



ELSEVIER

Thermochimica Acta, 243 (1994) 51–61

thermochimica
acta

Lignes monovariantes de l'isotherme 25°C du système quaternaire réciproque $H_2SO_4-H_3PO_4-K_2SO_4-K_3PO_4-H_2O$

Néji Bourguiba, Tahar Jouini *

*Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis,
Tunisie*

(Reçu le 28 février 1994; accepté le 4 mars 1994)

Résumé

Les lignes monovariantes isothermes isobares (25°C, 1 bar) du système quaternaire réciproque $H_2SO_4-H_3PO_4-K_2SO_4-K_3PO_4-H_2O$ sont établies. Leurs déterminations ont été réalisées par analyse chimique de solution en équilibre avec deux phases solides. Les points invariants quaternaires ont été localisés au moyen d'ensembles situés dans les tétraèdres d'équilibre à quatre phases.

Les phases qui cristallisent à l'intérieur du prisme de Janecke sont K_2SO_4 , $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$, $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$, $KHSO_4$, $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$, une solution solide de substitution $K_8(H_2PO_4)_{1+x}(HSO_4)_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 1$), continue entre les deux compositions limites $KH_2PO_4 \cdot 7KHSO_4$ et $KH_2PO_4 \cdot 3KHSO_4$, $KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$, KH_2PO_4 , $KH_5(PO_4)_2$ et H_3PO_4 .

Trois autres composés se manifestent, mais leurs domaines de cristallisation sont pratiquement confondus avec les courbes de solubilité du système ternaire limite $K_3PO_4-H_3PO_4-H_2O$. Ce sont: $KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$, $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ et $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$.

Les résultats sont discutés et comparés avec ceux de la bibliographie.

* Correspondant. Tél., 512600 poste 215; téléc., FACSIT 13162 TN; téléc., 885-008.

Boundary curves and quaternary invariant points at 25°C of the reciprocal system $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--K}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Abstract

The boundary curves and quaternary invariant points of the reciprocal system $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--K}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ were investigated at 25°C and 1 bar by chemical analysis of solutions in equilibria with two or three salts, respectively.

Thirteen compounds occur in this system. Only ten of them have crystallization areas inside Janecke's prism. These are K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KHSO}_4$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KHSO_4 , $\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{KHSO}_4$, $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$, KH_2PO_4 , H_3PO_4 and a solid solution $\text{K}_8(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1+x}(\text{HSO}_4)_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) of substitution type, which is continuous between the two limiting compositions $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{KHSO}_4$ and $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{KHSO}_4$.

The crystallization fields of $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ are very close to the solubility curves of the ternary system $\text{K}_3\text{PO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

The results are discussed and compared with bibliographic data.

Keywords: Crystallization; Invariant point; Isotherm; Phosphate; Quintic system; Reciprocal quaternary system; Sulphate; Ternary system

1. Introduction

La recherche des conditions optimales de fabrication d'engrais phosphopotassiques à partir de l'apatite et de KHSO_4 [1–7] nous a incité à étudier le système quaternaire réciproque H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H_2O à différentes températures.

L'isotherme 75°C de ce système a été complètement établie dans de précédents articles [8–11].

Nous avons ensuite entrepris l'investigation de l'isotherme 25°C selon le même plan. Après avoir établi tous les systèmes ternaires limites [12] nous établissons, dans le présent mémoire, les lignes monovariantes et les points invariants quaternaires de cette isotherme.

2. Techniques expérimentales

Elles ont été précédemment décrites [9, 10]. Nous nous limitons ici à rappeler les définitions des coordonnées X , Y et Z utilisées dans ce mémoire. Elles représentent des mélanges situés à l'intérieur du prisme droit à base carré de Le Chatelier–Janecke. X et Y , portées par les deux côtés du carré, sont respectivement les pourcentages de moles d'équivalents d'ions phosphates et de protons:

$$X = 3 \times 10^2 [\text{PO}_4^{3-}] / D$$

$$Y = 10^2[H^+]/D$$

où D est la relation qui traduit la neutralité électrique du milieu

$$D = [H^+] + [K^+] = 2[SO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$$

les variables entre crochets représentent des nombres de moles. La composition en eau, portée par les arêtes verticales du prisme, s'exprime par

$$Z = 10^2[H_2O]/D$$

Il en résulte que le point représentatif de l'eau pure (D tendant vers 0) est rejeté à l'infini.

