

73. Contribution à l'étude du système quinaire



XII. Le système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ à 25°

par R. Flatt, J. Wilhelm, G. Brunisholz et G. Fell.

(25 I 54)

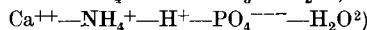
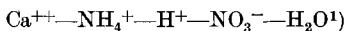
Lorsqu'on dissout la phosphorite dans l'acide nitrique dilué, on obtient une solution qui renferme les éléments fertilisant azote et phosphore sous forme d'anions NO_3^- et PO_4^{3-} , à côté des cations Ca^{++} et H^+ . On sait qu'on peut préparer, à partir de cette solution d'attaque, différents engrais, en particulier le phosphate monocalcique, le phosphate bicalcique et le nitrate de calcium.

Afin de pouvoir déterminer les meilleures conditions de fabrication de ces substances, nous nous sommes proposé d'établir des diagrammes de solubilité pour le système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$.

Cette recherche fait partie d'un ensemble de travaux qui concernent le système quinaire

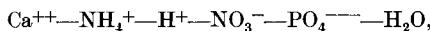


Nous avons déjà communiqué les résultats se rapportant aux systèmes quaternaires suivants:



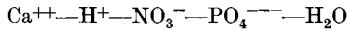
et à leurs systèmes ternaires limites.

Pour la représentation du système quinaire

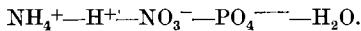


nous avons choisi le diagramme prismatique³⁾ ayant comme sommets les points figuratifs de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 et HNO_3 (voir fig. 1, Helv. 33, 2045 (1950)).

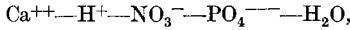
Aux systèmes quaternaires étudiés antérieurement correspondent les surfaces triangulaires supérieure et inférieure du prisme. Le système quinaire



dont nous nous occupons ici, est représenté par la face verticale gauche de ce prisme. Une publication ultérieure sera consacrée à la face droite du prisme, donc au système quinaire



Le système



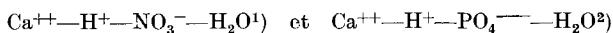
étudié à 25° , sera représenté par un «diagramme carré», comme c'est l'habitude pour les «paires réciproques», c'est-à-dire pour les systèmes composés de 2 cations, 2 anions et un solvant.

¹⁾ Helv. 33, 2045 (1950); 34, 231 (1951).

²⁾ Helv. 34, 683 (1951); 34, 884 (1951).

³⁾ Helv. 33, 2029 (1950).

L'étude d'un système quaternaire commence par celle des systèmes ternaires limites. Or, les systèmes ternaires

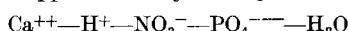


ont déjà fait l'objet de publications antérieures. Leurs résultats nous ont été fort utiles pour l'établissement du diagramme de solubilité de notre système quaternaire.

Dans la littérature, on ne trouve que peu de renseignements au sujet de la solubilité dans des solutions contenant les ions Ca^{++} , H^{+} , NO_3^{-} et PO_4^{---} . *Belopolski, Schulgina, Sserebrenikowa & Spunt*³) ont exécuté des déterminations de solubilité dans ce système quaternaire. A 25° , ils ont rencontré les phases solides suivantes: CaHPO_4 , $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les résultats de ces auteurs ont été repris et complétés par *M. H. R. J. Plusjé*⁴) qui donne les diagrammes carrés pour les températures de 5, 25, 50 et 100° .

Nos premiers essais se rapportant au système quaternaire



remontent aux années 1934–1938 (*R. Flatt*⁵), *J. Wilhelm & G. Bigler*). Nous avons repris cette étude en 1947 dans l'intention d'obtenir tous les renseignements nécessaires pour la construction du diagramme de solubilité à 25° dans les régions où apparaissent des sels facilement solubles. Signalons dès maintenant que notre diagramme diffère sur plusieurs points de celui publié par *Plusjé*.

Les phases solides du système.

Les phases solides que nous avons rencontrées dans les régions des sels facilement solubles sont les suivantes:

Nitrate de calcium tétrahydraté	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (symbole Ca^4)
Nitrate de calcium trihydraté	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (symbole Ca^3)
Nitrate de calcium dihydraté	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (symbole Ca^2)
Nitrate de calcium anhydre	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (symbole Ca^0)
Phosphate monocalcique	$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (symbole Ca^1)
Phosphate bicalcique	$\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et CaHPO_4 (symbole Ca^{II})

Remarque: Dans la présente étude, nous n'avons pas distingué les phosphates bicalciques dihydraté et anhydre; nous nous sommes contentés de constater l'apparition de l'un des deux dans des solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique.

Le domaine de cristallisation de l'acide phosphorique n'a pas été étudié. Il se trouve au voisinage du point figuratif de H_3PO_4 et n'est que très restreint.

