

Zusammenfassung.

Die optischen und röntgenographischen Eigenschaften von Chinuclidinhydrochlorid und Chinuclidinhydrobromid wurden bestimmt. Die Diskussion der nach dem Röntgendiagramm möglichen Raumgruppen ergab keine eindeutige Bestimmung der Raumgruppe; in einigen der zulässigen Raumgruppen ist Rotation bzw. ungeordnete Orientierung der Chinuclidiniumionen um die dreizählige Achse und Teilchensymmetrie D_{3h} anzunehmen.

Organisch-chemisches Laboratorium und röntgenographisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

24. Contribution à l'étude du système quinaire

III. Le système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 25°

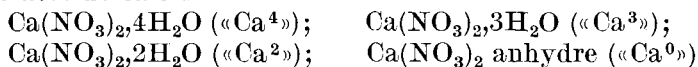
par R. Flatt et P. Fritz.

(16 XII 50)

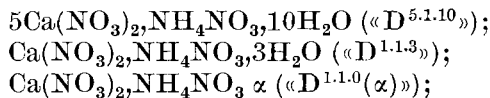
Après avoir établi les diagrammes des systèmes ternaires limites $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}^1$), nous nous sommes occupés de l'ensemble du système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}^2$). Aux 61 essais qui concernent les systèmes limites s'ajoutent 113 déterminations de solubilité appartenant à l'intérieur du diagramme du système quaternaire.

Nous avons constaté qu'on peut obtenir à 25° 9 phases solides différentes en équilibre stable avec des solutions saturées du système; ce sont les sels suivants:

4 nitrates de calcium:



3 sels doubles:



2 nitrates d'ammonium:



A l'exception du sel $\text{D}^{1.1.0}(\alpha)$, tous ces composés ont déjà été rencontrés dans les corps de fond des 3 systèmes ternaires limites.

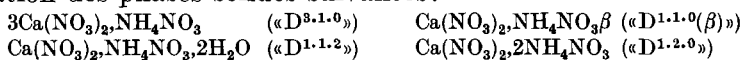
Les surfaces de cristallisation des sels Ca^3 , Ca^2 , Ca^0 et trinitrate sont très petites de sorte que le diagramme de solubilité se compose

¹⁾ P. Fritz (Lausanne), thèse Berne (1946); R. Flatt & P. Fritz, *Helv.* **33**, 2045 (1950).

²⁾ P. Fritz, thèse citée (1946).

essentiellement des surfaces de saturation des 5 sels Ca^4 , $\text{D}^{5.1.10}$, $\text{D}^{1.1.3}$, $\text{D}^{1.1.0}(\alpha)$ et NH_4^0 .

Dans quelques essais de saturation, nous avons observé la cristallisation des phases solides suivantes:



Lors de notre étude, nous avons longtemps cru que les solutions saturées de $\text{D}^{3.1.0}$, $\text{D}^{1.1.0}(\beta)$ et $\text{D}^{1.2.0}$ obtenues dans des milieux fortement acides au voisinage du domaine de cristallisation du trinitrate étaient des solutions stables, jusqu'au moment où il s'est produit dans un essai une cristallisation abondante de $\text{D}^{1.1.0}(\alpha)$ (cristaux cubiques isotropes). Ce produit fut dès lors utilisé comme germes pour amorcer la cristallisation dans d'autres essais de saturation. Nous nous sommes alors aperçus que toutes les solutions saturées des 3 sels cités ci-dessus étaient métastables à 25°.

Dans le système ternaire limite $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, nous avons rencontré deux domaines qui correspondent à des dissolutions non saturées de NH_4NO_3 dans HNO_3 anhydre¹⁾. Le diagramme de solubilité du système quaternaire montre dans ces régions 2 surfaces (sous forme de bandes étroites) qui appartiennent à des solutions non saturées anhydres. Leur cote d'eau est donc zéro.

Les résultats de nos déterminations de solubilité sont réunis dans les tableaux I (points à 3 sels), II (lignes à 2 sels) et III (surfaces à 1 sel). (Voir aussi les valeurs appartenant aux systèmes ternaires limites²⁾.)

Tableau I.

Solutions saturées de 3 sels (points invariants de l'isotherme) à 25°.

m. = solution métastable

t. = solution saturée de 2 phases solides dans le système ternaire anhydre $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^-$