3. Résultats expérimentaux

Les isothermes 25°C des systèmes ternaires limitant le système quaternaire ont été toutes étudiées et ont fait l'objet d'une publication antérieure [12].

3.1. Etude des lignes de deux sels du système quaternaire réciproque H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H_2O à 25°C et 1 atm

Le Tableau 1 définit les phases en équilibre pour les treize lignes limites de domaines établies, et le Tableau 2 les coordonnées de leurs intersections, qui sont des points invariants quaternaires isothermes. Ces éléments sont représentés à la Fig. 1(a). Elle comporte aussi les branches de courbe de solubilité ST, TO, OP, PQ

Tableau 1

Lignes à double saturation du système quaternaire réciproque: H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H_2O -isotherme 25°C

Lignes	Phases solides en équilibre avec les solutions saturées
IT ^a	$KHSO_4 + KHSO_4 \cdot H_2SO_4$
NA ^b	$KHSO_4 + K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$
BD ^b	$K_2SO_4 \cdot KHSO_4 + K_8(H_2PO_4)_{1+x}(HSO_4)_{7-x}$
BA	$K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O + KH_2PO_4 \cdot 7KHSO_4$
MB ^b	$K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O + K_2SO_4 \cdot KHSO_4$
LC ^b	$K_2SO_4 \cdot KHSO_4 + K_2SO_4$
CD	$K_2SO_4 \cdot KHSO_4 + KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$
AO ^b	$KHSO_4 + KH_2PO_4 \cdot 7KHSO_4$
DP ^b	$KH_2PO_4 \cdot KHSO_4 + KH_2PO_4 \cdot 3KHSO_4$
CE ^b	$KH_2PO_4 \cdot KHSO_4 + K_2SO_4$
EVW	$K_2SO_4 + KH_2PO_4$
EF	$KH_2PO_4 + KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$
QF ^b	$KH_2PO_4 \cdot KHSO_4 + KH_5(PO_4)_2$

^a Congruente entre X et T, non congruente entre I et X.

^b Non congruente.

Tableau 2
Coordonnées des points représentatifs des invariants quaternaires du système quaternaire réciproque: H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H_2O -isotherme 25°C

Points invari.	Solution saturée			Composition pondérale/%					Phases solides en équilibre
	Coordonnées de Janecke			K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O		
	X	Y	Z						
A	14,78	73,56	424	9,36	25,63	2,63	62,37	KHSO ₄ + K ₂ SO ₄ · 7KHSO ₄ · H ₂ O + KH ₂ PO ₄ · 7KHSO ₄	
B	11,70	64,14	443,3	12,02	25,13	1,97	60,88	K ₂ SO ₄ · KHSO ₄ + K ₂ SO ₄ · 7KHSO ₄ · H ₂ O + KH ₂ PO ₄ · 7KHSO ₄	
C	34,82	64,34	497,70	11,47	17,80	5,63	65,11	K ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ · KHSO ₄ + KH ₂ PO ₄ · KHSO ₄	
D	33,78	65,66	462,40	11,57	18,95	5,72	63,76	K ₂ SO ₄ · KHSO ₄ + KH ₂ PO ₄ · KHSO ₄ + KH ₂ PO ₄ · 3KHSO ₄	
E	92,69	76,80	328,32	10,73	2,87	21,55	64,84	K ₂ SO ₄ + KH ₂ PO ₄ · KHSO ₄ + KH ₂ PO ₄	
F	100,0	86,50	84,01	12,01	0,00	44,71	43,28	KH ₂ PO ₄ · KHSO ₄ + KH ₂ PO ₄ + KH ₅ (PO ₄) ₂	

et QR du système ternaire réciproque de base (cote en eau $z = 0$) $H_2SO_4-H_3PO_4-K_2SO_4-K_3PO_4$ [12].