¹⁾ *Helv.* **33**, 2046 (1950).

²⁾ *Helv.* **34**, 685 (1951).

³⁾ *A. P. Belopolski, M. N. Schulgina, M. T. Sserebrenikowa & S. I. Spunt, Ž. prikl. Chim.* **10**, 413 (1937).

⁴⁾ *M. H. R. J. Plusjé, Staatsmijnen Geleen, "Physico-chemical Investigations on the Treatment of Rock Phosphate with Nitric Acid", thèse, Delft 1946.*

⁵⁾ Brevet français N° 787201 (1935) délivré à la *Société d'Etudes pour la Fabrication et l'Emploi des Engrais chimiques*.

Coordonnées du diagramme de solubilité.

Pour la construction du diagramme de solubilité, nous calculons la composition des solutions saturées pour 100 équivalents-grammes d'électrolytes dissous. On portera sur les axes horizontaux du diagramme spatial (fig. 1)

$$\text{les équiv.-% H}^+ = \frac{\text{équiv.-g H}^+}{\text{équiv.-g H}^+ + \text{équiv.-g Ca}^{++}} \cdot 100 = x,$$

$$\text{les équiv.-% NO}_3^- = \frac{\text{équiv.-g NO}_3^-}{\text{équiv.-g NO}_3^- + \text{équiv.-g PO}_4^{--}} \cdot 100 = y.$$

Sur l'axe vertical, on indiquera la teneur en eau:

$$\text{cote d'eau} = \frac{\text{molécules-g H}_2\text{O}}{\text{équiv.-g H}^+ + \text{équiv.-g Ca}^{++}} \cdot 100 = z.$$

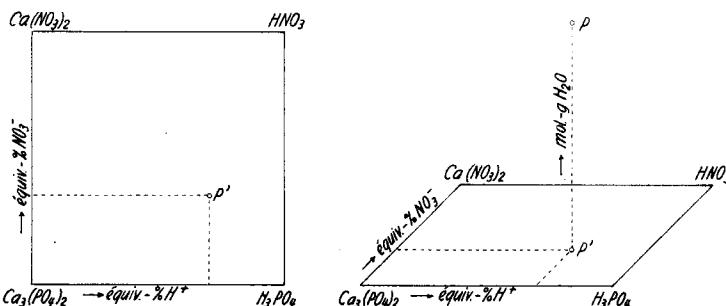


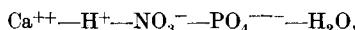
Fig. 1.

Système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$. Coordonnées du diagramme.

Rappelons que le diagramme de solubilité d'un système quaternaire établi pour une température donnée se compose d'un certain nombre de «surfaces de saturation» dont chacune représente les solutions saturées d'une phase solide distincte. Les lignes d'intersection de deux surfaces de saturation correspondent à des solutions saturées de deux phases solides («lignes à 2 sels»). Les points d'intersection des lignes à 2 sels sont les points invariants de l'isotherme. Ils appartiennent à des solutions saturées de trois phases solides («points à 3 sels»).

Evolution chronologique du travail expérimental.

A l'époque de nos premiers essais sur le système quaternaire



nous avons envisagé la préparation du phosphate monocalcique cristallisé à partir de la phosphorite et de l'acide nitrique. Nous avons en effet constaté que le phosphate monocalcique, très soluble dans l'eau, ne se dissout qu'en faible proportion dans des solutions concentrées de nitrate de calcium. Nos premières tentatives visaient par conséquent à la réalisation et au calcul du rendement de la réaction



Nous avons donc établi la forme et l'étendue de la surface de saturation du phosphate monocalcique.

Tout d'abord, nous avons constaté que cette surface a la forme d'une bande étroite qui, dans le diagramme carré, suit sensiblement la diagonale reliant les points figuratifs

de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de H_3PO_4 . Partant du point à 3 sels R (solution saturée de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}^{\text{4}}$), elle est limitée, du «côté basique», par la ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$, du «côté acide», par la ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{4}}$ (fig. 2).

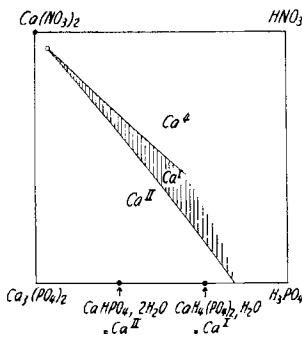


Fig. 2.

Domaine de cristallisation du phosphate monocalcique.