N°	composition de la solution pour 100 équiv.-g d'électrolytes				phases solides du corps de fond
	équiv.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	équiv.-% NH_4NO_3	équiv.-% HNO_3	mol.-g H_2O	
71	44,5	0,1	55,4	185	$\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3 + \text{D}^{5.1.10}$
77	31,8	0,03	68,2	153	$\text{Ca}^3 + \text{Ca}^2 + \text{D}^{5.1.10}$
78	10,8	0,03	89,1	120	$\text{Ca}^2 + \text{Ca}^0 + \text{D}^{5.1.10}$
t.m. 82	0,6	25,8	73,6	0	$\text{Ca}^0 + \text{trinitrate}$
m. 102	32,6	41,1	26,3	91	} $\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.2} + \text{D}^{1.1.3}$
m. 103	32,2	41,3	26,5	91	
m. 120	6,3	27,9	65,8	38	$\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{3.1.0} + \text{D}^{1.1.0}(\beta)$
t.m. 161	1,3	41,2	57,5	0	$\text{D}^{1.2.0} + \text{trinitrate}$
168	33,8	38,4	27,8	106	$\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.3} + \text{D}^{1.1.0}(\alpha)$
170	35,7	50,0	14,3	88	$\text{D}^{1.1.3} + \text{D}^{1.1.0}(\alpha) + \text{NH}_4^0$
174	1,9	9,8	88,3	67	$\text{D}^{5.1.10} + \text{D}^{1.1.0}(\alpha) + \text{Ca}^0$

¹⁾ Helv. **33**, 2050 (1950).

²⁾ Helv. **33**, 2045 (1950).

Tableau II.

Solutions saturées de 2 sels (lignes à 2 sels) à 25°.

m. = solution métastable

N°	composition de la solution pour 100 équiv.-g d'électrolytes				phases solides du corps de fond
	équiv.-% Ca(NO ₃) ₂	équiv.-% NH ₄ NO ₃	équiv.-% HNO ₃	mol.-g H ₂ O	
	a) ligne à 2 sels Ca ⁴ + D ^{5.1.10}				
33	79,6	20,4	0,0	209	Ca ⁴ + D ^{5.1.10}
63	75,9	16,4	7,7	220	
64	68,0	10,2	21,8	236	
65	61,2	6,5	32,3	241	
66	53,4	3,2	43,3	246	
67	45,0	0,7	54,3	221	
68	44,5	0,6	55,0	220	
69	43,6	0,4	56,0	212	
70	43,0	0,2	56,8	203	
71	44,5	0,1	55,4	185	Ca ⁴ + Ca ³ + D ^{5.1.10}
	b) ligne à 2 sels Ca ⁴ + Ca ³				
8	44,8	0,0	55,2	186	Ca ⁴ + Ca ³
71	44,5	0,1	55,4	185	Ca ⁴ + Ca ³ + D ^{5.1.10}
	c) ligne à 2 sels Ca ³ + D ^{5.1.10}				
71	44,5	0,1	55,4	185	Ca ⁴ + Ca ³ + D ^{5.1.10}
75	43,2	0,06	56,7	184	Ca ³ + D ^{5.1.10}
76	38,8	0,07	61,1	174	
77	31,8	0,03	68,2	153	Ca ³ + Ca ² + D ^{5.1.10}
	d) ligne à 2 sels Ca ³ + Ca ²				
13	31,6	0,0	68,4	154	Ca ³ + Ca ²
77	31,8	0,03	68,2	153	Ca ³ + Ca ² + D ^{5.1.10}
	e) ligne à 2 sels Ca ² + D ^{5.1.10}				
77	31,8	0,03	68,2	153	Ca ³ + Ca ² + D ^{5.1.10}
78	10,8	0,03	89,1	120	Ca ² + Ca ⁰ + D ^{5.1.10}
	f) ligne à 2 sels Ca ² + Ca ⁰				
17	10,8	0,0	89,2	120	Ca ² + Ca ⁰
78	10,8	0,03	89,1	120	Ca ² + Ca ⁰ + D ^{5.1.10}
	g) ligne à 2 sels Ca ⁰ + D ^{5.1.10}				
78	10,8	0,03	89,1	120	Ca ² + Ca ⁰ + D ^{5.1.10}
79	3,3	0,4	96,3	104	Ca ⁰ + D ^{5.1.10}
m. 80	2,5	15,3	82,2	50	
m. 81	3,2	20,2	76,7	43	
	h) ligne à 2 sels D ^{5.1.10} + D ^{3.1.0} métastable				
m. 119	5,2	25,6	69,3	40	D ^{5.1.10} + D ^{3.1.0}
m. 120	6,3	27,9	65,8	38	D ^{5.1.10} + D ^{3.1.0} + D ^{1.1.0} (β)

Tableau II (suite).

