

L'emploi des diagrammes de solubilité*

Par R. FLATT

Université de Lausanne, Laboratoire de chimie minérale et analytique

Lors d'un sondage effectué à Stassfurt en Allemagne centrale dans le but de trouver du sel gemme, on a fait, en 1843, une découverte importante: à une profondeur de 250 m, on a rencontré des gisements de sels de potassium et de magnésium. Ces sels se trouvent au-dessus d'un gisement de sel gemme d'une très grande épaisseur. Ces couches appartiennent à l'époque géologique du permien (facies «Zechstein»).

A partir de 1856, on a extrait à Stassfurt du sel gemme; ce n'est qu'en 1861 qu'ADOLF FRANK a construit une usine de traitement des minerais potassiques en vue de fabriquer des sels de potassium purs demandés par l'industrie chimique. A la suite de l'intervention énergique de LIBNIG en faveur de l'emploi des sels potassiques pour l'agriculture, on a commencé à fabriquer les engrais potassiques dès 1865.

Les gisements de sel gemme du permien se trouvent non seulement dans le sol de l'Allemagne, mais s'étendent sous la Mer du Nord jusque vers l'Angleterre; l'épaisseur des couches est de 500 à 700 m, par endroits même 1000 m. Etant donné ces quantités énormes, on a dû admettre que les gisements de sels du permien provenaient de l'évaporation de l'eau de mer.

Tableau I. Minerais principaux des gisements potassiques

Sel gemme	NaCl
Sel de GLAUBER	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O
Thénardite	Na ₂ SO ₄
Sylvine	KCl
Bischofite	MgCl ₂ · 6H ₂ O
Reichardtite	MgSO ₄ · 7H ₂ O
Hexahydrate	MgSO ₄ · 6H ₂ O
Kiesérite	MgSO ₄ · H ₂ O
Glascrite	Na ₂ SO ₄ · 3K ₂ SO ₄
Astrakanite	Na ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O
Lœwéite	Na ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 2½ H ₂ O
Vanthoffite	3NH ₄ SO ₄ · MgSO ₄
Carnallite	KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O
Kaïnite	KCl · MgSO ₄ · 3H ₂ O
Schœnite	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 6H ₂ O
Léonite	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O
Langbeinite	K ₂ SO ₄ · 2MgSO ₄
Gypse	CaSO ₄ · 2H ₂ O
Anhydrite	CaSO ₄
Glauberite	Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄
Syngénite	K ₂ SO ₄ · CaSO ₄ · H ₂ O
Polyhalite	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 2CaSO ₄ · 2H ₂ O
Tachhydrite	2MgCl ₂ · CaCl ₂ · 6H ₂ O

* Conférence présentée le 10 mars 1950 à l'Association des Chimistes de Genève.

Les gisements potassiques renferment un nombre considérable de minerais distincts (tableau I), en particulier divers sels doubles des ions Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Cl⁻ et SO₄⁻⁻. VAN'T HOFF s'est proposé d'étudier d'une manière systématique la formation de ces sels en admettant que ceux-ci proviennent de l'évaporation d'eau de mer. Les résultats de ces recherches classiques de VAN'T HOFF furent publiés en 1912 sous le titre: *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagerns*.

La question posée par VAN'T HOFF peut se résumer de la façon suivante: «Que se passe-t-il lorsqu'on évapore à sec de l'eau de mer?»

Pour pouvoir y répondre, il était nécessaire d'étudier la formation des divers sels dans des solutions qui contiennent les constituants que nous trouvons dans l'eau de mer. Le problème est très complexe, car nous y rencontrons les ions suivants:

cations: Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺

anions: Cl⁻, Br⁻, SO₄⁻⁻, CO₃⁻⁻, BO₃⁻⁻

Avant de nous occuper de ce système à neuf constituants salins, il pourrait être utile de voir d'abord un cas plus simple qui nous servira de modèle: nous choisissons le cas d'une solution aqueuse de chlorure de sodium et de chlorure de potassium.

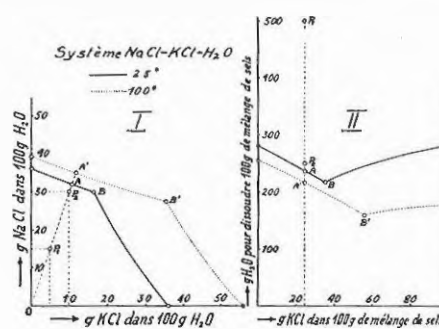


Fig. 1. Système NaCl-KCl-H₂O à 25° et 100°

La fig. 1 montre le diagramme de solubilité du système NaCl+KCl+H₂O à 25°. Dans le diagramme I nous voyons les quantités de sels dissous dans 100 g d'eau: l'abscisse indique la quantité de KCl, l'ordonnée la quantité de NaCl; l'une des deux courbes (à gauche) représente les solutions saturées de NaCl, l'autre (à droite) les solutions saturées de KCl. B est le point figuratif d'une solution qui est saturée à 25° en NaCl et en KCl; c'est un «point à deux sels».

Nous voyons à droite un deuxième type de diagramme pour le même système. On rapporte toutes les valeurs à 100 g de NaCl + KCl; l'abscisse indique les g KCl dans 100 g de mélange des deux sels; l'ordonnée donne la quantité d'eau qui est nécessaire pour dissoudre 100 g de mélange. Nous retenons dès maintenant que, dans les systèmes compliqués, cette façon de représentation est généralement préférable au type de diagramme établi pour une quantité donnée de solvant, comme nous l'avons vu dans le diagramme de gauche.

Supposons qu'on dispose d'une solution qui, à 25°, se compose de 1000 g d'eau, 150 g NaCl et 50 g KCl. Le point figuratif de cette solution est P₁. Ses coordonnées sont: à gauche x=5, y=15; à droite x=25, y=500.

Cette solution n'est saturée ni en NaCl, ni en KCl.

Nous évaporons la moitié de l'eau. La solution est maintenant représentée par P₂; les coordonnées sont: à gauche pour 100 g H₂O: 10 g KCl (x) et 30 g NaCl (y); à droite pour 100 g de sels: 25% KCl (x) et 250 g H₂O (y).

On voit que les points O, P₁ et P₂ se trouvent dans le diagramme I sur une droite; dans le diagramme II, P₂ se trouve sur la verticale par P₁ à mi-hauteur.

Par une nouvelle évaporation, le point P s'éloigne d'avantage de O, mais toujours dans la même direction, c'est-à-dire sur la même droite. Lorsque A est atteint, la solution sera saturée en NaCl. Ce sel commence à cristalliser. A partir de ce moment, l'évaporation d'eau déplace le point figuratif de la solution de A vers B au fur et à mesure que le NaCl précipite. En B la solution est non seulement saturée en NaCl, mais aussi en KCl. Par une nouvelle évaporation d'eau, il y a cristallisation simultanée de NaCl + KCl.

On peut pousser cette évaporation jusqu'à élimination complète de l'eau. Le récipient renferme maintenant 150 g NaCl + 50 g KCl, mais ces sels sont répartis dans le récipient d'une façon très particulière.

Evaporation à sec d'une solution contenant dans 1000 g d'eau 150 g NaCl + 50 g KCl

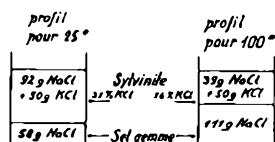


Fig. 2. Dépôts salins résultant de l'évaporation isotherme

Admettons que les sels qui cristallisent passent au fond du récipient et y restent sans se mélanger avec les sels qui cristallisent plus tard (fig. 2.) On calcule facilement que, dans notre cas, on trouvera:

- une couche inférieure de 58 g NaCl pur (étape A → B);
- une couche supérieure de 50 g KCl + 92 g NaCl, donc un mélange de sels à 35% KCl.

Si l'on avait fait la même expérience à 100°, on trouverait (d'après les coordonnées du point B' pour 100° dans le même diagramme):

- une couche inférieure de 111 g NaCl pur;
- une couche supérieure de 50 g KCl + 39 g NaCl, soit un mélange à 56% KCl et 44% NaCl.