L'établissement de la ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ n'a pas présenté de difficultés (essais nos 26 à 32). Par contre, au cours des expériences se rapportant à la ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{4}}$, nous avons obtenu des résultats inattendus et d'abord inexplicables. En suivant cette ligne à partir du point invariant R, nous avons atteint un point limite aux coordonnées de 61,7 éq.-% H^+ et 42,1 éq.-% NO_3^- (essai n° 20) que nous n'arrivions pas à dépasser avec des charges qui, faites avec les cotes d'eau suffisamment petites, auraient dû conduire au delà de ce point. Au contraire, ces charges ont donné des solutions dont les points figuratifs étaient situés plus près du point R que celui de l'essai N° 20. Nous avons alors conclu que ce «retour» de la ligne à 2 sels provenait d'un «surplomb» de la surface de saturation du nitrate de calcium tétrahydraté.

Plus tard, en étudiant le système ternaire limite $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, P. Fritz¹⁾ a confirmé l'existence de ce surplomb qui apparaît donc également dans des solutions exemptes d'anions PO_4^{--} . Cette même étude a montré que le domaine de saturation du nitrate de calcium tétrahydraté est suivi de celui du nitrate de calcium trihydraté, puis viennent successivement des régions de saturation de nitrate de calcium dihydraté et de nitrate de calcium anhydre.

Pour bien connaître, dans le système quaternaire, les régions de saturation des divers nitrates, nous avons fait 3 coupes verticales à travers le diagramme spatial. Nous avons déterminé la solubilité des nitrates de calcium dans des mélanges d'eau, d'acide nitrique et d'acide phosphorique de composition suivante (voir fig. 3):

Coupe A: 50 éq.-g HNO_3 + 50 éq.-g H_3PO_4 + quantités variables d'eau.

Coupe B: 25 éq.-g HNO_3 + 75 éq.-g H_3PO_4 + quantités variables d'eau.

Coupe C: 14,3 éq.-g HNO_3 + 85,7 éq.-g H_3PO_4 + quantités variables d'eau.

D'autre part, nous avons étudié la solubilité du phosphate monocalcique dans des mélanges d'eau et d'acide nitrique (coupe D de la fig. 3). Cette dernière série nous a renseignés sur la forme de la surface de saturation du Ca^{I} et nous a donné quelques points situés sur la ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{4}}$.

Au total, nous avons fait, à 25°, 105 déterminations de solubilité appartenant à l'intérieur du diagramme carré de notre système quaternaire. En outre, nous disposons de 21 déterminations concernant le système ternaire limite $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ (thèse de

¹⁾ P. Fritz (Lausanne), thèse, Berne 1946; Helv. 33, 2047 (1950).

*P. Fritz*¹⁾ et de 9 déterminations dans le système ternaire limite $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ (thèse de *S. Chapuis-Gottreux*²⁾).

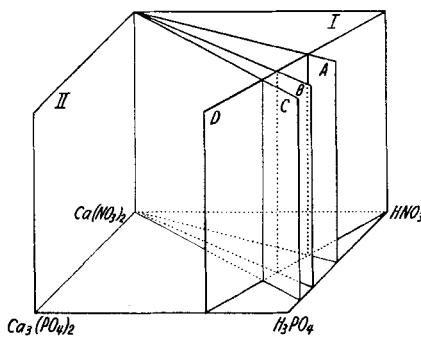


Fig. 3.

A l'aide de ces 135 déterminations de solubilité, nous avons construit le diagramme du système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ pour les domaines de saturations des sels Ca^{I} , Ca^{4} , Ca^{3} , Ca^{2} et Ca^{0} .

Résultats (tableau I—III).

Dans le tableau I, on trouve la composition des solutions saturées de 3 phases solides. Les coordonnées des points R et S ont été obtenues directement par des essais de saturation (point R: moyenne de 3 essais, point S: moyenne de 6 essais). Par contre, les coordonnées des points T et U sont établies par interpolation, à l'aide de solutions saturées de 1 ou 2 phases solides, dont les points figuratifs se trouvent au voisinage immédiat de ces deux points invariants. Le tableau I donne encore les coordonnées des solutions saturées de deux phases solides dans les systèmes ternaires limites $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ (point W) et $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{H}_2\text{O}$ (points X, Y et Z).

Tableau I.
Système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ à 25°.
Points invariants de l'isotherme de 25°.

Nos	éq.-% Ca^{++}	éq.-% H^{+}	éq.-% NO_3^{-}	éq.-% PO_4^{--}	mol.-g H_2O	phases solides
R	94,9	5,1	93,7	6,3	317	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{Ca}^{\text{4}}$
S	42,0	58,0	47,7	52,3	101	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{4}} + \text{Ca}^{\text{3}}$
T*)	42,3	57,7	48,5	51,5	87	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{3}} + \text{Ca}^{\text{2}}$
U*)	33,2	66,8	41,7	58,3	68	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{2}} + \text{Ca}^{\text{0}}$
W	20,1	79,9	—	100	344	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}**$)
X	44,8	55,2	100	—	186	$\text{Ca}^{\text{4}} + \text{Ca}^{\text{3}}***$)
Y	31,6	68,4	100	—	154	$\text{Ca}^{\text{3}} + \text{Ca}^{\text{2}}***$)
Z	10,8	89,2	100	—	120	$\text{Ca}^{\text{2}} + \text{Ca}^{\text{0}}***$)

*) Valeurs établies par interpolation.