N°	composition de la solution pour 100 équiv.-g d'électrolytes				phases solides du corps de fond
	équiv.-% Ca(NO ₃) ₂	équiv.-% NH ₄ NO ₃	équiv.-% HNO ₃	mol.-g H ₂ O	
	i) ligne à 2 sels D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}				
94	71,8	25,7	2,5	188	} D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3}
95	64,3	27,3	8,4	180	
96	56,6	29,2	14,2	169	
97	54,4	29,6	16,1	160	
98	40,1	34,9	25,0	139	
99	36,1	36,5	27,4	117	
100	35,8	36,5	27,7	119	} D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3} + D ^{1.1.2}
101	32,9	39,7	27,4	100	
m. 102	32,6	41,1	26,3	91	
	k) ligne à 2 sels D ^{5.1.10} + D ^{1.1.2} métastable				
m. 102	32,6	41,1	26,3	91	D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3} + D ^{1.1.2}
m. 123	25,4	41,3	33,2	77	D ^{5.1.10} + D ^{1.1.2}
	l) ligne à 2 sels D ^{5.1.10} + D ^{1.1.0(α)}				
105	24,3	34,9	40,8	103	} D ^{5.1.10} + D ^{1.1.0(α)}
106	10,9	27,2	61,9	95	
107	4,9	20,1	75,0	86	
	m) ligne à 2 sels D ^{5.1.10} + D ^{1.1.0(β)} métastable				
m. 120	6,3	27,9	65,8	38	D ^{5.1.10} + D ^{3.1.0} + D ^{1.1.0(β)}
m. 121	8,8	31,6	59,7	33	D ^{5.1.10} + D ^{1.1.0(β)}
	n) ligne à 2 sels Ca ⁰ + trinitrate métastable				
m. 82	0,6	25,8	73,6	0	Ca ⁰ + trinitrate
	o) ligne à 2 sels D ^{1.1.0(β)} + trinitrate				
m. 152	1,9	32,3	65,8	7	D ^{1.1.0(β)} + trinitrate
	p) ligne à 2 sels D ^{1.2.0} + trinitrate métastable				
m. 161	1,3	41,2	57,5	0	D ^{1.2.0} + trinitrate
	q) ligne à 2 sels D ^{1.1.3} + NH ₄ ⁰				
134	46,4	5,6	2,0	118	} D ^{1.1.3} + NH ₄ ⁰
135	39,8	5,3	8,9	109	
136	37,6	50,3	12,1	96	
	r) ligne à 2 sels D ^{1.2.0} + NH ₄ ⁰ métastable				
m. 157	6,8	49,1	44,2	30	} D ^{1.2.0} + NH ₄ ⁰
m. 158	0,3	50,3	49,4	2	
	s) ligne à 2 sels D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0(α)}				
168	33,8	38,4	27,8	106	D ^{5.1.10} + D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0(α)}
169	34,0	44,2	21,8	96	D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0(α)}
170	35,7	50,0	14,3	88	D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0(α)} + NH ₄ ⁰
	t) ligne à 2 sels D ^{1.1.0(α)} + NH ₄ ⁰				
170	35,7	50,0	14,3	88	D ^{1.1.3} + D ^{1.1.0(α)} + NH ₄ ⁰
172	3,5	48,6	48,0	41	D ^{1.1.0(α)} + NH ₄ ⁰
	u) ligne à 2 sels D ^{1.1.0(α)} + Ca ⁰				
174	1,9	9,8	88,3	67	D ^{5.1.10} + D ^{1.1.0(α)} + Ca ⁰
173	0,6	13,6	85,7	38	D ^{1.1.0(α)} + Ca ⁰

Tableau III.

Solutions saturées de 1 sel (surfaces à 1 sel) à 25°.

m. = solution métastable

N°	composition de la solution pour 100 équiv.-g d'électrolytes				phases solides du corps de fond
	équiv.-% Ca(NO ₃) ₂	équiv.-% NH ₄ NO ₃	équiv.-% HNO ₃	mol.-g H ₂ O	
I) surface du sel Ca ⁴					
62	74,7	9,5	15,8	257	} Ca ⁴
m. 72	54,0	8,2	37,8	201	
m. 73	64,1	13,5	22,4	201	
m. 74	72,2	18,6	9,2	199	
II) surface du sel D ^{5.1.10}					
83	70,2	26,0	3,8	187	} D ^{5.1.10}
84	68,7	24,9	6,4	192	
85	64,9	25,9	9,2	181	
86	75,3	16,6	8,1	220	
87	65,5	23,9	10,6	194	
88	56,5	26,9	16,6	175	
89	53,8	28,5	17,7	162	
90	52,9	28,9	18,2	163	
91	67,1	10,8	22,0	233	
92	66,7	10,9	22,4	234	
93	55,5	15,6	28,9	212	
104	45,1	17,6	37,3	196	
108	40,2	2,9	56,9	226	
109	35,8	3,7	60,5	225	
110	14,5	23,4	62,1	123	
111	22,7	21,9	55,4	152	
112	30,9	0,9	68,2	210	
113	38,5	7,7	53,8	220	
114	14,8	7,1	78,1	184	
115	16,0	2,7	81,3	190	
116	18,8	0,7	80,5	189	
117	3,9	6,6	89,5	121	
118	4,9	24,5	70,6	65	
122	25,3	40,9	33,8	74	
124	60,5	31,4	8,1	158	
125	59,9	36,6	3,4	144	
m. 126	58,0	37,6	4,4	140	
m. 127	53,6	38,4	8,1	125	
m. 128	46,6	32,7	20,7	151	
III) surface du sel D ^{3.1.0} métastable					
m. 153	3,9	31,0	65,1	21	} D ^{3.1.0}
m. 154	3,6	26,6	69,8	33	
m. 155	4,5	23,8	71,7	4,1	

Tableau III (suite).