La détermination des lignes limites de domaines a souvent nécessité une densité de points expérimentaux élevée pour mettre en évidence leurs points d'inflexions.

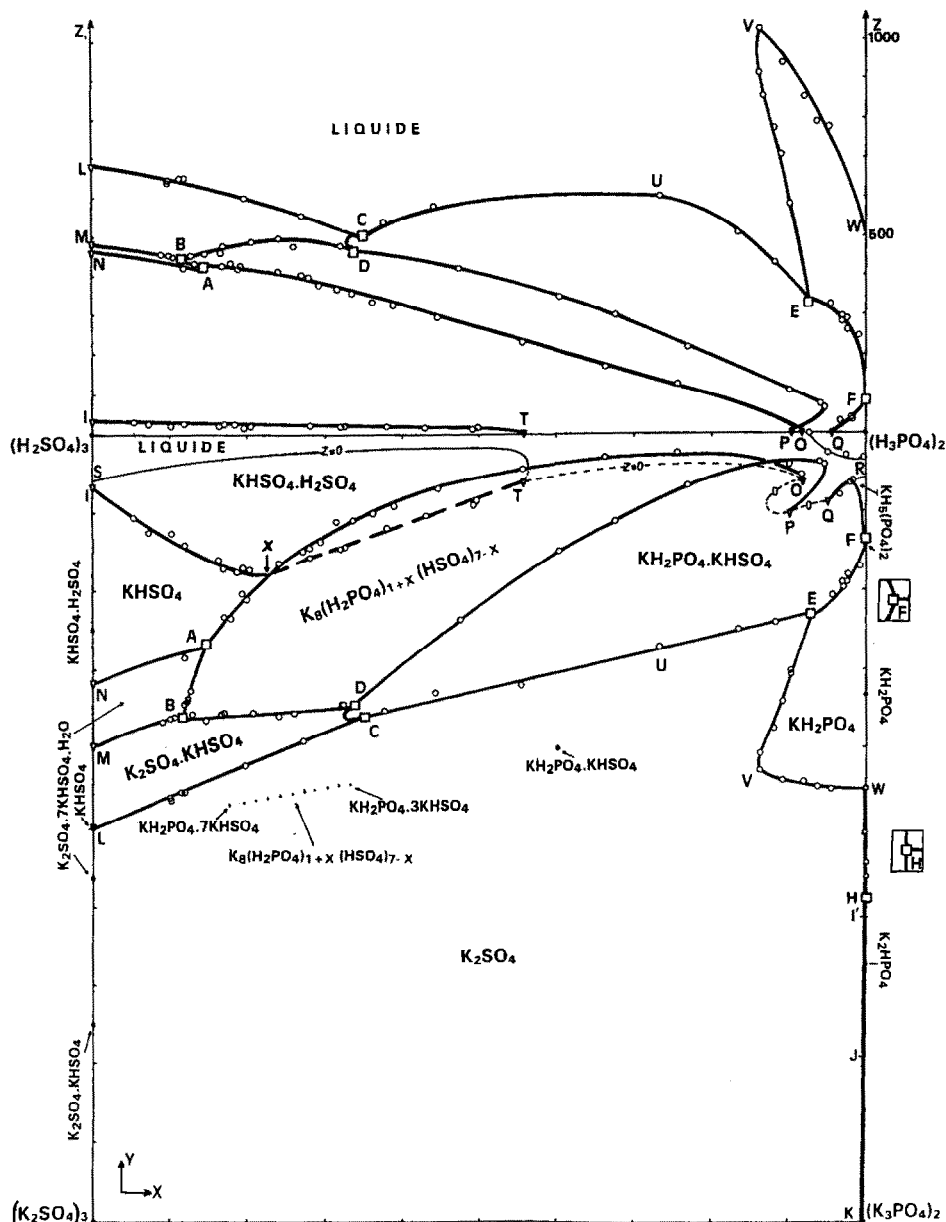


Fig. 1. (a)