Cet exemple très simple nous apprend ceci:

La composition de la couche KCl + NaCl ne dépend que de la température (fig. 3); la composition initiale du milieu aqueux est sans influence.

Il est intéressant de savoir qu'il existe des gisements naturels de NaCl + KCl: la sylvinité d'Alsace. Si cette sylvinité avait été formée par l'évaporation d'un lac salé contenant NaCl + KCl, sans perturbations par d'autres sels dissous, on pourrait déduire de la composition de la sylvinité la température de cristallisation de ce minerai. Elle serait

- pour le gisement inférieur (20-25% KCl, 55-67% NaCl), de 6°,
- pour le gisement supérieur (30-35% KCl, 50-55% NaCl), de 30-35°.

Lorsqu'on veut étudier la formation des diverses couches de sels déposées par évaporation d'eau de mer, on opère, en principe, exactement comme nous venons de le faire avec notre système modèle qui contenait, outre le solvant, seulement deux sels, le KCl et le NaCl (système «ternaire»). Il faut donc

- 1° faire des déterminations de solubilité,
- 2° construire des diagrammes de solubilité (par interpolation des valeurs expérimentales),
- 3° établir des trajectoires de cristallisation et en déduire les corps solides qui se déposent pendant les diverses étapes de l'évaporation.

Le principe paraît très simple, l'exécution sera difficile à cause du grand nombre de constituants de l'eau de mer. Voici la composition de l'eau des océans actuels:

Tableau II. Composition de l'eau de mer

1 m ³ contient		
Sodium	Na ⁺	10,77 kg
Potassium	K ⁺	0,39 kg
Magnésium	Mg ⁺⁺	1,31 kg
Calcium	Ca ⁺⁺	0,42 kg
Chlorure	Cl ⁻	19,45 kg
Bromure	Br ⁻	0,06 kg
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	2,71 kg
Carbonate	CO ₃ ⁻⁻	0,07 kg
		35,18 kg
Chlorure de sodium	NaCl	25,15 kg
Chlorure de potassium	KCl	0,74 kg
Chlorure de magnésium	MgCl ₂	5,13 kg
Bromure de sodium	NaBr	0,08 kg
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	2,69 kg
Sulfate de calcium	CaSO ₄	1,27 kg
Carbonate de calcium	CaCO ₃	0,12 kg
		35,18 kg

Il y a heureusement possibilité de simplifier considérablement la tâche:

- 1° On peut négliger la teneur très faible en bromure (le compter comme chlorure).

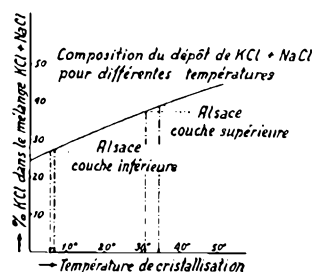
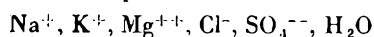


Fig. 3. Composition de la sylvinite

2° On peut écarter l'anion CO_3^{--} parce que, lors de l'évaporation de l'eau de mer, le carbonate précipite à l'état de carbonate de calcium déjà dans les premières étapes de l'évaporation.

3° Le peu de calcium qui excède le calcium nécessaire au carbonate pour former le calcaire peut encore être négligé parce qu'il précipite tôt sous forme de sulfate de calcium (gypse ou anhydrite et, en faible proportion, à l'état de polyhalite).

Quand l'évaporation de l'eau de mer est suffisamment avancée pour que les sels de potassium et de magnésium commencent à cristalliser, la solution ne renferme en proportions notables que les constituants suivants:



Pour pouvoir étudier la composition des diverses couches dans les gisements potassiques du permien en Allemagne, il est donc nécessaire d'établir le diagramme de solubilité du système quinaire (système quinaire = système à cinq constituants indépendants) composé de trois cations, de deux anions et du solvant eau.

Si l'on veut faire un diagramme selon le type I (quantité de sels dans 100 g d'eau) on doit avoir cinq coordonnées, soit quatre coordonnées pour indiquer la teneur en ions, une coordonnée pour indiquer la température.

En limitant l'étude à une température donnée et constante, on obtient une isotherme avec quatre coordonnées, dont la représentation est irréalisable dans notre espace à trois dimensions.

Nous avons déjà signalé que le diagramme du type II est souvent plus commode que celui du type I. Dans notre cas nous choisissons pour la construction du diagramme une quantité de sels qui fait au total 100 équivalents-g (fig. 4). Nous aurons donc:

$$\begin{aligned} \text{équiv.-g Na}^+ + \text{équiv.-g K}^+ + \text{équiv.-g Mg}^{++} &= 100 \\ \text{équiv.-g Cl}^- + \text{équiv.-g SO}_4^{--} &= 100 \end{aligned}$$

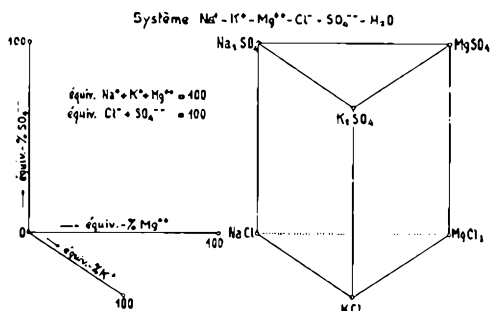


Fig. 4. Diagramme prismatique

Pour caractériser la composition d'un mélange de ces cinq ions, il suffit d'indiquer trois valeurs:

$$\begin{aligned} x &= \text{équiv.-g K}^+ \\ y &= \text{équiv.-g Mg}^{++} \quad (\text{équiv.-g Na}^+ = 100 - x - y) \\ z &= \text{équiv.-g SO}_4^{--} \quad (\text{équiv.-g Cl}^- = 100 - z) \end{aligned}$$

Pour notre diagramme, nous maintenons la température constante (isotherme) et nous renonçons à attribuer une coordonnée à la quantité d'eau nécessaire à dissoudre 100 équiv.-g d'un mélange déterminé de sels.

Le diagramme prend la forme d'un prisme avec un triangle comme base et trois carrés comme côtés. Les sommets du prisme sont les points figuratifs des six sels simples qu'on obtient avec les cinq ions de notre système.

Avant d'étudier en détail ce diagramme, il est peut-être utile d'examiner un cas simplifié d'un système modèle à trois cations et deux anions (fig. 5). Admettons

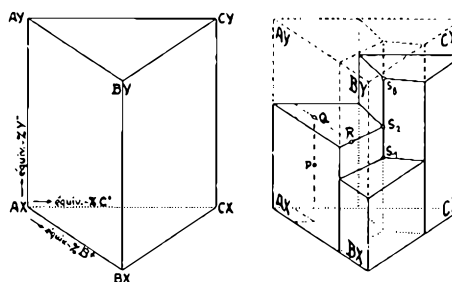


Fig. 5. Solides de saturation. (Représentation schématique)

que ce système se compose des trois cations A, B et C et des deux anions X et Y et qu'il n'existe aucun sel double ou hydraté qui pourrait cristalliser dans une solution de ce système. Dans ce cas, le diagramme se compose de six blocs distincts («solides de saturation»), dont chacun représente l'ensemble des points figuratifs des solutions saturées en un sel déterminé.

Choisissons quelques exemples de points figuratifs dans ce diagramme. Le point P est situé à l'intérieur du bloc attribué au sel AX, ce qui signifie que, lorsqu'on dissout un mélange de la composition P dans beaucoup d'eau, puis qu'on évapore l'eau jusqu'à apparition de cristaux, il y a, à ce moment, cristallisation du sel AX seul. Le point P représente donc une solution saturée en un seul corps solide (AX).

Si un mélange possède un point figuratif sur la surface qui sépare deux blocs (p. ex. Q), l'évaporation de sa solution diluée conduit à la cristallisation simultanée de deux sels, dans notre cas des sels AX et AY.

R est sur la ligne commune de trois blocs. R représente une solution saturée de trois corps solides. Finalement S₁ est un point commun à quatre blocs; à S₁ correspond une solution saturée des quatre corps solides AX, BX, CX et BY. S₁ est un «point à quatre sels»; c'est un point invariant de l'isotherme.