N°	composition de la solution pour 100 équiv.-g d'électrolytes				phases solides du corps de fond
	équiv.-%	équiv.-%	équiv.-%	mol.-g	
	Ca(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃	HNO ₃	H ₂ O	
IV) surface du sel D ^{1.1.3}					
129	51,7	40,0	8,3	150	D ^{1.1.3}
130	49,2	36,9	13,9	150	
131	46,8	51,5	1,7	123	
132	43,1	51,3	5,7	113	
133	40,4	48,9	10,7	108	
V) surface du sel D ^{1.1.2} métastable					
m. 137	53,9	43,3	2,8	117	D ^{1.1.2}
m. 138	54,9	40,6	4,5	119	
m. 139	34,8	49,5	15,7	80	
m. 140	32,9	43,9	23,2	87	
m. 141	30,1	45,0	24,9	78	
VI) surface du sel D ^{1.1.0(α)}					
142	27,4	38,3	34,3	101	D ^{1.1.0(α)}
143	13,7	47,0	39,3	70	
144	12,6	42,1	45,3	76	
145	1,0	46,9	52,1	22	
146	1,7	34,7	63,6	48	
147	0,2	35,1	64,7	9	
148	1,0	25,4	73,6	47	
149	1,2	12,3	86,5	56	
171	22,5	47,5	30,0	80	
VII) surface du sel D ^{1.1.0(β)} métastable					
m. 151	4,7	34,5	60,8	23	D ^{1.1.0(β)}
VIII) surface du sel D ^{1.2.0} métastable					
m. 156	15,1	46,5	38,4	45	D ^{1.2.0}
m. 159	6,1	44,7	49,2	32	
m. 160	1,0	45,1	53,8	2	
IX) surface du sel NH ₄ ⁰					
162	10,9	59,9	29,2	157	NH ₄ ⁰
163	22,3	55,5	22,0	132	
164	21,8	57,1	21,1	142	
165	36,5	55,1	8,4	134	
166	39,2	53,6	7,2	127	
166	11,0	78,4	10,6	201	

Pour la construction du diagramme de solubilité, on porte sur les deux axes horizontaux les équiv.-% H^+ et les équiv.-% NH_4^+ et sur l'axe vertical les mol.-g d'eau pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous (fig. 1). On obtient ainsi un diagramme spatial composé de diverses surfaces de saturation.

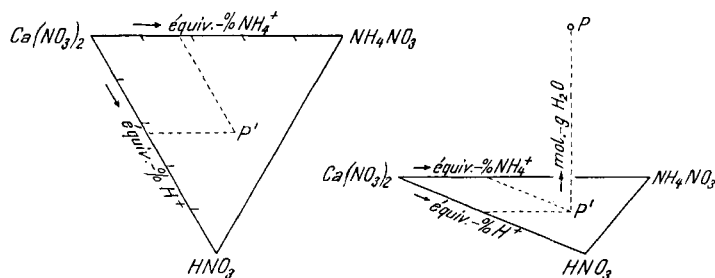


Fig. 1.

La fig. 2 est la projection de ce diagramme sur le triangle de base. On y trouve en traits épais la projection des lignes d'intersection («*lignes à 2 sels*») des surfaces de saturation. Les traits fins sont des lignes de niveau qui réunissent les points figuratifs des solutions

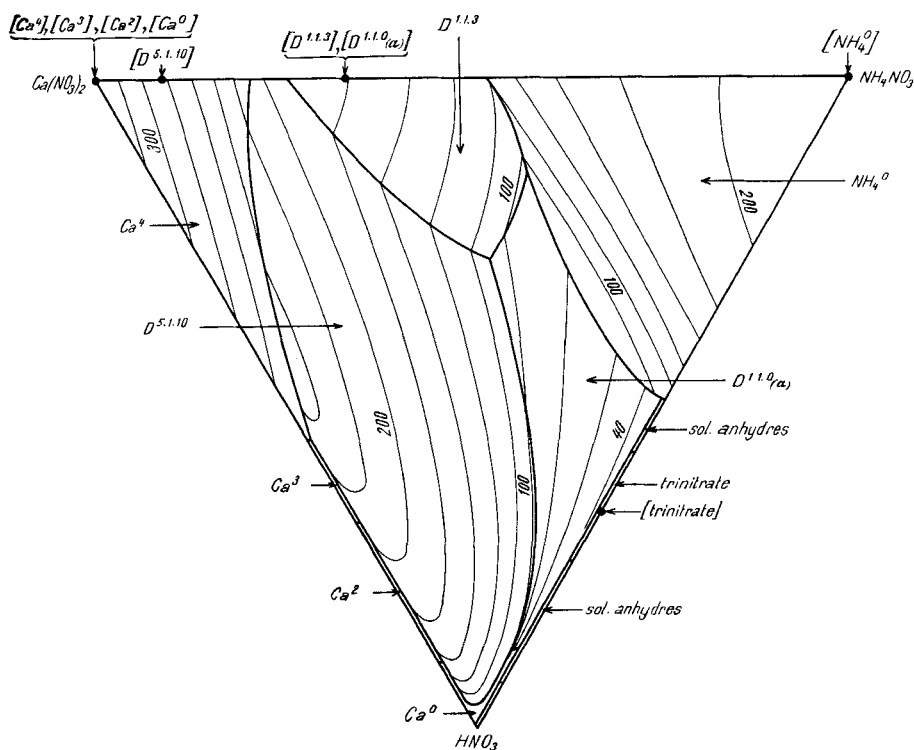


Fig. 2.