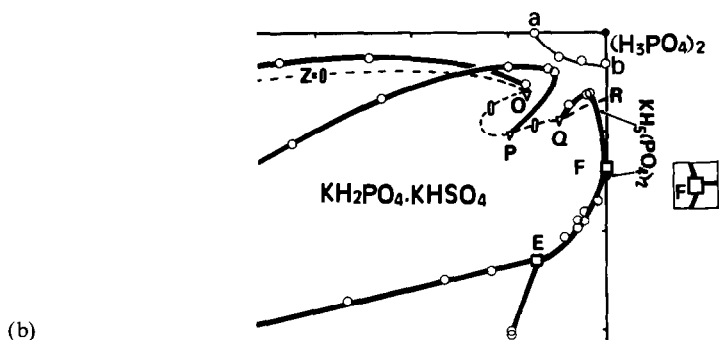


Fig. 1. (a) Projection sur les plans horizontal et frontal des lignes de deux sels de l'isotherme 25°C du système quaternaire réciproque H_3PO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 - K_3PO_4 - H_2O . \circ , point appartenant à une ligne de deux sels; \square , invariant quaternaire isotherme; ∇ , invariant ternaire isotherme; - - -, solution solide. (b) Agrandissement de la région acide de l'isotherme 25°C du système quaternaire réciproque H_3PO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 - K_3PO_4 - H_2O .

Deux lignes à double saturation CE et EW, possèdent des maximums, respectivement en U et V. Chacun de ces points représente une solution en équilibre avec deux sels, les points représentatifs de ces trois phases sont contenus dans le même plan vertical qui constitue donc un vrai système ternaire.

On distingue deux types de lignes de deux sels: congruentes et non congruentes, caractérisées respectivement par les équilibres liquide \rightleftharpoons solide 1 + solide 2 et liquide + solide 1 \rightleftharpoons solide 2.

Les lignes AN, MB, BD, LC, AO, DP, CE, et QF sont à saturation non congruente. Elles sont parfois représentées en traits discontinus dans la bibliographie. La ligne IXT est à saturation non congruente entre I et X et congruente au delà. On vérifie en effet que les tangentes à cette courbe aux points situés entre I et X ne coupent pas le segment joignant les points représentatifs des deux solides qui coexistent alors qu'elles le coupent au delà de X. La tangente en ce dernier point passe par le point représentatif de $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$.

Les autres lignes AB, EVW, EF et CD, sont à saturation congruente.

Treize phases solides au total sont observées à 25°C, mais seulement dix possèdent des domaines à l'intérieur du prisme de Janecke. Ce sont: K_2SO_4 , $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$, $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$, $KHSO_4$, $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$, une solution solide de substitution $K_8(H_2PO_4)_{1+x}(HSO_4)_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 1$), continue entre les deux compositions limites $KH_2PO_4 \cdot 7KHSO_4$ et $KH_2PO_4 \cdot 3KHSO_4$, $KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$, KH_2PO_4 , $KH_5(PO_4)_2$ et H_3PO_4 .

Les trois autres sont des phosphates caractérisés dans le ternaire limite K_3PO_4 - H_3PO_4 - H_2O . Il s'agit de $KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$, $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ et $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$. Leurs domaines de cristallisation sont pratiquement confondus avec les courbes de solubilité de ce système ternaire limite.

Les lignes à double saturation délimitent, sur la projection de la Fig. 1(a), les différents champs de cristallisation décrits ci-dessous.

(1) Un domaine très étendu correspond à la précipitation de K_2SO_4 . Il est limité en projection sur le plan de base par les trois lignes monovariantes LC, CE et EVW. Ce composé coexiste avec $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$ dans les solutions relatives à la ligne LC et avec $KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$ dans celles correspondant à CE. Il est aussi soluble dans les solutions saturées en KH_2PO_4 représentées par la courbe de deux sels EVW. Cependant, sa solubilité décroît à partir de V pour s'annuler dans la solution représentée par W, qui est une solution pratiquement ternaire ne contenant pas d'ions SO_4^{2-} . Il en résulte que la nappe de KH_2PO_4 se rapproche du système ternaire limite $K_3PO_4-H_3PO_4-H_2O$, à partir de V, pour se confondre finalement de W à H (rapports molaires $K_3PO_4/H_3PO_4 \geq 0,83$), avec la courbe de solubilité de ce sel. La même remarque s'applique aux autres sels ternaires de cette région $KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$, $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ et $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ dont les nappes de liquidus sont pratiquement confondues avec les courbes de solubilité HI', I'J et JK.

