

102. Contribution à l'étude du système quinaire



II. Les solutions simultanément saturées, à 25°, de phosphate monocalcique et de phosphate monopotassique

par R. Flatt, G. Brunisholz et J. Bourgeois.

(14 III 56)

Dans le cadre de nos travaux sur le système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$, nous avons publié, en 1953, un diagramme de solubilité pour les solutions simultanément saturées, à 25°, de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique¹).

Nous communiquons dans le présent mémoire les résultats d'une étude analogue qui concerne le système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$. Nous avons préparé et analysé des solutions saturées de phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (symbole Ca^I) et de phosphate monopotassique KH_2PO_4 (symbole K^I), et, à l'aide des coordonnées de ces solutions, nous avons construit, pour 25°, le diagramme de solubilité des solutions saturées, à la fois, de Ca^I et de K^I .

Pour ce système quinaire «potassique», nous nous servons du même type de diagramme que pour le système quinaire «ammonique» décrit antérieurement²). Toutes les valeurs sont rapportées à 100 éq.-g d'électrolytes dissous. Le diagramme de solubilité est un prisme à base triangulaire composé d'un certain nombre de «solides de saturation». Les points figuratifs des solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate monopotassique sont situés sur la surface de contact des solides de saturation du Ca^I et du K^I («surface à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{K}^I$ »).

Dans le diagramme prismatique, la surface à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{K}^I$ est délimitée par les courbes suivantes:

- ligne à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{K}^I$ dans le système quaternaire limite $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$;
- ligne à 3 sels $\text{Ca}^I + \text{K}^I + \text{D}_{(\text{K})}^I$ ($\text{D}_{(\text{K})}^I = \text{Ca}_9\text{K}_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, voir mémoire précédent³));
- ligne à 3 sels $\text{Ca}^I + \text{K}^I + \text{K}^{(I/V)}$ ($\text{K}^{(I/V)} = \text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$, voir mémoire précédent³));
- ligne à 3 sels $\text{Ca}^I + \text{K}^I + \text{K}^0$ ($\text{K}^0 = \text{KNO}_3$).

Les valeurs numériques se rapportant à la ligne à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{K}^I$ du système quaternaire limite ont été indiquées antérieurement (essais n° 44 à 48 du mémoire précédent). Dans le tableau I, nous avons réuni

¹) Helv. 36, 1980 (1953).

²) Helv. 33, 2029 (1950); 33, 2045 (1950).

³) Helv. 39, 841 (1956).

les résultats des essais de saturation qui concernent les trois lignes à 3 sels situées à l'intérieur du prisme.

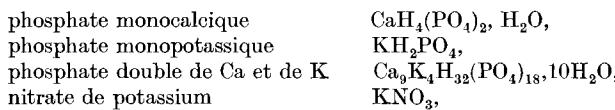
Tableau I.

Système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{K}^{+}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ à 25°.

Solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate monopotassique.

N°	éq.-% Ca^{++} (x)	éq.-% K^{+} (y)	éq.-% H^{+}	éq.-% NO_3^{-} (z)	éq.-% PO_4^{---}	mol.-g H_2O (n)	Phases solides
38	8,2	12,4	79,4	—	100,0	162,6	
90	8,4	13,5	78,1	2,3	97,7	151,0	$\text{Ca}^{\text{I}}+\text{K}^{\text{I}}+\text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}$
91	8,7	14,7	76,6	4,6	95,4	144,0	
92	8,9	15,5	75,6	6,2	93,8	144,1	$\text{Ca}^{\text{I}}+\text{K}^{\text{I}}+\text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}}+\text{K}^0$
93	7,7	15,4	76,9	5,3	94,7	127,2	
94	6,0	15,1	78,9	4,5	95,5	111,2	$\text{Ca}^{\text{I}}+\text{K}^{\text{I}}+\text{K}^0$
95	5,0	15,0	80,0	4,1	95,9	97,6	
96	3,9	15,1	81,0	3,5	96,5	81,4	
97	2,6	14,7	82,7	3,1	96,9	64,1	$\text{Ca}^{\text{I}}+\text{K}^{\text{I}}+\text{K}^{(\text{I/V})}+\text{K}^0$
98	2,5	14,6	82,9	3,0	97,0	65,7	
99	2,4	14,0	83,6	1,9	98,1	63,1	$\text{Ca}^{\text{I}}+\text{K}^{\text{I}}+\text{K}^{(\text{I/V})}$
100	2,3	13,4	84,3	0,9	99,1	64,9	
37	2,0	12,6	85,4	—	100,0	68,5	

Dans l'essai n° 92, nous avons obtenu la solution saturée des 4 phases solides suivantes :



et l'essai n° 97 a conduit à la solution saturée de

phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, phosphate acide de potassium $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$,
phosphate monopotassique KH_2PO_4 , nitrate de potassium KNO_3 .

Pour représenter les solutions saturées de Ca^{I} et de K^{I} , nous utilisons deux diagrammes tridimensionnels (voir *Helv. 36*, 1980 (1953)); le premier donne la teneur en NO_3^{-} (z) en fonction de la teneur en Ca^{++} (x) et K^{+} (y), le deuxième la teneur en eau (n), également en fonction de x et y. Dans chacun des diagrammes, on construit des lignes d'égales cotes (isonitrates pour $z = 1, 2, 3, 4, 5$ et 6 éq.-% NO_3^{-} ; isohydres pour $n = 75, 100, 125$ et 150 mol.-g H_2O), puis on projette ces lignes sur le triangle de base.