d'égales cotes d'eau («*isohydrés*»). Pour la construction des isohydrés, nous avons utilisé les valeurs des tableaux I, II et III ainsi que celles des systèmes ternaires limites décrits dans le mémoire précédent¹⁾.

Les surfaces appartenant aux sels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ et les régions des solutions non saturées le long de l'arrête HNO_3 — NH_4NO_3 sont des bandes tellement étroites qu'on ne pourrait pas les représenter avec leurs dimensions réelles. Dans la fig. 2, elles sont dessinées nettement plus larges qu'elles ne le sont effectivement.

Une maquette du diagramme spatial est représentée par les fig. 3a et 3b.

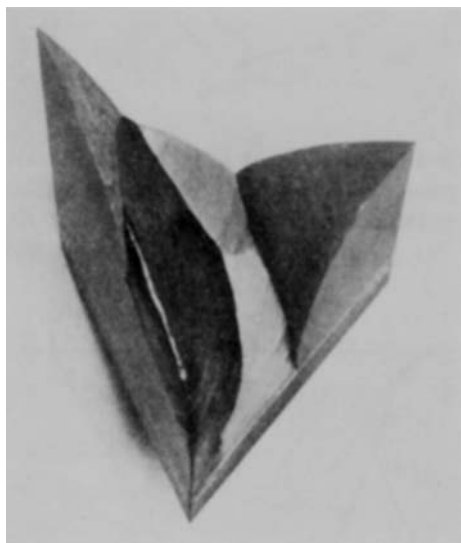


Fig. 3a.

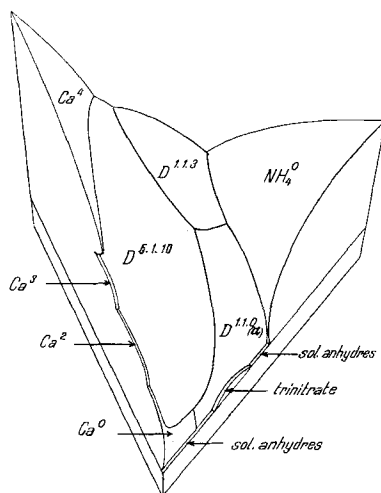


Fig. 3b.

Commentaires.

1. *Surface du sel Ca^4 .* La surface de saturation du nitrate de calcium tétrahydraté (Ca^4) descend avec une assez forte pente dans la direction du point figuratif de NH_4NO_3 (fig. 2 et fig. 3). Le long de l'arrête $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — HNO_3 , l'inclinaison est d'abord faible, puis elle augmente pour arriver à une chute verticale suivie d'un «surplomb» (voir la fig. 3 du mémoire précédent²⁾).

Deux lignes à 2 sels limitent la surface du Ca^4 ; l'une, la ligne $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3$, est très courte (1% du côté du triangle) et se trouve entièrement dans la région du surplomb du Ca^4 ; l'autre ligne à 2 sels appartient aux solutions saturées en $\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10}$. Partant du système limite $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — NH_4NO_3 — H_2O , sa cote d'eau monte d'abord

¹⁾ R. Flatt & P. Fritz, *Helv.* **33**, 2045 (1950).

²⁾ *Helv.* **33**, 2048 (1950).

légèrement, puis elle descend brusquement et entre dans le domaine du surplomb.

Au voisinage du point à 3 sels $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3 + \text{D}^{5.1.10}$, les 3 surfaces de saturation se rencontrent en 3 lignes à 2 sels d'une façon particulièrement intéressante qu'on ne rencontre que très rarement. Les fig. 4 et 5 représentent schématiquement cette région.

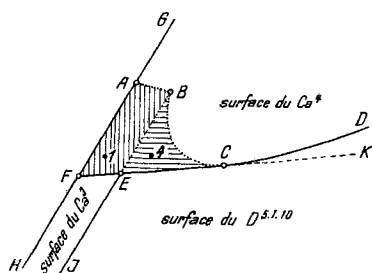


Fig. 4.

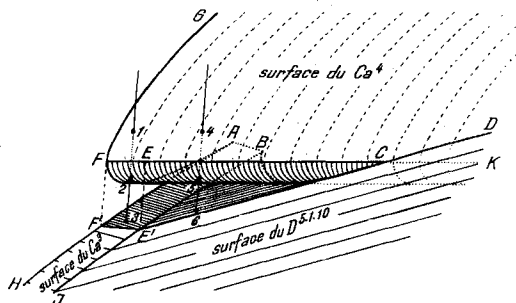


Fig. 5.