Nous reprenons notre étude des cinq ions de l'eau de mer à 25°. Ici le prisme n'est pas composé de six blocs, mais de quatorze, car, à 25°, quatorze corps solides

distincts peuvent cristalliser dans ce système. A chacun correspond un domaine de cristallisation, c'est-à-dire un solide de saturation. Il y aura donc un très grand nombre de surfaces à deux sels, de lignes à trois sels et de points invariants à quatre sels.

Etablir le diagramme de solubilité pour toutes les régions du prisme est une tâche pratiquement irréalisable, d'autant plus que cette étude devrait se faire pour plusieurs températures. Il faut limiter le problème.

VAN'T HOFF a montré le chemin à suivre; voici sa proposition:

Dans l'étude des sels océaniques, le chlorure de sodium joue un rôle tout-à-fait particulier. Il est présent en fort excès et, dans chaque étape de cristallisation, il y a du chlorure de sodium qui s'ajoute aux sels de potassium et de magnésium qui se déposent. Pendant toutes les étapes de cristallisation de sels de potassium et de magnésium, la solution est donc saturée en NaCl. Par conséquent, il suffit pour notre étude de connaître les contours du solide de saturation du NaCl. Tout le reste du prisme est sans intérêt pour les recherches qui concernent les gisements potassiques du permien.

Grâce à cette simplification considérable, il a été possible de faire l'étude expérimentale des sels potassiques naturels.

On connaît maintenant suffisamment bien la forme du solide de saturation du chlorure de sodium; sa surface montre douze faces à deux sels.

Pour l'étude des phénomènes de cristallisation, il est encore commode de faire une projection de ce solide sur un plan. Le centre de projection est le point figuratif de NaCl, le plan est le triangle $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-KCl-MgCl}_2$. La fig. 6 montre ce plan de projection.

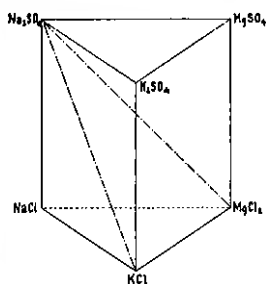


Fig. 6. Plan de projection du solide de saturation de NaCl

Il s'agit maintenant d'établir la trajectoire de cristallisation. Nous en établissons le principe à l'aide d'un modèle: le système $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (fig. 7).

Un mélange de sels de la composition *P* est dissous dans l'eau et évaporé. On distingue les cinq étapes suivantes (dans l'ordre *a, b, c, d, e*):

- e) 4^e couche: $\text{NaCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (carnallite) + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (bischofite)
- d) 3^e couche: $\text{NaCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (carnallite)
- c) 2^e couche: $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (sylvine)
- b) 1^e couche: NaCl (sel gemme)
- a) évaporation sans cristallisation

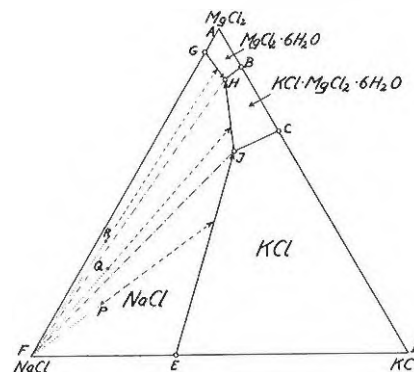


Fig. 7. Trajectoires de cristallisation dans le système $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Représentation schématisée; en réalité les surfaces des sels $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont plus petites

Evaporation de la solution *Q*:

NaCl ; $\text{NaCl} + \text{carnallite}$; $\text{NaCl} + \text{carnallite} + \text{bischofite}$.

Evaporation de la solution *R*:

NaCl ; $\text{NaCl} + \text{bischofite}$; $\text{NaCl} + \text{bischofite} + \text{carnallite}$.

Dans le système des sels océaniques, la construction de la trajectoire de cristallisation conduit aux conclusions suivantes:

Tableau III. Evaporation isotherme de l'eau de mer à 25°

	Quantité d'eau	Composition du dépôt salin
12 ^e étape		Sel gemme + kiesérite + carnallite + bischofite ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
11 ^e étape		Sel gemme + kiesérite + carnallite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
10 ^e étape		Sel gemme + kaïnite + kiesérite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
9 ^e étape		Sel gemme + kaïnite + hexahydrate ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
8 ^e étape		Sel gemme + reichardtite + kaïnite ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
7 ^e étape		Sel gemme + reichardtite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
6 ^e étape	15	Sel gemme + astrakanite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
5 ^e étape	45	Sel gemme + polyhalite ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
4 ^e étape	75	Sel gemme + anhydrite (CaSO_4)
3 ^e étape	82	Gypse + sel gemme (NaCl)
2 ^e étape	612	Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
1 ^e étape	1000	Evaporation sans cristallisation

Les diagrammes de solubilité ont été établis pour diverses températures (0°, 25°, 55°, 83°, etc.).

Des expériences de solubilité VAN'T HOFF a déduit le «thermomètre géologique». Il est par exemple établi que la léonite $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ne peut se former qu'entre les températures de 18° (minimum) et 61,5° (maximum).

Avec l'établissement des diagrammes de solubilité, les problèmes de la formation des gisements potassiques

étaient loin d'être résolus. Les divergences entre les profils théoriques et les profils naturels ont conduit à une étude approfondie de la métamorphose des gisements sous l'action de la chaleur aux grandes profondeurs. En effet, il faut admettre qu'il y a eu transformation des sels par un phénomène qu'on appelle la «fusion incongruente». A titre d'exemple, rappelons que le sulfate de sodium décahydraté (sel de GLAUBER) fond à 33° en donnant, outre une solution saturée en sulfate de sodium, du sulfate de sodium anhydre à l'état solide. Des transformations du même genre ont eu lieu dans les gisements potassiques.

Les travaux fondamentaux sur les diagrammes de solubilité des sels océaniques présentent non seulement un intérêt scientifique pour l'étude de la formation des gisements potassiques du permien; mais ces recherches constituent en même temps la base scientifique pour l'établissement des divers procédés de fabrication des sels de potassium à partir des minerais des gisements allemands. Elles sont donc d'une importance considérable pour la chimie appliquée.

Nous ne citons que deux exemples:

1° La préparation du chlorure de potassium à partir de la carnallite. Lorsqu'on traite la carnallite par de l'eau, on provoque une dissolution incongruente. Au fur et à mesure que les cristaux de carnallite se dissolvent, il y a cristallisation de chlorure de potassium jusqu'au moment où la solution est saturée à la fois en chlorure de potassium et en carnallite. Il s'agit pour l'industrie d'établir à l'aide des diagrammes les proportions des produits à employer ainsi que le monde opératoire à suivre.

2° Un problème particulièrement intéressant est la double décomposition du chlorure de potassium et de la kiesérite pour l'obtention du sulfate de potassium. Le procédé se déduit du diagramme carré suivant (fig. 8):

abscisse: équiv.-g Cl^- pour 100 équiv.-g $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{--}$
ordonnée: équiv.-g Mg^{++} pour 100 équiv.-g $\text{K}^+ + \text{Mg}^{++}$

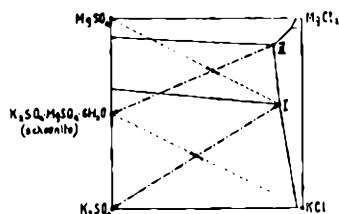


Fig. 8. Fabrication du sulfate de potassium à partir de KCl et de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Les opérations sont:

- La schænite $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le KCl donnent du K_2SO_4 et la solution-mère I.
- La solution-mère I est traitée par du sulfate de magnésium: il y a cristallisation de schænite qui entre dans l'opération a), tandis que la solution-mère II, qui renferme essentiellement du MgCl_2 , rentre dans le cycle du traitement de la carnallite.

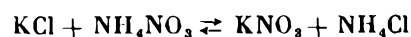
L'ensemble de tous les travaux concernant le système des sels océaniques présente actuellement une importance qui dépasse de beaucoup le cadre étroit de la formation des minerais potassiques et de leur traitement en vue de l'obtention de sels purs de potassium. Les spécialistes de la chimie du potassium nous ont procuré une documentation extrêmement précieuse sur les équilibres hétérogènes. Ils ont créé une véritable école où tous ceux qui se proposent de travailler dans le domaine des équilibres hétérogènes font leur apprentissage.