(2) La projection du domaine de $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$ sur le carré de base est limité d'une part par le courbe de solubilité ML appartenant au système ternaire $K_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ et d'autre part par les lignes monovariantes LC, CD, DB, et BM correspondant à la coexistence de ce sel avec respectivement K_2SO_4 , $KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$, $K_8(H_2PO_4)_{1+x}(HSO_4)_{7-x}$ et $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$.

(3) Le solide $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$ se manifeste dans un petit domaine limité dans le plan de la Fig. 1(a) par la courbe de solubilité MN du ternaire $K_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ et par les lignes de deux sels MB, NA et AB (Tableau 1).

Notons que la stoechiométrie de cette phase a fait l'objet de résultats contradictoires dans la bibliographie et qu'une étude structurale aux rayons X, nous a permis de préciser sa formule exacte [8].

(4) Le composé $KHSO_4$ précipite dans un domaine qui coupe le plan de base et le plan latéral gauche dans lesquels il admet respectivement pour limites les courbes de solubilité TO et IN. Les lignes monovariantes, IT et AO qui aboutissent aux extrémités de la courbe TO ainsi que la ligne de deux sels NA forment les autres limites de la projection de ce domaine sur le plan horizontal.

(5) Le domaine de $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$ coupe les plans de base et latéral gauche dans lesquels il est limité respectivement par les courbes de solubilité ST et IS appartenant à ces ternaires. La ligne de deux sels IT forme une autre de ses limites dans la projection du diagramme (Fig. 1(a)).

(6) La solution solide $K_8(H_2PO_4)_{1+x}(HSO_4)_{7-x}$ existe dans un domaine dont la nappe du liquidus coupe le plan de base selon la courbe de solubilité OP du système ternaire de base $H_2SO_4-H_3PO_4-K_2SO_4-K_3PO_4$. Il est limité par ailleurs par les lignes de deux sels AO, AB, BD et DP.

La détermination des formules des compositions limites $KH_2PO_4 \cdot 7KHSO_4$ et $KH_2PO_4 \cdot 3KHSO_4$ de cette phase et leurs caractéristiques radiocristallographiques ont fait l'objet d'une publication antérieure [9].

(7) Le domaine de $KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$ rencontre également le plan de base selon la courbe de solubilité PQ faisant partie du système ternaire anhydre $H_2SO_4-H_3PO_4-K_2SO_4-K_3PO_4$. Il est délimité par ailleurs, en projection, par les lignes à double saturation QF, FE, EC, CD et DP.

Ce composé présente la particularité suivante: il coexiste soit avec KH_2PO_4 dans les solutions de la ligne EF, soit avec $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ dans les solutions relatives à FQ, il est cependant insoluble en présence de ces deux sels dans la solution représentée par le point F. Ce point est pratiquement situé dans le plan $\text{K}_3\text{PO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

(8) Le composé KH_2PO_4 peut coexister soit avec $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{KHSO}_4$ (ligne monovariante FQ) soit avec K_2SO_4 (ligne monovariante EVW). Ces deux lignes limitent la projection de son domaine.

(9) Dans la zone riche en H_3PO_4 , on observe un petit domaine correspondant à $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ limité dans les plans de base et latéral par les courbes de solubilité QR et FR (Figs. 1(a) et 1(b)) de ces systèmes ternaires limites. Il admet une autre ligne limite (FQ) à l'allure tournante. Elle correspond à des solutions en équilibre avec $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ et $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{KHSO}_4$.