Dans la fig. 1, ces projections sont réunies dans le même diagramme triangulaire. La figure montre, en outre, la projection des lignes à 3 sels qui délimitent la surface à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}}+\text{K}^{\text{I}}$.

Ces projections n'occupent qu'une petite partie de la surface du triangle de base dont les sommets sont les points figuratifs de H_3PO_4 ,

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et K_3PO_4 (voir fig. 1 a). C'est pourquoi nous avons construit la région de la surface de saturation $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}}$ à une échelle plus grande. Le diagramme de la fig. 1 b correspond à la surface hachurée de la fig. 1 a.

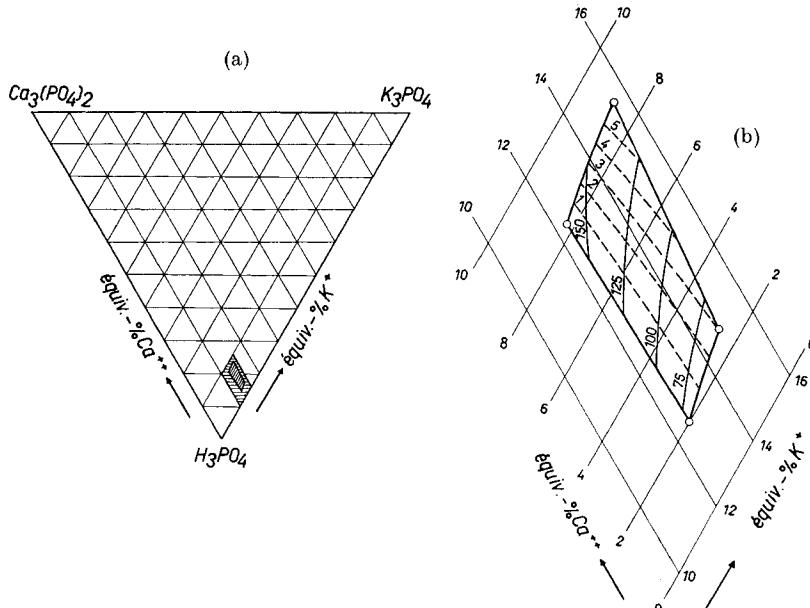


Fig. 1.

Système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à 25° .
Surface à 2 sels $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{KH}_2\text{PO}_4$.

Le diagramme de solubilité de la fig. 1 b montre qu'il suffit d'introduire une petite quantité de NO_3^- dans les solutions contenant les constituants Ca^{++} , K^+ , H^+ , PO_4^{3-} et H_2O , pour atteindre la saturation en KNO_3 . Les solutions saturées en Ca^{I} , K^{I} et KNO_3 renferment au maximum 6,2 éq.-% NO_3^- (au point à 4 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{K}^{\text{I}} + \text{D}_{(\text{K})}^{\text{I}} + \text{K}^0$). La cote d'eau est alors 144,1 mol.-g H_2O .

La solution qui correspond à ce point contient pour 100 g H_2O 26,8 g KNO_3 , tandis que 100 g d'eau pure dissolvent, à 25° , 37,5 g KNO_3 . La présence des phosphates et de l'acide phosphorique diminue donc sensiblement la solubilité du KNO_3 dans l'eau.

Lors de l'étude de la surface de saturation $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ dans le système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à 25° ¹), il a été constaté qu'il existe une solution simultanément saturée en $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + sel double $\text{D}_{(\text{NH}_4)}^{\text{I}} + \text{NH}_4\text{NO}_3$. Le tableau II indique la composition de cette solution ainsi que celle de la solution correspondante du système quinaire potassique.

Tableau II.

Comparaison des systèmes quinaires ammonique et potassique.

Système quinaire	Composition, en éq.-%						mol.-g H_2O
	Ca^{++}	K^+	NH_4^+	H^+	NO_3^-	PO_4^{---}	
$Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$							
Sol. sat. à 25° de $Ca^I + NH_4^I + D_{(NH_4)}^I + NH_4 NO_3$	21,6	—	56,5	21,9	73,8	26,2	143,2
$Ca^{++} - K^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$							
Sol. sat. à 25° de $Ca^I + K^I + D_{(K)}^I + KNO_3$	8,9	15,5	—	75,6	6,2	93,8	144,1

La différence entre ces deux solutions est frappante. Elle provient du fait que le nitrate de potassium est beaucoup moins soluble que le nitrate d'ammonium (100 g H_2O dissolvent respectivement 37,5 g KNO_3 ou 213,8 g NH_4NO_3).

Il résulte de notre étude sur l'étendue de la surface de saturation $Ca^I + K^I$ dans le système quinaire $Ca^{++} - K^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$ à 25° que certains procédés de préparation de phosphates, réalisables dans le système quinaire $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$, ne peuvent pas être appliqués au système quinaire potassique dont nous nous sommes occupés.

RÉSUMÉ.

1° Nous communiquons la composition de 13 solutions appartenant au système quinaire $Ca^{++} - K^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$, qui, à 25°, sont simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate monopotassique.

2° Le diagramme de solubilité de la surface à 2 sels $Ca^I + K^I$ (solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de phosphate monopotassique) est établi pour la température de 25°.

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