Dans le secteur de la chimie appliquée, c'est surtout l'industrie des engrais chimiques qui tire le plus grand profit des travaux classiques sur les sels potassiques. Cela n'est pas surprenant: la plupart des engrais chimiques sont des sels facilement solubles. Il s'agit de faire des doubles décompositions pour séparer les ions fertilisants d'avec les ions non-fertilisants, donc inutiles. Citons quelques-uns des problèmes:

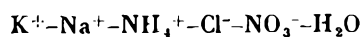
- Séparation de la sylvinite ($\text{KCl} + \text{NaCl}$) en KCl et NaCl.
- Conversion du salpêtre: $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$.
- Préparation de KNO_3 à partir de KCl et NH_4NO_3 .

Nous avons eu l'occasion d'exécuter quelques travaux dans le domaine des équilibres hétérogènes.

1° Lorsqu'on mélange, en présence d'eau, du chlorure de potassium et du nitrate d'ammonium, il y a transformation de ces sels en nitrate de potassium et chlorure d'ammonium, car ces deux derniers sels constituent la paire stable de ce «système réciproque de sels»:



Il est possible de séparer les deux sels par flottation. Au lieu d'employer le KCl extrait de la sylvinite, on a envisagé d'utiliser pour cette transformation directement la sylvinite. L'étude théorique concerne donc le système quinaire



Nous avons dû résoudre deux problèmes:

- Détermination des coordonnées des points à quatre sels suivants:
 - $\text{KCl} + \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3$ (point S_1)
 - $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (point S_2)
- Détermination de la composition des phases solides en équilibres avec ces deux solutions à quatre sels.

On sait que les sels de potassium et d'ammonium forment des cristaux mixtes. Le KCl qui cristallise au point S_1 renferme donc un peu de NH_4Cl , le NH_4Cl renferme un peu de KCl. Au point S_1 , on obtient encore du nitrate de potassium contenant une certaine proportion de NH_4NO_3 .

La détermination de la composition des solutions à quatre sels n'a pas présenté de difficultés particulières.

Pour obtenir les phases solides en équilibre avec les solutions S_1 ou S_2 , nous avons fait une recristallisation en utilisant deux thermostats et une pompe de circulation contenant du mercure. La fig. 9 montre le dispositif.

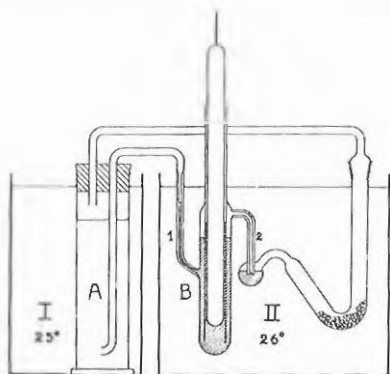


Fig. 9. Préparation de cristaux mixtes

Le tube en V de la pompe contient un peu de KNO_3 cristallisé. La solution S dans le cylindre A est saturée en $NaCl$, NH_4Cl , KNO_3 et $NaNO_3$. Cette solution est aspirée par la pompe; elle entre dans le thermostat II qui est un peu plus chaud que le thermostat I. La solution devient légèrement non-saturée en KNO_3 ; une trace de sel se dissout dans le tube en V. Retournée dans le thermostat I, la solution donne des cristaux mixtes de KNO_3 contenant NH_4NO_3 . Au bout de quelque temps (quelques jours) tout le KNO_3 solide a passé du tube en V dans le cylindre A ; il possède la composition de l'équilibre avec la solution à quatre sels S . Le KNO_3 est séparé du liquide et analysé.

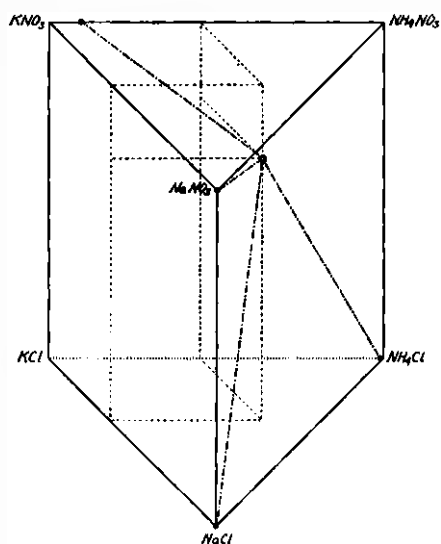


Fig. 10. Système $Na^+ - K^+ - NH_4^+ - Cl^- - NO_3^- - H_2O$. Composition des phases solides au point à quatre sels $NaCl + NH_4Cl + NaNO_3 + KNO_3$

Dans la fig. 10, nous avons indiqué la position du point à quatre sels S_2 (saturation en $NaCl + NH_4Cl + KNO_3 + NH_4NO_3$) et la composition des quatre phases solides. On voit que les deux sels de sodium sont purs

(pas de cristaux mixtes), le NH_4Cl ne renferme que peu de KCl , par contre, il y a dans le nitrate de potassium une proportion importante de nitrate d'ammonium.

2° Dans cette étude, nous avons obtenu des cristaux mixtes «binaires» qui contiennent deux cations et un anion, car les ions Cl^- et NO_3^- ne sont pas échangeables. Si l'on remplace le NO_3^- par le Br^- , on obtient des cristaux mixtes «ternaires» du type $(K, NH_4)(Cl, Br)$.

Dans la littérature, nous n'avons trouvé aucune étude complète d'un système à deux cations et deux anions dans lequel il y a formation de cristaux mixtes ternaires. Ayant à notre disposition l'appareillage pour une telle recherche, nous nous sommes proposé d'étudier le système $K^+ - NH_4^+ - Cl^- - Br^- - H_2O$ en vue d'établir le diagramme des solutions saturées complété par un diagramme donnant pour chaque solution la composition des phases solides en équilibre avec elle¹.

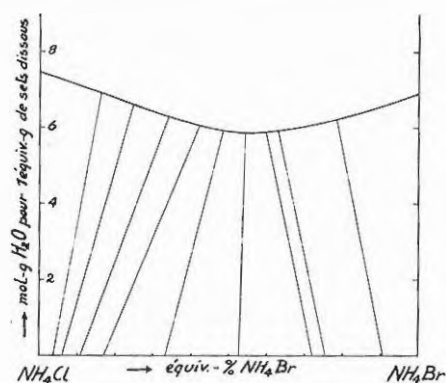


Fig. 11. Système $NH_4Cl - NH_4Br - H_2O$ à 25°

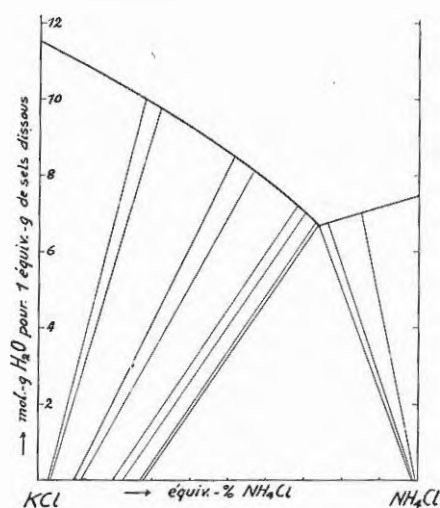


Fig. 12. Système $KCl - NH_4Cl - H_2O$ à 25°

Notre système quaternaire est limité par les quatre systèmes ternaires suivants: $KCl - KBr - H_2O$; $NH_4Cl - NH_4Br - H_2O$; $KCl - NH_4Cl - H_2O$; $KBr - NH_4Br - H_2O$.