Notons enfin la présence de H_3PO_4 qui cristallise dans un domaine délimité en projection sur le carré de base par la courbe de solubilité ab (Figs. 1(a) et 1(b)).

4. Discussion

La comparaison des isothermes 25 et 75°C que nous avons précédemment établie [10], permet de faire les remarques suivantes.

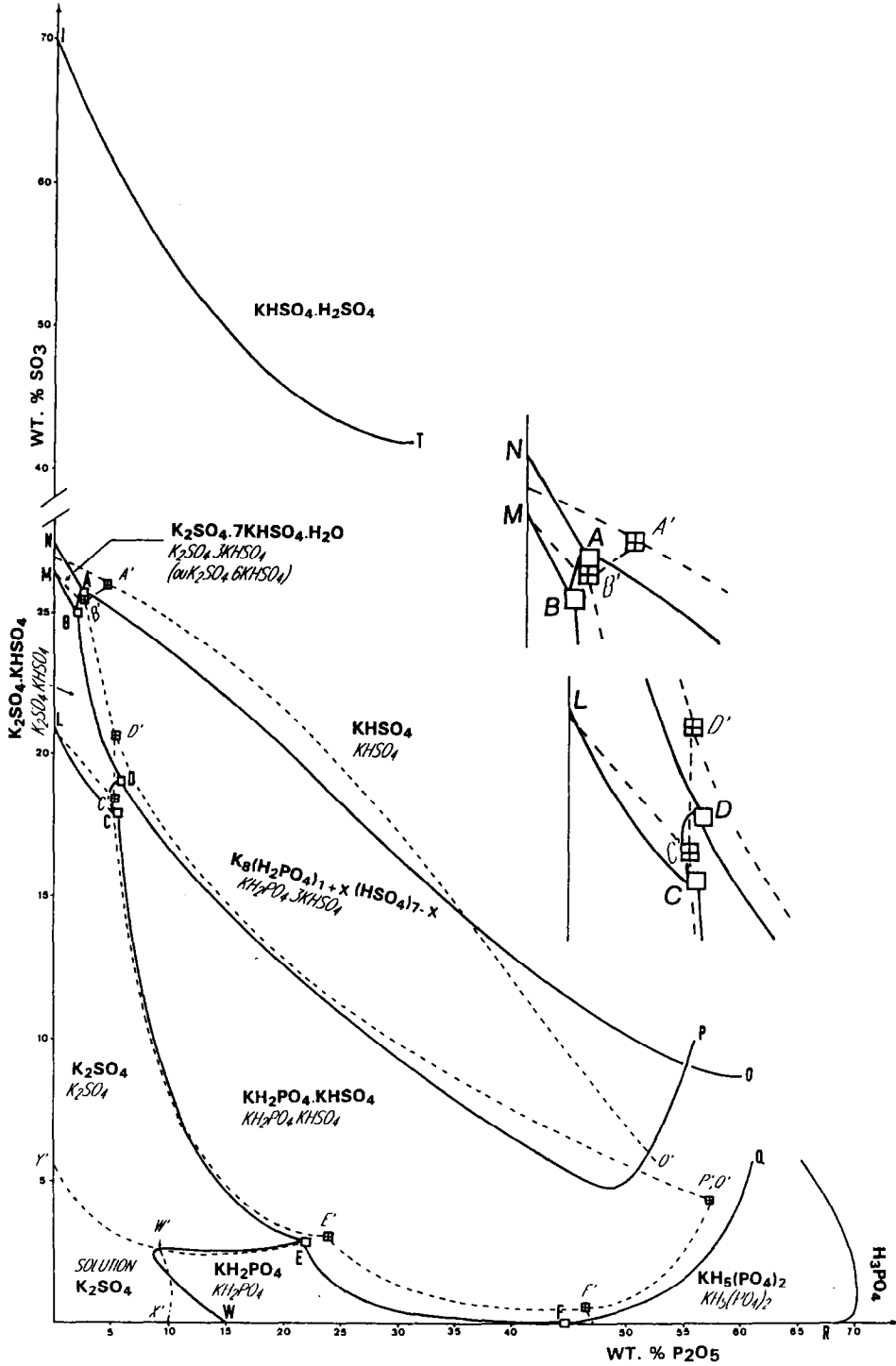
A l'exception des deux solides supplémentaires ($\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ et H_3PO_4) obtenus à 25°C, les mêmes espèces chimiques se manifestent, à l'intérieur du prisme de Janecke. Les lignes à double saturation présentent en général des allures semblables. Cependant, on observe un décalage général vers la région acide (coté $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$), en même temps qu'un élargissement des projections des différents domaines au dépend de celui du liquide. De plus les champs de cristallisation de K_2SO_4 et de $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{KHSO}_4$ ont, à 25°C, une limite commune n'existant pas à 75°C. Il en résulte que les points invariants C et D ne font pas intervenir les mêmes phases à ces deux températures. En revanche les quatre autres points invariants observés à 25 et 75°C demeurent caractérisés par les mêmes relations d'équilibres.