) Système limite $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$; voir *Helv.* **34, 685 (1951).

***) Système limite $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{H}_2\text{O}$; voir *Helv.* **33**, 2046 (1950).

¹⁾ *P. Fritz* (Lausanne), thèse, Berne 1946; *Helv.* **33**, 2047 (1950).

²⁾ *S. Chapuis-Gottreux*, thèse, Lausanne 1949; *Helv.* **34**, 686 (1950).

Tableau II.

Système quaternaire $Ca^{++}-H^{+}-NO_3^{-}-PO_4^{---}-H_2O$ à 25°. Lignes à 2 sels.

Nos	éq.-% Ca^{++}	éq.-% H^{+}	éq.-% NO_3^{-}	éq.-% PO_4^{---}	mol.-g H_2O	phases solides	
a) Ligne à 2 sels $Ca^I + Ca^{II}$							
1	89,4	10,6	87,5	12,5	389	$Ca^I + Ca^{II}$	
2	79,4	20,6	75,2	24,8	466		
3	69,8	30,2	63,8	36,2	477		
4	58,7	41,3	49,9	50,1	480		
5	58,0	42,0	48,3	51,7	492		
6	50,5	49,5	39,5	60,5	458		
7	36,5	63,5	21,0	79,0	446		
b) Ligne à 2 sels $Ca^I + Ca^4$							
8	90,1	9,9	88,4	11,6	296	$Ca^I + Ca^4$	
9	89,9	10,1	88,4	11,6	294		
10	78,9	21,1	78,5	21,5	264		
11	78,8	21,2	78,6	21,4	264		
12	78,1	21,9	77,8	22,2	267		
13	78,0	22,0	77,8	22,2	266		
14	76,9	23,1	76,3	23,7	258		
15	71,0	29,0	70,8	29,2	233		
16	71,1	28,9	70,8	29,2	232		
17	58,3	41,7	59,0	41,0	190		
18	58,1	41,9	59,1	40,9	188		
19	52,6	47,4	54,3	45,7	183		
20	51,9	48,1	54,0	46,0	182		
21	50,0	50,0	51,9	48,1	181		
22	48,7	51,3	50,7	49,3	171		
23	47,7	52,3	50,1	49,9	171		
24	44,7	55,3	47,3	52,7	156		
25	43,1	56,9	45,4	54,6	152		
26	39,3	60,7	42,7	57,3	134		
27	38,3	61,7	42,1	57,9	126		
28	39,0	61,0	43,9	56,1	114		
29	42,0	58,0	46,9	53,1	110		
30	41,8	58,2	47,2	52,8	109		
c) Ligne à 2 sels $Ca^I + Ca^0$							
31	22,3	77,7	32,2	67,8	56,0	$Ca^I + Ca^0$	
32	20,8	79,2	30,9	69,1	54,0		
d) Ligne à 2 sels $Ca^4 + Ca^3$							
33	45,1	54,9	72,0	28,0	148	$Ca^4 + Ca^3$	coupe A
e) Ligne à 2 sels $Ca^3 + Ca^2$							
34	41,3	58,7	70,0	30,0	121	$Ca^3 + Ca^2$	coupe A
35	42,4	57,6	50,7	49,3	90,5		coupe C
f) Ligne à 2 sels $Ca^2 + Ca^0$							
36	26,0	74,0	62,1	37,9	90,5	$Ca^2 + Ca^0$	coupe A
37	32,9	67,1	42,2	57,8	68,5		coupe C
38	33,0	67,0	42,5	57,5	68,5		coupe C

Tableau III.

Système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ à 25°. Surfaces à 1 sel.

(Les solutions métastables sont marquées par m. dans la colonne «phases solides».)