- A point à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3$ du système limite
- B point à 3 sels $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3 + \text{D}^{5.1.10}$
- FECK région à tangente verticale de la surface du Ca^4
- HABJ surface du Ca^3
- JBCD limite de la surface du $\text{D}^{5.1.10}$
- AFECB surface du Ca^4 dans le surplomb
- GFECB surface du Ca^4 au-dessus du surplomb

La fig. 4 est une projection sur le triangle de base. Les coordonnées horizontales de la figure sont fortement agrandies. Une perpendiculaire au plan de projection traverse dans la région ABCE successivement les surfaces de saturation suivantes (de haut en bas):

- surface supérieure du Ca^4 (point 1 des fig. 4 et 5),
- surface inférieure du Ca^4 (point 2 de la fig. 5),
- surface du Ca^3 sous le surplomb du Ca^4 (point 3 de la fig. 5).

Dans la région BCE, une perpendiculaire passe par

- surface supérieure du Ca^4 (point 4 des fig. 4 et 5),
- surface inférieure du Ca^4 (point 5 de la fig. 5),
- surface du $\text{D}^{5.1.10}$ sous le surplomb du Ca^4 (point 6 de la fig. 5).

La ligne à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{D}^{5.1.10}$ part du point à 3 sels B et monte sous le surplomb pour atteindre le point C situé sur l'arête FECK qui limite le surplomb de la surface du Ca^4 , puis elle continue dans la direction CD au-dessus du surplomb.

La fig. 5 représente cette région en perspective. Pour ce schéma, on a admis qu'une source lumineuse est placée verticalement au-dessus du diagramme spatial. La partie de la surface du Ca^4 qui constitue le surplomb est à l'ombre (de l'arête FC jusqu'aux points A et B). La ligne F'E' est la projection de l'arête FC sur la surface du Ca^3 ; elle sépare la région éclairée de la région à l'ombre de cette surface.

La ligne E'C est la limite des parties éclairée et non éclairée de la surface du $D^{5.1.10}$.

2. *Surface du sel $D^{5.1.10}$.* La surface du sel double $D^{5.1.10}$ a la forme d'une montagne avec une longue arête. (Cette arête est visible sur la fig. 3a sous forme d'une étroite bande blanche). L'arête se trouve sensiblement au-dessus de la droite qui relie les points figuratifs de HNO_3 et du sel $D^{5.1.10}$. A gauche de l'arête, une pente très raide conduit aux lignes à 2 sels $Ca^3 + D^{5.1.10}$ et $Ca^2 + D^{5.1.10}$. A droite de l'arête, la surface du $D^{5.1.10}$ est moins inclinée; elle conduit vers les lignes à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$ et $D^{5.1.10} + D^{1.1.0}(\alpha)$. Au voisinage du sommet HNO_3 du triangle, la surface $D^{5.1.10}$ rencontre la surface de saturation du nitrate de calcium anhydre (Ca^0).

L'arête du $D^{5.1.10}$ atteint la surface du Ca^4 à une cote d'eau de 245 entre les points 65 et 66 du tableau II. Elle se prolonge sous la surface de saturation du Ca^4 et devient alors métastable.

3. *Surfaces des sels Ca^3 et Ca^2 .* Les surfaces de saturation des sels Ca^3 et Ca^2 sont des bandes très étroites qui suivent la ligne $Ca(NO_3)_2-HNO_3$ du diagramme. La solubilité du sel $D^{5.1.10}$ dans les solutions nitriques saturées de Ca^3 ou de Ca^2 est très faible. Une solution ayant la composition du point à 3 sels $Ca^3 + Ca^2 + D^{5.1.10}$ ne renferme que 0,006 g% NH_4^+ . Il en résulte qu'on peut éliminer presque quantitativement le cation NH_4^+ sous forme de $D^{5.1.10}$ par l'addition de fortes quantités de HNO_3 et de $Ca(NO_3)_2$ à la solution renfermant le cation NH_4^+ .

4. *Surface du sel Ca^0 .* Dans les solutions fortement nitriques, les conditions sont peu favorables à la formation du sel double $D^{5.1.10}$, car ce milieu ne cède que difficilement l'eau nécessaire à la cristallisation de ce sel hydraté. On voit effectivement que la surface du Ca^0 , qui le long de l'arête $Ca(NO_3)_2-HNO_3$ n'est qu'une bande étroite, s'élargit vers le sommet HNO_3 du diagramme et se poursuit assez loin dans la direction du sommet NH_4NO_3 en s'intercalant entre la surface du $D^{5.1.10}$ et la bande très étroite des solutions non saturées à la cote d'eau zéro entre les coordonnées 74,5 et 100% HNO_3 de l'arête $NH_4NO_3-HNO_3$.

Cette surface rencontre la surface du $D^{1.1.0}(\alpha)$ dans la ligne à 2 sels $Ca^0-D^{1.1.0}(\alpha)$ qui, d'une cote d'eau de 67, tombe avec une très forte pente à la cote zéro très près de l'arête $NH_4NO_3-HNO_3$ du diagramme.