Dans le système ternaire limite $\text{K}_3\text{PO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$, à 25°C les hydrates $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ remplacent respectivement $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et K_2HPO_4 observés à 75°C. De même que $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se manifeste à la place de $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

On relève dans la littérature une étude (13), effectuée à la même température de 25°C dont les résultats sont reportés sur la Fig. 2, ainsi que les nôtres convertis dans le même système de coordonnées.

La comparaison des deux diagrammes montre, en plus du fait que cette étude ne s'étend pas aux régions acide, des divergences concernant la stoechiométrie de deux

Fig. 2. Isotherme 25°C du système quaternaire réciproque $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--K}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ (composition pondérale) projetée sur la face $(\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})\text{--P}_2\text{O}_5\text{--SO}_3$ et agrandissement de deux régions. Comparaison avec les résultats bibliographiques [13]: —, et formules en traits forts, ce travail; - - -, et formules en traits faibles, Frazier [13].



phases solides, l'allure de certaines lignes monovariantes et leurs intersections ainsi que l'attribution de certains domaines. Ces différents points sont discutés ci-dessous.

Concernant la phase solide à laquelle l'auteur attribue la formule $K_2SO_4 \cdot 3KHSO_4$ (tout en émettant un doute), nous avons montré par une étude structurale aux rayons X, que la formule exacte est $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$ [8].

Une deuxième phase solide considérée par l'auteur comme étant un composé défini ($KH_2PO_4 \cdot 3KHSO_4$) est en réalité une solution solide de substitution continue $K_8(H_2PO_4)_{1+x}(HSO_4)_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) dont nous avons déterminé les deux composés limites ($KH_2PO_4 \cdot 7KHSO_4$ et $KH_2PO_4 \cdot 3KHSO_4$) et indexé leurs diagrammes de poudre [9].

Certaines lignes de deux sels: LC, CE, EF, FQ, BD, MB, NA et AB et leurs homologues possèdent des allures semblables et présentent en général un très faible écart entre elles. En revanche, d'autres lignes monovariantes, manifestent des divergences.

Ainsi la ligne E'W' relative aux sels (K_2SO_4 et KH_2PO_4) n'a pas été totalement tracée. Il en résulte que les domaines de ces deux sels ne sont pas correctement délimités: ainsi l'auteur attribue un domaine au liquide situé au voisinage du sommet ($H_2O + K_2O$) et admettant pour limites les courbes W'X' et W'Y' définies, selon lui, par des points correspondants à des systèmes biphasés (respectivement liquide + KH_2PO_4 et liquide + K_2SO_4). Ces points appartiennent donc respectivement aux nappes de KH_2PO_4 et de K_2SO_4 . La surface attribuée au liquide est en fait la projection du domaine de cristallisation de K_2SO_4 , le domaine du liquide dans la Fig. 2 étant situé au voisinage du côté SO_3 - P_2O_5 .