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% H^{+}	éq.-% NO_3^{-}	éq.-% PO_4^{--}	mol.-g H_2O	phases solides	
a) Surface du Ca^I							
39	35,6	64,4	40,4	59,6	113		
40	29,3	70,7	34,4	65,6	112		
41	28,1	71,9	15,0	85,0	348		
42	26,4	73,6	20,3	79,7	257		
43	24,8	75,2	25,2	74,8	166	Ca^I	
44	23,4	76,6	29,2	70,8	102		
45	22,9	77,1	31,5	68,5	77,0		
46	22,5	77,5	31,7	68,3	66,0		
47	22,4	77,6	32,0	68,0	60,5		
b) Surface du Ca^4							
48	84,2	15,8	92,0	8,0	303		
49	64,7	35,3	82,1	17,9	256		
50	46,0	54,0	72,6	27,4	200	Ca^4	
51	42,2	57,8	70,6	29,4	178		
52	41,8	58,2	70,6	29,4	157		
53	48,2	51,8	73,8	26,2	143	Ca^4 m.	
54	53,4	46,6	76,4	23,6	138		
55	80,6	19,4	85,3	14,7	284		
56	58,1	41,9	68,3	31,7	222		
57	40,9	59,1	55,6	44,4	159		
58	40,9	59,1	55,7	44,3	148	Ca^4	
59	39,5	60,5	54,4	45,6	143		
60	40,1	59,9	55,2	44,8	141		
61	42,0	58,0	56,5	43,5	128		
62	44,4	55,6	58,3	41,7	127		
63	46,1	53,9	59,6	40,4	125		
64	51,4	48,6	63,4	36,6	120	Ca^4 m.	
65	51,1	48,9	62,7	37,3	120		
66	65,6	34,4	70,9	29,1	239		
67	56,4	43,6	62,8	37,2	215		
68	48,3	51,7	55,9	44,1	185		
69	40,2	59,8	48,7	51,3	149	Ca^4	
70	39,0	61,0	47,8	52,2	138		
71	39,1	60,9	47,9	52,1	124		
72	41,0	59,0	49,4	50,6	115		
73	43,9	56,1	51,9	48,1	112	Ca^4 m.	
74	47,2	52,8	54,9	45,1	113		
75	52,3	47,7	59,3	40,7	106	$\text{Ca}^4 + \text{Ca}^2$ m.	

Tableau III (suite).

N ^o s	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% H ⁺	éq.-% NO ₃ ⁻	éq.-% PO ₄ ³⁻	mol.-g H ₂ O	phases solides	
c) Surface du Ca ³							
76	41,1	58,9	70,0	30,0	125	Ca ³	coupe A
77	43,0	57,0	51,1	48,9	118	Ca ³ m.	
78	43,1	56,9	51,5	48,5	116		
79	42,2	57,8	50,4	49,6	111		
80	41,4	58,6	50,3	49,7	104		
81	41,4	58,6	50,0	50,0	99	Ca ³	coupe C
82	42,2	57,8	49,9	50,1	92,5		
83	45,6	54,4	53,5	46,5	87,5	Ca ³ m.	
84	42,1	57,9	50,6	49,4	87,0		
d) Surface du Ca ²							
85	30,8	69,2	64,8	35,2	102	Ca ²	coupe A
86	56,6	43,4	63,7	36,3	114		
87	53,2	46,8	60,1	39,9	108	Ca ² m.	
88	47,7	52,3	55,0	45,0	102		
89	41,2	58,8	49,8	50,2	89,5		
90	39,1	60,9	47,8	52,2	84,0		coupe C
91	37,7	62,3	46,8	53,2	80,5	Ca ²	
92	35,6	64,4	44,9	55,1	74,5		
93	33,2	66,8	43,0	57,0	69,0		
e) Surface du Ca ⁰							
94	38,8	61,2	47,7	52,3	73,5		coupe C
95	34,9	65,1	44,3	55,7	70,0	Ca ⁰ m.	
96	34,5	65,5	44,2	55,8	69,5		
97	30,4	69,6	40,5	59,5	65,0		
98	26,2	73,8	36,7	63,3	61,0		
99	16,2	83,8	28,1	71,9	50,0		
100	13,2	86,8	25,6	74,4	45,5		coupe D
101	10,1	89,9	23,0	77,0	41,0		
102	9,7	90,3	22,6	77,4	40,5		
103	7,3	92,7	20,4	79,6	36,5		

Toutes les données se rapportant, dans le système quaternaire, à des solutions saturées de 2 phases solides sont réunies dans le *tableau II* (essais n^os 1 à 38). Les points figuratifs sont situés sur les lignes à 2 sels suivantes: Ca^I+Ca^{II}; Ca^I+Ca⁴; Ca^I+Ca⁰; Ca⁴+Ca³; Ca³+Ca²; Ca²+Ca⁰.

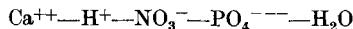
Les essais de saturation qui ont conduit à des solutions saturées d'une seule phase figurent dans le *tableau III*. Il s'agit, en particulier, des déterminations dans les plans A, B et C (détermination de la forme des surfaces de saturation de Ca⁴, Ca³, Ca² et Ca⁰) et dans le plan D (détermination de la pente de la surface du Ca^I).