5. *Surface du sel $D^{1.1.3}$.* Le sel $D^{1.1.3}$ possède une surface de saturation qui descend régulièrement du point à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$ du système limite $Ca(NO_3)_2-NH_4NO_3-H_2O$ vers le point figuratif de NH_4NO_3 du triangle et l'intérieur du diagramme. Elle est délimitée par les lignes à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$, $D^{1.1.0}(\alpha) + D^{1.1.3}$ et $NH_4^0 + D^{1.1.3}$. Son allure est tout à fait normale.

Sous la surface du $D^{1.1.3}$ se trouve la surface de saturation métastable du sel $D^{1.1.2}$. En passant des solutions peu acides à des solutions plus riches en HNO_3 , on favorise la formation du sel moins hydraté et l'on atteint une région dans laquelle le $D^{1.1.2}$ devient moins soluble que le $D^{1.1.3}$. Il existe donc dans le diagramme une ligne à 2 sels $D^{1.1.3} + D^{1.1.2}$ dont nous avons pu obtenir le point à 3 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3} + D^{1.1.2}$ (essais N° 102). Cependant cette ligne est métastable, car avant de l'atteindre, la surface de $D^{1.1.3}$ rencontre la surface de $D^{1.1.0}(\alpha)$ dans la ligne à 2 sels stable $D^{1.1.3} + D^{1.1.0}(\alpha)$.

6. *Surface du sel $D^{1.1.0}(\alpha)$.* Il existe deux formes du nitrate double de calcium et d'ammonium $Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3$. La forme α appartient au système cubique; au microscope polarisant, elle se distingue très facilement des autres sels doubles qui sont tous biréfringents. C'est la forme stable; elle possède un domaine de cristallisation très étendu entre ceux de $D^{1.1.3}$, $D^{5.1.10}$, Ca^0 , trinitrate et NH_4^0 .

Au voisinage du système limite $NH_4NO_3-HNO_3-H_2O$, la surface du $D^{1.1.0}(\alpha)$ présente une pente très raide. Elle rencontre entre les coordonnées 26 et 42 équiv.-% NH_4^+ la surface de saturation du trinitrate $NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$. La ligne à 2 sels $D^{1.1.0}(\alpha) +$ trinitrate est très près du bord du diagramme; ses cotes d'eau sont très petites.

7. *Surface du sel NH_4^0 .* Partant du sommet NH_4NO_3 du diagramme, la surface est d'abord peu inclinée; puis la pente s'accroît vers les lignes à 2 sels $D^{1.1.3} + NH_4^0$ et $D^{1.1.0}(\alpha) + NH_4^0$. Il existe un faible surplomb de la surface du NH_4NO_3 (voir fig. 5 du mémoire précédent¹⁾). La ligne à 2 sels $D^{1.1.0}(\alpha) + NH_4^0$ est en partie dans ce surplomb.

8. *Surfaces de saturation métastable des sels $D^{3.1.0}$, $D^{1.1.0}(\beta)$ et $D^{1.2.0}$.* Les domaines de cristallisation métastables des sels $D^{3.1.0}$, $D^{1.1.0}(\beta)$ et $D^{1.2.0}$ se trouvent au voisinage immédiat de la surface de saturation du trinitrate. Ils sont couverts par la surface de saturation de $D^{1.1.0}(\alpha)$ qui, partout, possède des cotes d'eau plus grandes que ces 3 sels doubles. Néanmoins nous avons pu déterminer la composition de nombreuses solutions métastables saturées de 1, 2 ou 3 de ces nitrates doubles (voir Tableaux I, II et III).

9. *Les solutions non saturées anhydres.* Etant donné qu'il existe dans le système quaternaire $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-NO_3^--H_2O$ à 25° des solutions non saturées exemptes d'eau, il y a lieu d'examiner sommairement le système ternaire limite $Ca(NO_3)_2-NH_4NO_3-HNO_3$.

La fig. 6 montre schématiquement l'isotherme de 25° de ce système. Les phases solides qui peuvent apparaître sont:

$Ca(NO_3)_2$	= Ca^0	(point I de la fig. 6)
$Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3(\alpha)$	= $D^{1.1.0}(\alpha)$	(point II de la fig. 6)
NH_4NO_3	= NH_4^0	(point III de la fig. 6)
$NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$	= trinitrate	(point IV de la fig. 6)

¹⁾ Helv. 33, 2051 (1950).

Les domaines d'existence des phases liquides sont

la surface A-B-C-D-E («domaine p»):

coordonnée de NH_4^+ 0—25,5 équiv.-%

la surface F-G-H-J («domaine q»):

coordonnée de NH_4^+ 42,2—50,5 équiv.-%

Les deux domaines sont des bandes d'une largeur qui ne dépasse pas 1% d'un côté du triangle. (Dans la représentation schématique de la fig. 6 ils sont dessinés plus larges qu'ils ne le sont en réalité.)