Les systèmes $KCl - KBr - H_2O$ et $NH_4Cl - NH_4Br - H_2O$ donnent des séries complètes de cristaux mixtes et, par

¹ R. FLATT et G. BURKHARDT, Helv. Chim. Acta 27, 1605 (1944), 27, 1611 (1944).

conséquent, une seule courbe de saturation sans aucune discontinuité. (La fig. 11 montre le système des deux sels d'ammonium.) Par contre, on rencontre dans le système $\text{KCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ deux types de cristaux mixtes: KCl contenant NH_4Cl , et NH_4Cl contenant KCl (fig. 12); entre les deux, il y a une lacune allant de 26,6 mol.-% NH_4Cl à 98,6 mol.-% NH_4Cl . La ligne de saturation se compose de deux courbes qui se coupent dans un point à deux sels (74,5 mol.-% NH_4Cl ; 6,75 mol.-% H_2O pour 1 mol.-g de sels).

Le système $\text{KBr-NH}_4\text{Br-H}_2\text{O}$ présente les mêmes particularités (lacune des cristaux mixtes de 50,4 à 98,4 mol.-% NH_4Br).

Le système quaternaire complet est représenté par un diagramme spatial. La fig. 13 est une photographie d'une

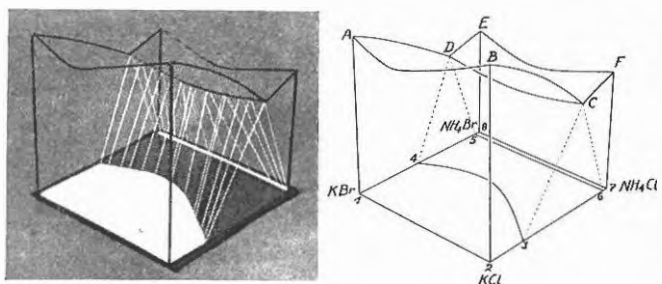


Fig. 13. Système $\text{K}^+-\text{NH}_4^+-\text{Cl}^--\text{Br}^--\text{H}_2\text{O}$ à 25°

$ABCD$ = surface de saturation des cristaux du type I

$CDEF$ = surface de saturation des cristaux du type II

1-2-3-4 = cristaux mixtes du type I

5-6-7-8 = cristaux mixtes du type II

3-4-5-6 = lacune entre les deux domaines de cristaux mixtes

maquette. On reconnaît les quatre côtés des systèmes ternaires, ainsi que la ligne à deux sels qui coupe le diagramme en deux régions:

- La surface de saturation des cristaux mixtes du type I: sels de potassium contenant des sels d'ammonium (réseau du sel gemme = cube à faces centrées).
- La surface de saturation des cristaux mixtes du type II: sels d'ammonium contenant des sels de potassium (réseau du chlorure de césium = cube centré).

On aperçoit dans le carré de base trois régions distinctes:

- Région des cristaux mixtes du type I (allant jusqu'à 62 mol.-% NH_4^+).
- Région des cristaux mixtes du type II (bande étroite correspondant à environ 2 mol.-% K).
- Région correspondant à la lacune entre les cristaux mixtes des types I et II.

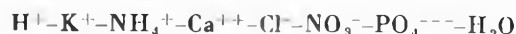
Il nous a été possible de déduire de notre étude un diagramme spécial qui nous permet d'établir pour toute solution saturée de ce système la composition de la phase solide correspondante et *vice-versa*².

3° Les matières premières qui renferment des éléments fertilisants et qui entrent dans les procédés de fabrication d'engrais chimiques sont essentiellement les suivantes:

KCl	extrait de la sylvinite ou de la carnallite,
NH_3	par la synthèse à partir de H_2 et N_2 ,
HNO_3	par oxydation de l'ammoniac,
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	sous forme de phosphorite et d'apatite.

En principe, il serait souhaitable de transformer ces matières de façon à obtenir d'un côté des composés qui ne contiennent que des ions fertilisants (exemples: KNO_3 , NH_4NO_3 , phosphates de K et de NH_4) et de l'autre côté des sels à cations et anions non-fertilisants (p. ex. CaCl_2). L'industrie des engrais cherche effectivement à fabriquer des engrais sans ballast ou support.

L'étude complète concernant l'emploi de ces matières premières serait l'établissement d'un diagramme de solubilité du système

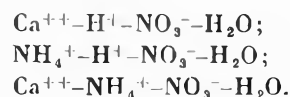


Il y a dans ce système sept constituants indépendants, donc deux constituants de plus que dans le système des sels océaniques avec les constituants Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{--} , H_2O , ce système qui a déjà demandé tant de travail malgré les simplifications importantes dont nous avons parlé.

Il est donc vain de vouloir étudier l'ensemble du système des ions fertilisants, système à sept constituants indépendants. Si l'on veut faire œuvre utile dans ce domaine, il faut traiter des problèmes partiels, c'est-à-dire des systèmes qui ne renferment qu'une partie des ions énumérés précédemment.

Parmi les engrais azotés, le nitrate d'ammonium et le nitrate de calcium jouent un rôle important. Les deux sont très hygroscopiques, ce qui présente dans la pratique des inconvénients assez considérables. On sait qu'il existe des sels doubles entre ces deux nitrates; en particulier, on trouve dans le commerce un nitrate de calcium et d'ammonium de la formule $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (nous l'appellerons «*Pentascel*»). Les deux nitrates simples, ainsi que les sels doubles s'obtiennent à partir des deux bases chaux et ammoniac et de l'acide nitrique. C'est pourquoi nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier le système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ et d'en construire le diagramme de solubilité³.

Ce système quaternaire est limité par trois systèmes ternaires dont nous avons fait l'étude en premier lieu; ce sont les systèmes suivants:



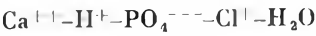
Signalons quelques particularités que nous avons rencontrées dans le système nitrate de calcium - acide nitrique - eau. Il existe à 25° quatre nitrates de calcium

² G. BURKHARDT, thèse, Berne 1942.

³ R. FLATT et P. FRITZ, *Helv. Chim. Acta* 33, 2045 (1950), 34, 232 (1951).

Il y a une bande étroite qui longe le bord représentant le système ternaire limite $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ et qui appartient aux solutions non-saturées de cote d'eau zéro (dissolution de phosphate d'ammonium dans l'acide phosphorique anhydre).

5° Nous venons de discuter deux systèmes qui renferment trois cations et un anion. Voici le cas d'un système quaternaire à deux cations et deux anions: le système



Nous avons trouvé qu'il existe un sel double de phosphate monocalcique et de chlorure de calcium; sa formule est $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dans le but de déterminer sa solubilité, nous avons traité par de l'eau ce sel cristallisé; nous avons eu la grande surprise d'obtenir une solution qui contenait beaucoup de CaCl_2 et très peu de phosphate de calcium. Comment pouvait-on interpréter ce résultat?

Nous avons conclu que ce sel double donne des solutions à saturation incongruente; en effet, lorsqu'il passe en solution, il donne immédiatement un précipité de phosphate monocalcique.

Le phosphate monocalcique est un composé dont la fabrication industrielle présente un certain intérêt. Il était donc indiqué d'établir sa surface de cristallisation dans notre système quaternaire. La fig. 18 donne une orientation à ce sujet.

Quelle conclusion peut-on tirer de ce diagramme en vue d'une préparation industrielle de phosphate monocalcique? Lorsqu'on traite la phosphorite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ par

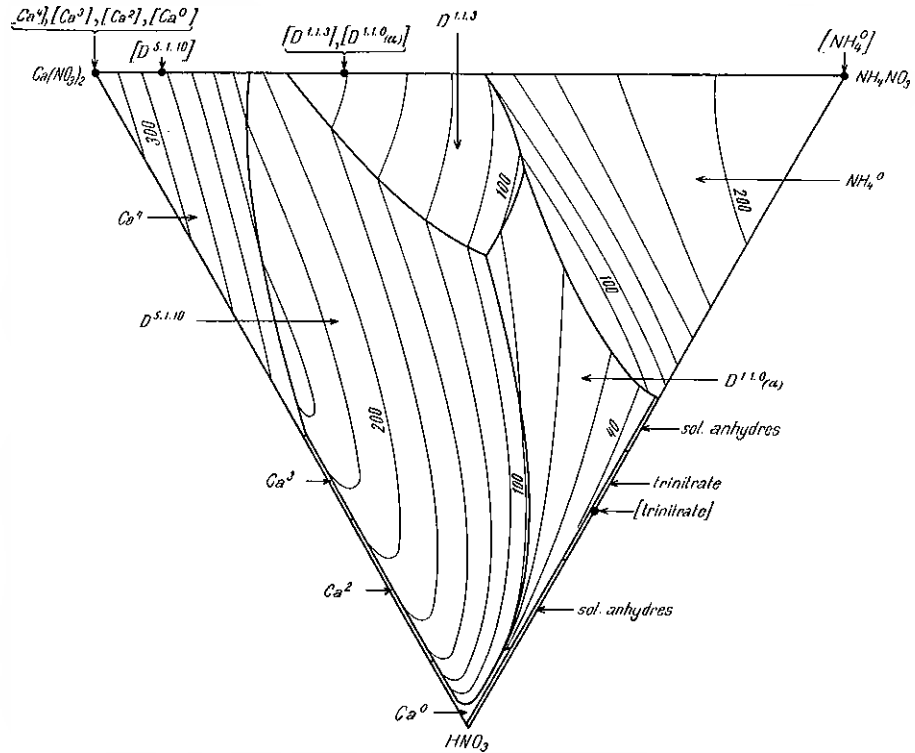


Fig. 16. Système $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 25°. Lignes à deux sels et isohydes

