabattements des différents systèmes ternaires limites constituant les faces du prisme de Janecke est représentée sur la Fig. 4.

Une représentation de cette isotherme en perspective est donnée dans la Fig. 5.

Les courbes à teneur en eau constante dans le système quaternaire considéré sont schématisées sur la Fig. 6.

## DISCUSSION

Les domaines de cristallisation à 25 C de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O, de MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, de 3 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (glasérite), de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · MgSO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (schoénite) et de MgSO<sub>4</sub> · Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (astrakanite) ont été définis. Il a été possible de tracer avec une bonne précision les lignes monovariantes quaternaires et de déterminer les coordonnées des points invariants quaternaires. Il est apparu que la ligne monovariante de la glasérite et de l'astrakanite est une courbe à maximum qui se situe à l'intersection de cette ligne avec le segment joignant la composition des deux sels (Fig. 6b).

Par ailleurs, en comparant le diagramme que nous venons d'établir à celui établi par Bayliss et coll. [6] à 35 C (Fig. 3), il apparait que:

(1) La glaub rite (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O) précipite à 25 C alors que c'est la thenardite (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) qui cristallise à 35 C.

(2) Le domaine de cristallisation de l'astrakanite se trouve nettement réduit à 25 C au profit de ceux des sulfates de sodium et de magnésium. D'ailleurs certains auteurs ont signalé la disparition du domaine de cristallisation de l'astrakanite   0 C au profit de la glaub rite [7]. Une étude à des températures intermédiaires entre 0 et 25 C pourrait apporter des précisions sur l'évolution des domaines de cristallisation dans ce système.

(3) Le domaine de cristallisation de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> semble ne pas subir de grande modification avec la variation de température de 35 à 25 C.

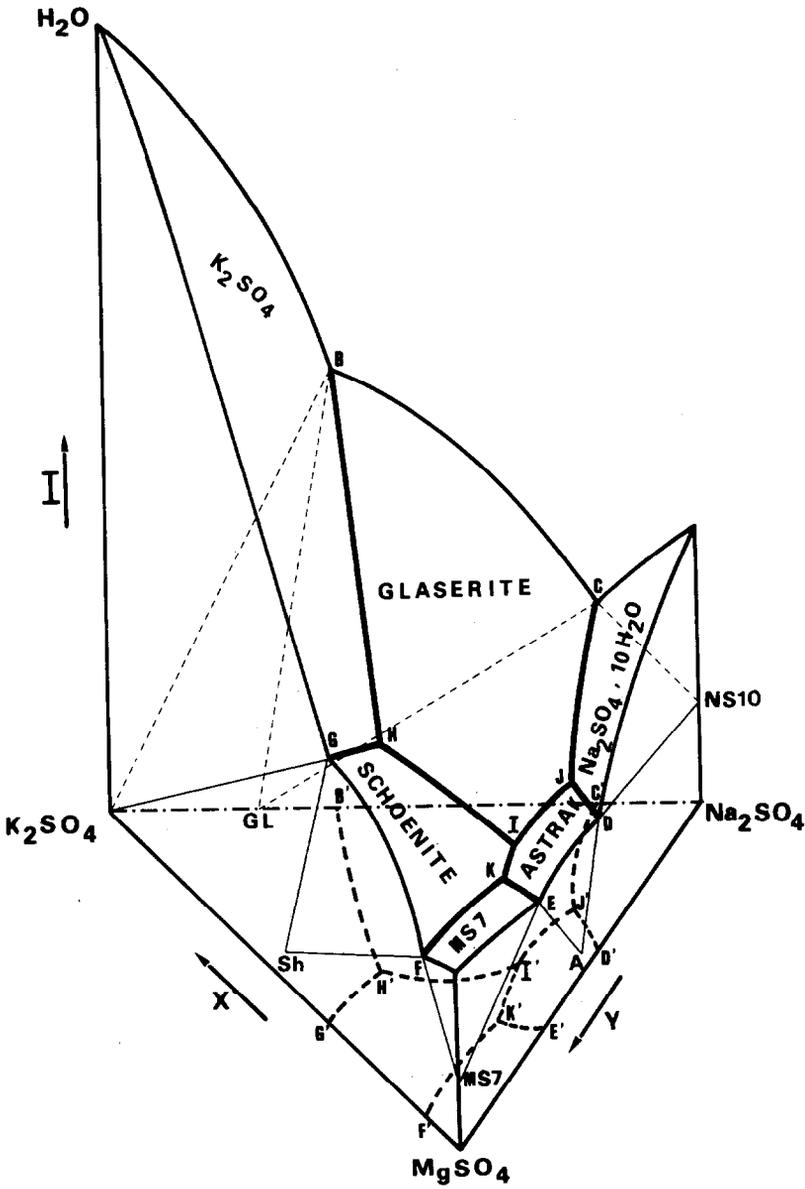


Fig. 5. Système quaternaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ , isotherme à  $25^\circ\text{C}$ . Représentation en perspective.



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 W.F. Linke, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, American Chemical Society, Vol. II.
- 2 E. Janecke, Z. Anorg. Chem., 51 (1906) 132.
- 3 A. Chretien, Ann. Chem., 12 (1929) 22.
- 4 J. Berthet, D.E.S. Sciences Physiques, Lyon, 1975.
- 5 G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative II, 6ème édn., Masson et Cie, Paris, 1974, p. 437.
- 6 N.S. Bayliss, A.R.H. Cole, W.E. Ewers et N.K. Jones, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2033.
- 7 O.K. Yanat'eva et W.T. Orlova, Zh. Neorg. Khim., 3 (1958) 2408.