A plusieurs reprises, nous avons obtenu des solutions métastables, qui, quoique en équilibre de saturation avec les phases solides présentes, étaient sursaturées d'un ou de plusieurs autres sels qui ne se trouvaient pas dans le corps de fond. Ainsi la solution n^o 54 était saturée en Ca⁴, mais sursaturée en Ca³. Son point figuratif se trouve donc sur la surface de saturation du Ca⁴, mais au-delà de la ligne à 2 sels Ca⁴+Ca³.

Toutes les solutions métastables sont désignées par la lettre m. dans la colonne «phases solides» du tableau III.

Diagrammes.

Chaque solution saturée appartenant à l'isotherme de 25° du système quaternaire



est représentée par son point figuratif dans le diagramme spatial.

La fig. 4 est la projection du diagramme tridimensionnel sur le carré de base. On y trouve, en traits épais, les diverses lignes à 2 sels qui délimitent les domaines de saturation des sels Ca^1 , Ca^4 , Ca^3 , Ca^2 et Ca^0 .

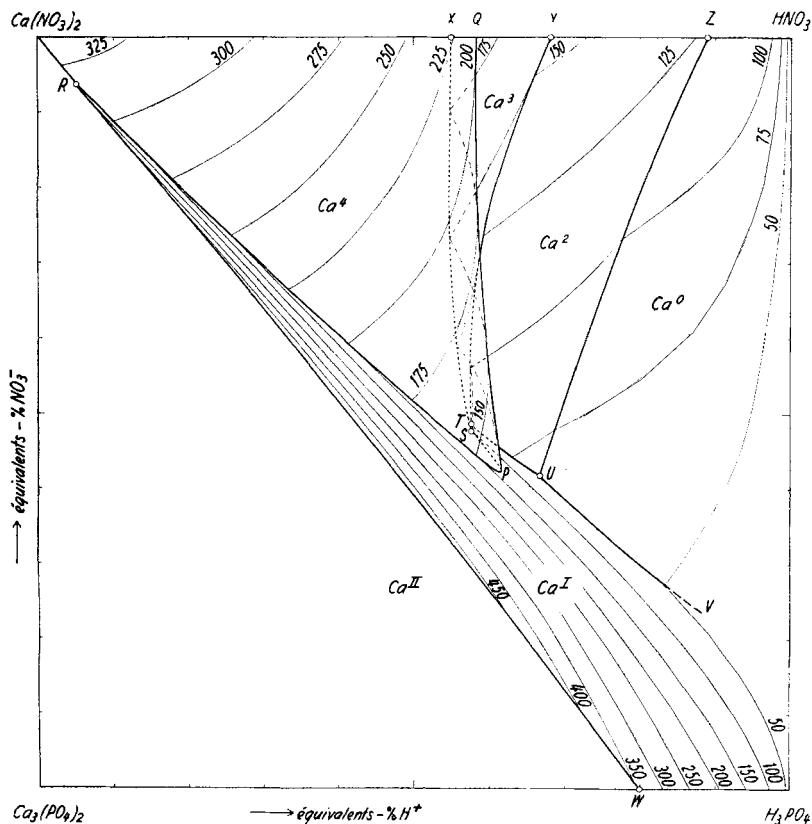


Fig. 4.

Système quaternaire $\text{Ca}^{++} \text{---} \text{H}^+ \text{---} \text{NO}_3^- \text{---} \text{PO}_4^{3-} \text{---} \text{H}_2\text{O}$. Diagramme de solubilité à 25°.

Dans ces surfaces sont marquées, en traits fins, des lignes d'égales cotes d'eau («isohydrés» de 50, 75, 100 ... 450 mol.-g H_2O pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous).

La surface de saturation du Ca^4 présente une forme très particulière. Partant du sommet du carré qui appartient au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, la surface descend d'abord avec une inclinaison assez faible vers le «côté acide» du diagramme. La pente augmente de plus en plus et la surface devient verticale, puis se replie en direction du point figuratif du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. En regardant le diagramme spatial depuis le haut, on ne verra donc pas toute la surface de saturation du Ca^4 . La partie se trouvant sous le «surplomb» est masquée par la partie supérieure de la surface du Ca^4 qui s'étend du point figuratif du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ jusqu'à la «ligne de surplomb» PQ.

A cause de ce surplomb du Ca^4 , les surfaces de saturation de Ca^3 et de Ca^2 sont également masquées en partie. Dans la fig. 4, toutes les lignes qui se trouvent sous le surplomb de la surface du Ca^4 sont dessinées en pointillé.

Le plan vertical A (fig. 3) coupe les surfaces de saturation de Ca^4 , Ca^3 , Ca^2 et Ca^0 . Dans la fig. 5, les lignes d'intersection sont projetées sur le plan vertical I (fig. 3) qui se dresse au-dessus du côté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$ du carré. On voit, dans la même fig. 5, en pointillé, les courbes d'intersection des surfaces Ca^4 , Ca^3 , Ca^2 et Ca^0 avec le plan I (diagramme de solubilité du système ternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$).