- $D^{5.1.10}$ = $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- $D^{1.1.3}$ = $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- $D^{1.1.0}(\alpha)$ = $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3(\alpha)$
- NH_4^0 = NH_4NO_3
- trinitrate = $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$

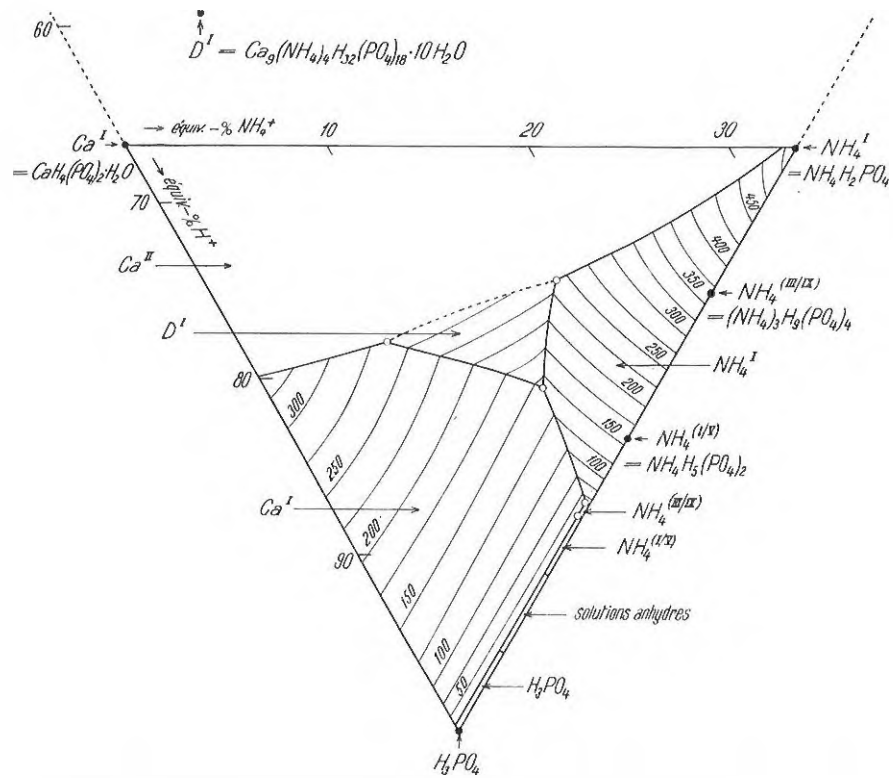


Fig. 17. Système $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à 25°. Lignes à deux sels et isohydes

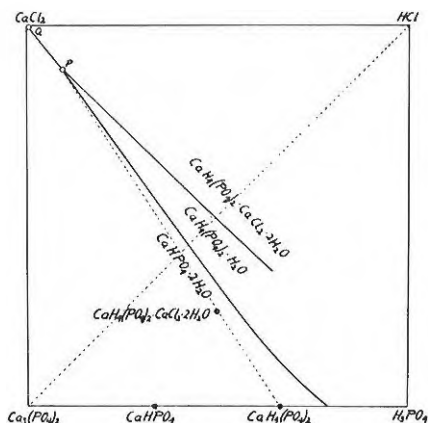


Fig. 18. Système $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{Cl}^{-}-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ à 25°

de l'acide chlorhydrique, on peut obtenir, si les proportions sont bien choisies, du phosphate monocalcique cristallisé et une solution de CaCl_2 ne renfermant que peu de phosphate. Les calculs conduisent à un rendement d'environ 80% du P_2O_5 total. Nous avons complété l'étude du système afin d'établir un procédé permettant de récupérer le 20% contenu dans les solutions-mères. Il est en effet possible de construire un cycle en plusieurs étapes qui, à l'aide de l'acide chlorhydrique, permet de transformer le phosphate tricalcique en phosphate monocalcique cristallisé et chlorure de calcium en solution avec un rendement de presque 100%.

Ce procédé a été établi pour des opérations à 25° exclusivement. Il est évident que la possibilité de varier la température peut grandement faciliter la séparation des divers constituants dans les solutions. C'est pourquoi nous avons établi pour ce même système le diagramme à -10° (fig. 19)⁵.

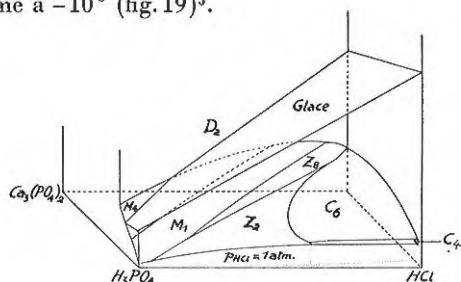
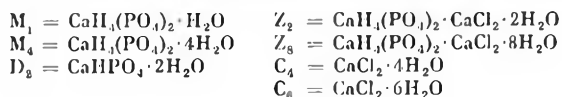


Fig. 19

Diagramme spatial du système $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{Cl}^{-}-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ à -10°



Signalons l'existence de deux sels doubles: $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et de deux phosphates monocalciques: le monohydrate et de tétrahydrate. Une particularité des diagrammes à basses températures est l'apparition de la glace comme phase solide. Sa surface de cristallisation apparaît lorsque les solutions sont relativement diluées. Cette surface forme pour ainsi dire le « couvercle » de notre diagramme spatial.

⁵ W. MEIER, thèse, Berne 1946.

Les déterminations de solubilité et l'établissement des diagrammes sont des recherches chimiques d'un genre un peu spécial.

L'étude d'un système compliqué, par exemple d'un système quaternaire, commence par l'établissement des diagrammes des systèmes limites ayant un constituant de moins que le système complet, donc, dans notre exemple, des trois ou quatre systèmes ternaires.

Prenons un de ces systèmes ternaires. On fait des sondages. On prépare une série de charges, c'est-à-dire des mélanges qui doivent donner dans le thermostat des solutions saturées et des corps de fond. Il est nécessaire d'utiliser des substances pures, dont on connaît suffisamment bien la composition. Ces produits sont pesés (à environ 1% près) afin qu'on puisse indiquer le point figuratif de la charge dans le diagramme qu'on veut établir.

On introduit les mélanges dans des tubes de verre qui, ensuite, sont scellés, puis fixés dans le tambour d'agitation du thermostat (fig. 20). On fait tourner ces

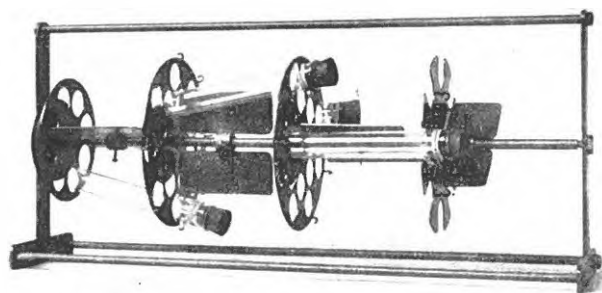


Fig. 20. Appareil d'agitation du thermostat

charges dans le thermostat pendant un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre de saturation. Ensuite on sort le tube du tambour; on laisse décanter le corps de fond, on ouvre le tube et l'on prélève à l'aide d'une pipette à peser une prise du liquide limpide surnageant.