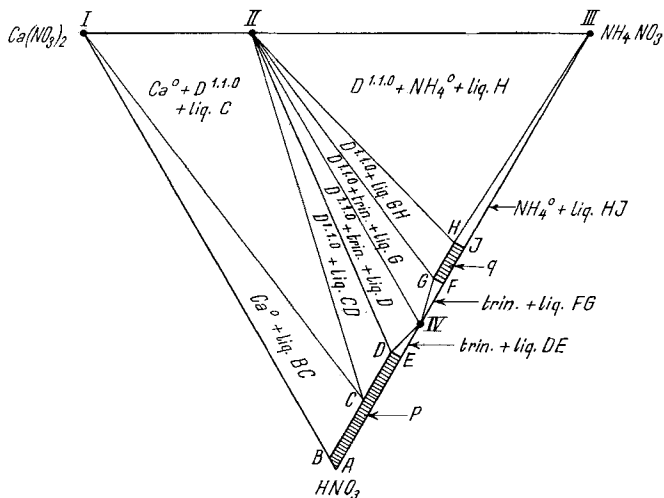


Fig. 6.

Lorsqu'un mélange de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, de NH_4NO_3 et de HNO_3 possède un point figuratif situé à l'intérieur des domaines p et q, il n'existe qu'une phase liquide en l'absence de phases solides.

Tableau IV.

Région	phases solides	point figuratif de la phase liquide
surface I-B-C . . .	Ca^0	entre B et C
surface I-II-C . . .	$\text{Ca}^0 + \text{D}^{1.1.0}$	C
surface II-C-D . . .	$\text{D}^{1.1.0}$	entre C et D
surface II-IV-D . . .	$\text{D}^{1.1.0} + \text{trinitrate}$	D
surface IV-D-E . . .	trinitrate	entre D et E
surface IV-F-G . . .	trinitrate	entre F et G
surface II-IV-G . . .	$\text{D}^{1.1.0} + \text{trinitrate}$	G
surface II-G-H . . .	$\text{D}^{1.1.0}$	entre G et H
surface II-III-H . . .	$\text{D}^{1.1.0} + \text{NH}_4^0$	H
surface III-H-J . . .	NH_4^0	entre H et J
surface A-B-C-D-E		dans la surface A-B-C-D-E
surface F-G-H-J . . .		dans la surface F-G-H-J

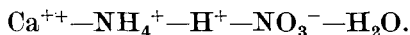
Mais si le point figuratif se trouve dans le triangle en dehors des domaines p et q, il y a présence d'une phase liquide et d'une ou de deux phases solides. Selon la position du point figuratif du mélange, on peut distinguer 12 cas différents; le tableau suivant renseigne à ce sujet.

Toutes les solutions de ce système ternaire anhydre ne renferment qu'une très faible quantité de calcium. Le nitrate de calcium et le sel double $D^{1.1.0}$ sont donc presque insolubles dans l'acide nitrique anhydre et dans des mélanges anhydres de HNO_3 et NH_4NO_3 . Le NH_4NO_3 par contre se dissout facilement dans HNO_3 anhydre.

Cette différence frappante s'explique par l'hydratation des ions. Pour que le calcium puisse entrer en solution, il faut qu'il reçoive l'eau nécessaire à la formation du cation hydraté $[Ca \cdot nH_2O]^{++}$. L'acide nitrique anhydre ne pouvant pas fournir d'eau, le $Ca(NO_3)_2$ reste insoluble. Le fait que le NH_4NO_3 se dissout facilement dans l'acide nitrique anhydre indique que le cation NH_4^+ peut exister sans eau d'hydratation.

RÉSUMÉ.

Nous avons établi pour 25° le diagramme de solubilité du système quaternaire



A cette température, les sels suivants apparaissent comme phases solides stables: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Ca(NO_3)_2$ anhydre; $5Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 3H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3$ anhydre (forme α); NH_4NO_3 ; $NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$.

2. L'isotherme de saturation stable comprend 11 régions distinctes dont 9 représentent les domaines de cristallisation des 9 sels cités sous 1., tandis que 2 régions correspondent à des solutions anhydres non saturées du système ternaire limite $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^-$.

3. A l'intérieur du diagramme de solubilité du système quaternaire, il y a 6 points invariants de l'isotherme (points à 3 sels) et 14 lignes à 2 sels. Leur position a été établie.

Nous avons construit, dans les surfaces de saturation, des lignes d'égales cotes d'eau (isohydrés).

4. De nombreuses solutions à saturation métastable ont été obtenues. Nous avons observé la formation des sels suivants comme phases solides métastables: $Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3$ anhydre (forme β); $3Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 2NH_4NO_3$.

Dans le diagramme de solubilité, les surfaces de saturation de ces 4 sels se trouvent entièrement en dessous des surfaces de saturation des 9 sels cités sous 1. A 25°, ces 4 sels ne donnent donc que des solutions saturées métastables.

Laboratoire de Chimie minérale et analytique de l'Université,
Lausanne.