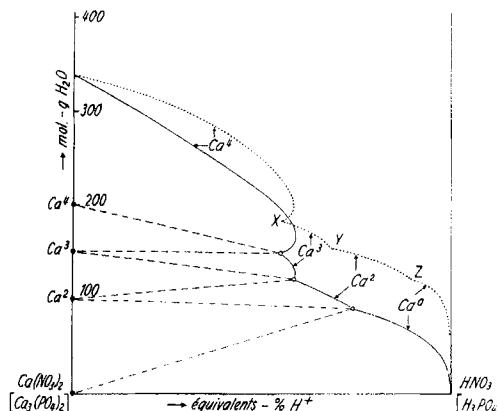


Fig. 5.
Projection de la coupe A sur le plan I.

Les deux courbes de la fig. 5 appartenant au Ca^4 montrent bien le surplomb et le repli dans les plans A et I.

Il est intéressant de constater que la surface du Ca^3 présente, dans le plan A, également un faible surplomb; cependant, ce dernier ne s'étend pas jusqu'au plan I. L'étude du système



¹⁾ Helv. 33, 2046 (1950).

a montré qu'il existe dans ce système limite quand même un surplomb, mais il se trouve dans la région métastable du domaine de saturation de Ca^3 .

La fig. 6 est la projection du diagramme de solubilité sur le plan II qui se dresse au-dessus du côté $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ du carré de base (voir fig. 3). Vues dans cette direction, les diverses surfaces de saturation sont visibles dans toute leur étendue. Dans la surface du Ca^4 ,

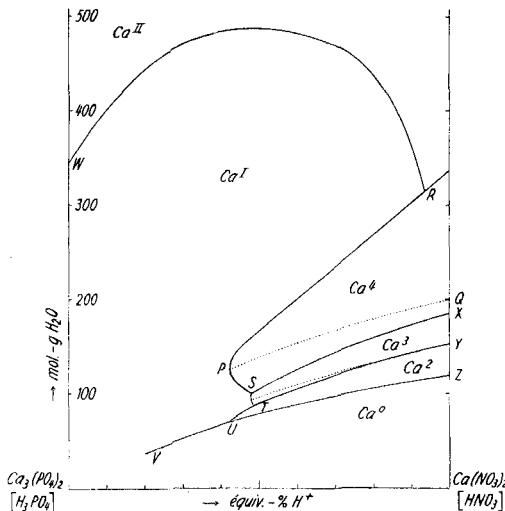


Fig. 6.
Projection du diagramme spatial sur le plan II.

on voit, en pointillé, la «ligne de surplomb» PQ. On aperçoit également une ligne de surplomb dans la surface du Ca^3 ; elle atteint la ligne à 2 sels $\text{Ca}^3 + \text{Ca}^2$, puis disparaît sous la surface de saturation du Ca^2 (région métastable du surplomb du Ca^3).

Les surfaces de Ca^2 et Ca^0 n'ont pas de surplomb dans les domaines de saturation stable.

La surface de saturation du phosphate monocalcique (Ca^I) est délimitée vers le côté basique par la ligne à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{Ca}^{II}$ (ligne RW dans les fig. 4 et 6). De là, elle descend avec une forte pente en direction du sommet HNO_3 du carré (fig. 4). Elle rencontre d'abord la surface Ca^4 le long de la ligne RPS, puis successivement les surfaces Ca^3 (ST), Ca^2 (TU) et Ca^0 (UV).

Les 4 surfaces de saturation des divers nitrates Ca^4 , Ca^3 , Ca^2 et Ca^0 sont représentées en perspective dans la fig. 7. On voit de nouveau les deux surplombs de Ca^4 et Ca^3 , ainsi que les lignes qui délimitent le domaine de saturation du Ca^I vers ceux des nitrates (R-P-S-T-U-V).

La fig. 8 montre la photographie d'une maquette du diagramme spatial.

Les isohydrés de 100, 125, 150 et 175 présentent une forme inhabituelle.

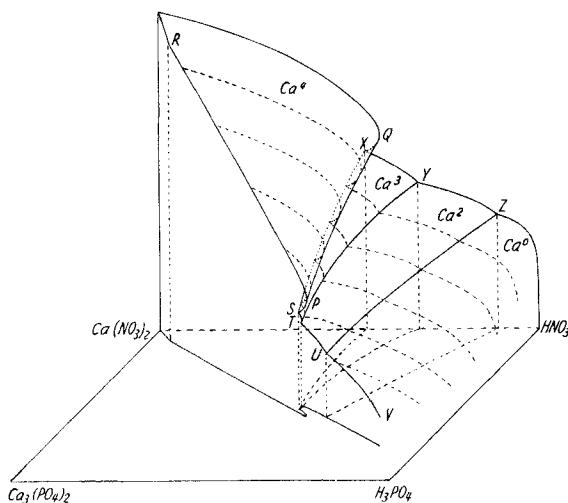


Fig. 7.