On dose tous les constituants du liquide et on calcule d'après les résultats d'analyse les coordonnées du point figuratif de la solution.

D'autre part, on examine le corps de fond dans le tube de saturation; il faut identifier les phases solides qui s'y trouvent afin qu'on puisse indiquer à quel domaine de saturation appartient la solution saturée qui a été analysée.

L'identification des phases solides du corps de fond est parfois facile; l'examen au microscope peut souvent suffire. Mais il y a aussi des cas où il est très difficile de reconnaître les composés solides qui font partie du corps de fond. Nous reviendrons sur ce problème intéressant.

Une première série d'essais - le sondage - nous donne une orientation sommaire sur le passage des lignes de saturation dans le système limite qu'on étudie. Il s'agit ensuite de choisir un certain nombre de nouvelles charges qui compléteront les résultats du sondage. Lorsqu'on a acquis une certaine routine dans le calcul des

charges, on obtient avec relativement peu d'essais les renseignements nécessaires pour la construction du diagramme du système limite.

Exemple (fig. 21): L_1 = solution saturée du sel solide S_1 ,
 L_2 = solution saturée du sel solide S_2 .

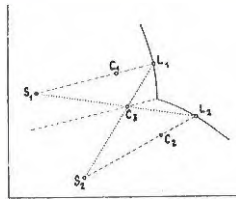


Fig. 21. Préparation d'une solution saturée de deux sels

Pour obtenir la solution saturée de $S_1 + S_2$, il y a lieu de choisir pour la charge le mélange C_3 , point d'intersection des droites S_1L_2 et S_2L_1 ; dans ce cas, le point figuratif du corps de fond de l'essai 3 sera situé entre S_1 et S_2 , c'est-à-dire qu'il sera composé des deux corps solides S_1 et S_2 .

Après avoir construit les diagrammes des systèmes limites, on pénètre peu à peu vers l'intérieur du diagramme. Dans les systèmes quaternaires, on veut surtout suivre les lignes à deux sels (solutions saturées de deux corps solides). Si les premières charges n'ont pas donné de solutions saturées des deux sels désirés, on fait des interpolations selon les principes que nous avons appliqués aux systèmes ternaires. La construction qui, précédemment, se faisait dans le plan du dessin, s'opère maintenant dans l'espace tridimensionnel. Cela ne constitue qu'une certaine complication géométrique. Remarquons que, pour les systèmes quaternaires, il faut faire des interpolations dans l'espace à quatre dimensions, ce qui est parfaitement possible.

Chaque essai de solubilité constitue un travail assez considérable: préparation de la charge; «période morte» de saturation; analyse de la solution comprenant le dosage très précis de tous les constituants. L'art du chimiste qui travaille dans le domaine des équilibres hétérogènes consiste à bien calculer les charges à partir des données disponibles afin d'obtenir avec un minimum d'essais un maximum de renseignements.

Au sujet de l'analyse des solutions, retenons ceci:

Il est vain de vouloir établir un diagramme de solubilité si l'on ne peut pas ou si l'on ne veut pas analyser les solutions avec la plus grande précision. Le chimiste qui commence un tel travail doit d'abord mettre au point ses méthodes d'analyses. Il faut qu'il s'entraîne patiemment jusqu'à ce qu'il ait la certitude que ses dosages sont corrects.

Par de fausses analyses, on est vite dérouter. Les charges calculées seront fausses, on fait des essais inutiles dont les résultats n'apportent rien d'intéressant; on perd énormément de temps jusqu'à ce qu'on ait retrouvé la bonne voie qui permette de calculer correctement les charges des essais complémentaires.

Le côté le plus intéressant et le plus passionnant est l'identification des phases solides dans les corps de fond. Les méthodes suivantes entrent en ligne de compte:

A. Examen microscopique. La fig. 22 est une microphotographie faite lors des recherches sur les cristaux

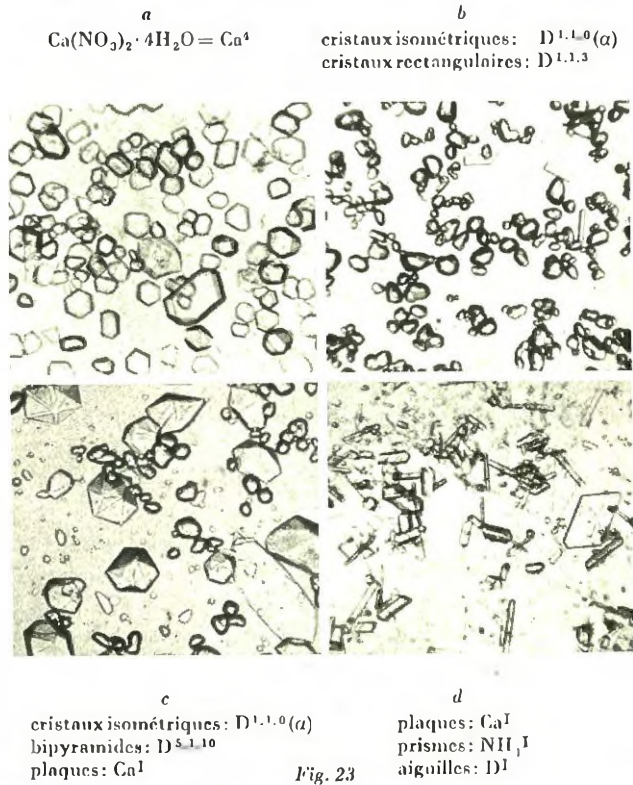


Fig. 22. Corps de fond composé de deux phases solides

mixtes des halogénures de potassium et d'ammonium. On voit sans aucune difficulté les cristaux cubiques du KCl et les cristaux dentelés du chlorure d'ammonium. On a conclu que le liquide dans lequel ce corps de fond avait été formé, était une «solution à deux sels»; son point figuratif se trouve donc sur la ligne d'intersection des deux surfaces de cristallisation.

Le microscope polarisant est particulièrement utile pour l'examen des corps de fond.

Aux microphotographies de la fig. 23, on reconnaît



facilement, par leurs formes caractéristiques, les diverses phases solides contenues dans les corps de fond.

Nous utilisons aussi le microscope stéréoscopique; la vue en relief permet de distinguer bien plus facilement les divers types de cristaux que l'image plate du microscope ordinaire.

Il est possible d'observer au microscope des transformations, qui, lorsqu'elles sont typiques, permettent d'identifier certains sels. Si, par exemple, on traite la carnallite $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sur le porte-objet avec un peu d'eau, on observe sa dissolution et, en même temps, la formation de cristaux cubiques de chlorure de potassium. Etant donné que la carnallite est anisotrope, le KCl isotrope, cette transformation est bien visible entre nicols croisés, surtout avec la lame de gypse.

B. L'analyse röntgenographique est également utilisée pour l'identification des phases solides. Dans le domaine de cristallisation du phosphate double de calcium et d'ammonium (sel D^I de la fig. 17) nous avons d'abord obtenu ce sel sous forme de longues aiguilles. Dans certaines préparations, nous avons vu des plaques. Nous avons supposé la présence d'une nouvelle phase solide de composition inconnue. L'analyse aux rayons X nous a donné des spectres identiques pour les aiguilles et les plaques; il fallait donc conclure qu'il s'agissait de la même phase solide. L'analyse chimique a d'ailleurs confirmé ce résultat.

C. Lorsque les méthodes que nous venons de mentionner ne permettent pas de conclure avec certitude à la présence ou à l'absence de certaines phases solides dans le corps de fond, l'analyse chimique devient nécessaire. Cette analyse doit se faire, dans la plupart des cas, avec le corps de fond humide; il serait inadmissible de traiter celui-ci par de l'eau dans l'intention d'enlever la solution-mère adhérente. Par ce traitement, les perturbations suivantes pourraient se produire:

- Dissolution d'une phase solide existant en faible proportion dans le corps de fond.
- Décomposition d'une phase solide par dissolution incongruente et apparition de nouvelles substances solides qui n'existaient pas dans le corps de fond primitif (exemple: carnallite + eau → chlorure de potassium solide + solution).