Les lignes D'P' et F'Q' sont, en partie, en accord mais l'allure tournante de DP n'a pas été mise en évidence, D'P' a au contraire été prolongée de manière à couper F'Q' en Q' donnant ainsi lieu à un point invariant à quatre phases: liquide, $KH_5(PO_4)_2$, $KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$, $KH_2PO_4 \cdot 3KHSO_4$. En réalité P' et Q' sont séparés et appartiennent au système ternaire réciproque limite H_2SO_4 - H_3PO_4 - K_2SO_4 - K_3PO_4 (Fig. 1(a)), dans lequel on ne peut au maximum avoir, à température et pression fixées, d'équilibre à plus de trois phases.

A l'exception de ce dernier point invariant, les six autres déterminés dans les deux études sont en accord sur la nature des phases en équilibre mais présentent des écarts de coordonnées.

Dans la région riche en P_2O_5 on observe un domaine de cristallisation relatif à H_3PO_4 , la formation de polyphosphates prévue par l'auteur se situant au delà. Enfin les domaines de $KHSO_4$, $K_8(H_2PO_4)_{1+x}(HSO_4)_{7-x}$, $KH_5(PO_4)_2$ n'ont pas été fermés et celui de $KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$ incorrectement fermé. Ils admettent comme l'une de leurs limites les portions de courbe de solubilité TO, OP, QR et PQ du système ternaire de base H_2SO_4 - H_3PO_4 - K_2SO_4 - K_3PO_4 (Fig. 1(a)) que nous n'avons pas reporté sur la Fig. 2.

Les divergences entre les deux travaux, à l'exception de celles concernant la stoechiométrie des deux phases solides, sont souvent dues à la faible densité de points définissant les lignes limites de domaine du diagramme de la référence 13.

Références

- [1] E.K. Drechsel, J.B. Sardisco et J.R. Stewart, Jr. (Pennzoil United Inc.), Breveté U.S. 3,697,246 (Cl. 71-34; C 05b), 10 Oct. 1972, Appl. 81,280, 16 Oct. 1970; 9 pp.
- [2] E.K. Drechsel et J.B. Sardisco (Pennzoil Co.), Breveté U.S. 3,726,660 (Cl. 71-37; C 05b), 10 Apr. 1973, Appl. 136,960, 23 Apr. 1971; 6 pp.
- [3] E.K. Drechsel (Pennzoil Co.), Breveté U.S. 3,840,640 (Cl. 423-167; C 22b, C 01f), 08 Oct. 1974, Appl. 284,045, 28 Aug. 1972; 6 pp.
- [4] E.K. Drechsel, J.B. Sardisco et J.R. Stewart, Jr. (Pennzoil Co.), Breveté U.S. 3,956,464 (Cl. 432-308; C 01B13/16), 11 May 1976, Appl. 81,280, 16 Oct. 1970; 19 pp.
- [5] H. Gabriel, L. Kacalski, U. Glabisz et Z. Trojanowski, Pr. Nauk. Akad. Ekon. im. Oskara Langego Wroclawiu, 267 (1984) 305.
- [6] L. Huanwei, Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu CN 1,045,388 (Cl. C05F 17/00), 19 Sep. 1990, Appl. 89,101,314, 10 Mar. 1989; 5 pp.
- [7] V.A. Khusnutdinov, T.G. Akhmetov, V.V. Shestakov et R.Kh. Khuziakhmetov, Pr. Nauk. Akad. Ekon. im Oskara Langego Wroclawiu, 526 (1990) 122.
- [8] N. Bourguiba et T. Jouini, C.R. Acad. Sci. Sér. II, 309 (1989) 1643.
- [9] N. Bourguiba et T. Jouini, Can. J. Chem., 70 (1992) 2197.
- [10] N. Bourguiba et T. Jouini, Can. J. Chem., 71 (1993) 1816.
- [11] N. Bourguiba et T. Jouini, Isotherme 75°C du système quaternaire réciproque $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-K}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Etude des nappes du liquidus, acceptée.
- [12] N. Bourguiba et T. Jouini, *Thermochim. Acta*, 237 (1994) 187.
- [13] A.W. Frazier, J. Agric. Food Chem., 28 (1980) 461.