Surfaces de saturation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

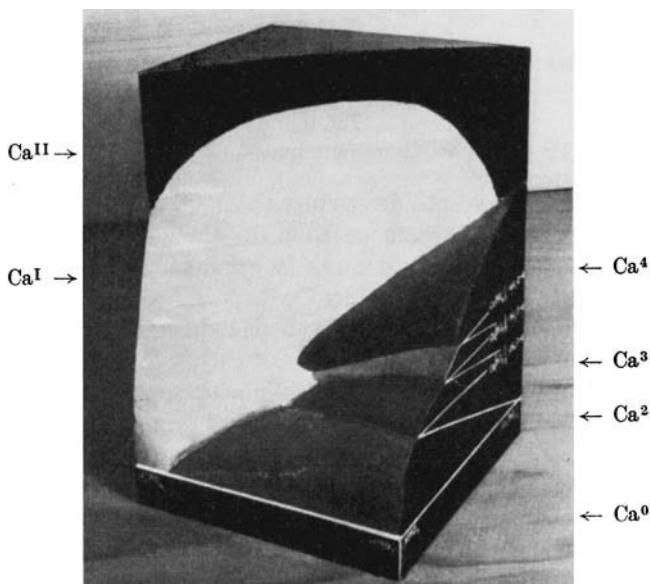


Fig. 8.
Maquette du diagramme spatial.

Partant du côté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3$ du carré (fig. 4) entre les points X et Y, l'isohydre 175 traverse la surface du Ca^3 , d'abord visible d'en

haut, puis masquée par le surplomb du Ca^4 . Arrivée à la ligne à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3$ (lignes SX), elle se dirige dans le repli du Ca^4 vers la «ligne de surplomb» PQ, puis elle apparaît sur la partie visible de la surface du Ca^4 . Après avoir atteint la ligne à 2 sels $\text{Ca}^1 + \text{Ca}^4$ (ligne RPS), elle continue dans la surface du Ca^1 et se termine sur le côté $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$ au voisinage du point figuratif de H_3PO_4 . (L'isohyde 175 n'est pas tracée dans la surface du Ca^1 de la fig. 4.)

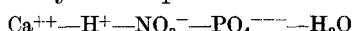
L'isohyde 150 commence dans la surface du Ca^2 au voisinage du point Y. Elle atteint la ligne à 2 sels $\text{Ca}^3 + \text{Ca}^2$, puis elle traverse successivement les surfaces de Ca^3 , de Ca^4 et de Ca^1 d'une manière semblable à celle de l'isohyde 175.

On voit, dans la fig. 4, que l'isohyde 125 part très près du point Z dans la surface du Ca^2 . Elle passe ensuite à la surface du Ca^3 sensiblement à l'endroit où le surplomb du Ca^3 disparaît sous la surface du Ca^2 . Traversant la surface du Ca^3 , elle atteint la ligne à 2 sels $\text{Ca}^4 + \text{Ca}^3$, puis elle évolue vers la ligne du surplomb PQ qu'elle atteint au voisinage immédiat du point P, c'est-à-dire à l'endroit où la ligne de surplomb du Ca^4 atteint la surface de saturation du Ca^1 . Elle se trouve finalement dans la surface du Ca^1 et se termine sur le côté $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$ du carré. (Cette dernière partie de l'isohyde 125 n'est pas dessinée dans la fig. 4.)

L'isohyde 100 parcourt d'abord la surface du Ca^0 , ensuite celle du Ca^2 . Elle atteint la ligne à 2 sels $\text{Ca}^3 + \text{Ca}^2$ sous le surplomb du Ca^4 , puis passe par le faible surplomb du Ca^3 pour atteindre la ligne à 2 sels $\text{Ca}^2 + \text{Ca}^3$ (ligne ST) très près du point S. De là elle entre dans la surface du Ca^1 qu'elle traverse jusqu'au côté $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$ du diagramme.

RÉSUMÉ.

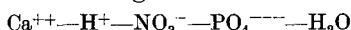
1) Nous communiquons les résultats de 105 déterminations de solubilité concernant le système quaternaire



à 25°.

2) Les sels facilement solubles qui, à 25°, peuvent apparaître comme phases solides stables sont les suivants: $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre.

3) Nous avons établi le diagramme de solubilité à 25° du système



pour les régions dans lesquelles il y a cristallisation des sels solubles indiqués sous 2. Ce diagramme montre les lignes à 2 sels qui délimitent les surfaces de saturation de ces 5 sels, ainsi que les isohydes de 50 à 450 mol.-g H_2O pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous.

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