Comment peut-on tirer des conclusions d'une analyse faite avec un corps de fond mélangé avec une quantité inconnue de solution-mère? On emploie la «*méthode des restes*».

Dans sa forme primitive, la méthode des restes était destinée à la détermination de la formule d'un composé inconnu apparaissant comme unique phase solide dans un essai de saturation. La fig. 24 montre le principe dans un cas très simple (cas d'un système ternaire).

Selon la «*règle des points alignés*» il faut que le point figuratif du corps X pur se trouve sur la prolongation de la droite L_1H_1 .

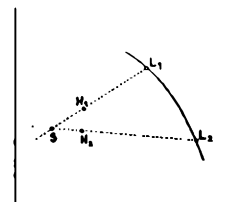


Fig. 24. Détermination de la composition d'une phase solide par la méthode des restes

L_1 = solution saturée du corps X.

H_1 = point figuratif du corps de fond X contenant une certaine quantité de solution-mère L_1 .

On prépare une deuxième solution saturée du même corps X; on analyse la solution (L_2) et le corps de fond humide (H_2). Le point figuratif de X se trouve sur la prolongation de la droite qui passe par les points L_2 et H_2 . Le point d'intersection S de ces deux droites est le point figuratif du corps de fond pur (substance X exempte de solution-mère); les coordonnées du point X permettent de calculer sa formule.

Dans nos travaux, nous avons souvent employé cette méthode des restes pour établir les formules des nouvelles substances que nous avons préparées. Citons comme exemple le phosphate acide d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$ (sel $\text{NH}_4^{(\text{III/IX})}$ de la fig. 17).

Mais la méthode des restes nous rend encore d'autres services. Lorsqu'on connaît les phases solides qui peuvent apparaître dans une solution, on peut établir avec cette méthode si une solution déterminée est saturée d'une ou de plusieurs phases solides.

La fig. 25 concerne le système $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.⁶ La méthode des restes conduit à deux points d'inter-

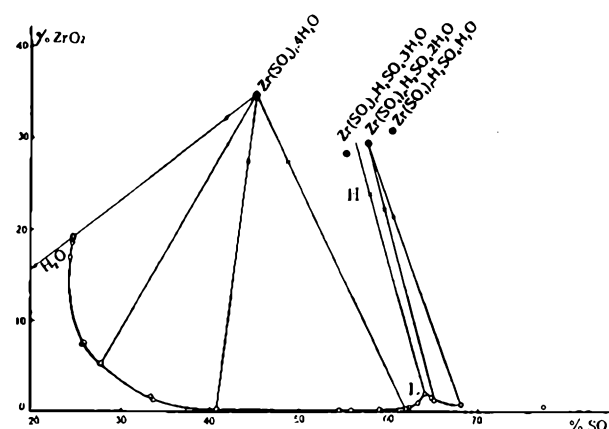


Fig. 25. Système $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°

section pour les sels suivants: $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Un seul essai donne une droite LH qui passe entre les deux points figuratifs de ces sels. La solution L de cette droite est le «point à deux sels».

Dans ce cas, il aurait été facile de constater qu'il y a ici saturation de deux phases solides, parce que le diagramme de solubilité montre ici une discontinuité bien

⁶ W. BUSER, thèse, Berne 1943.

marquée. Mais il y a d'autres cas où les deux lignes de saturation se coupent avec un angle très plat. Il est alors souhaitable de pouvoir prouver à l'aide de la méthode des restes qu'une solution qu'on croit être une solution à deux sels est effectivement saturée des deux phases solides en question.

Il existe de nombreuses variantes de la méthode des restes, qui seraient trop longues à exposer en détails. Nous présentons ici un cas compliqué que nous avons tranché dans le système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ (fig. 26).

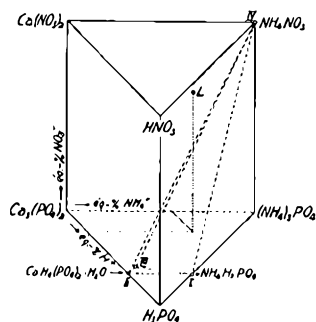


Fig. 26. Système $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$.
Solution saturée de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{O}}$

Nous avons obtenu une solution L qui, selon nos prévisions, devait être saturée des quatre phases suivantes:

- I. phosphate monoammonique,
- II. phosphate monocalcique,
- III. sel double (phosphate monocalcique ammoniacé),
- IV. nitrate d'ammonium.

Pour fixer la composition de cette solution L, nous devons indiquer (pour le diagramme du type II) quatre valeurs:

$$\begin{aligned} \text{équiv.-g } \text{H}^+ & \text{ pour } 100 \text{ équiv.-g } \text{Ca}^{++} + \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ = b \\ \text{équiv.-g } \text{NH}_4^+ & \text{ pour } 100 \text{ équiv.-g } \text{Ca}^{++} + \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ = c \\ \text{équiv.-g } \text{NO}_3^- & \text{ pour } 100 \text{ équiv.-g } \text{NO}_3^- + \text{PO}_4^{---} = d \\ \text{mol.-g } \text{H}_2\text{O} & \text{ pour } 100 \text{ équiv.-g d'électrolytes dissous} = f \end{aligned}$$

(Les équiv.-g Ca^{++} [a] et PO_4^{---} [e] se calculent par différence $a = 100 - b - c$ et $e = 100 - d$.)

Ces quatre valeurs doivent être portées sur quatre axes de coordonnées; il s'agit d'un problème de l'espace à quatre dimensions!

Nous avons analysé le corps de fond humide (H). Les coordonnées sont b' , c' , d' et f' .

Le corps de fond pur (sans solution-mère) a son point figuratif S quelque part sur la droite LH dans l'espace à quatre dimensions; nous cherchons ses coordonnées.

Nous faisons des projections, la première dans la direction de l'axe de l'eau. Le résultat est le diagramme de solubilité prismatique que nous connaissons déjà (voir fig. 26); nous le désignons par «diagramme A». La fig. 27 montre ce diagramme en perspective; on reconnaît la droite p_A , qui passe par les points figuratifs de la solution et du corps de fond humide (points L et H). Sur cette

droite se trouvera le point figuratif du corps de fond sec (point S); nous ignorons encore sa place exacte.

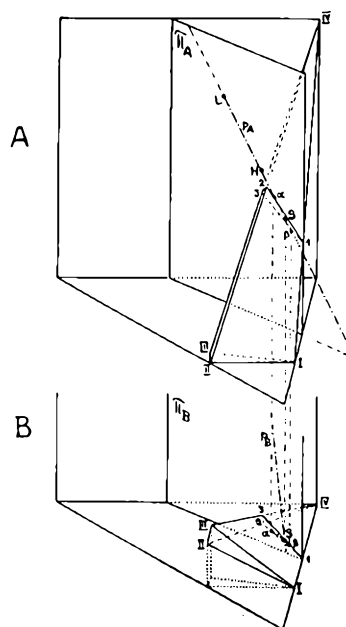


Fig. 27. Identification des phases solides dans un système à quatre coordonnées

Si le corps de fond est un mélange des sels solides I, II, III et IV indiqués précédemment, son point figuratif doit se trouver à l'intérieur de la pyramide I-II-III-IV de la figure. Nous établissons par une construction géométrique l'endroit où la droite p_A pénètre dans cette pyramide (point a) et où elle sort de la pyramide (point β). Le point a se trouve sur la surface I-II-IV, β sur la surface I-III-IV.

Si le point S tombait sur a , le corps de fond serait un mélange de I + II + IV, sans III; s'il tombait sur β , le corps de fond contiendrait seulement I + III + IV et serait exempt de II.

Pour trouver la position exacte du point S, il faut retourner au diagramme à quatre dimensions et faire une deuxième projection, cette fois-ci parallèle à l'axe du nitrate. La figure nous donne le diagramme B en perspective. On rencontre de nouveau la droite LH (droite p_B dans la figure) dans ce diagramme tridimensionnel. Le point S doit se trouver sur p_B . D'autre part, S doit être situé dans la pyramide I-II-III-IV du diagramme B (hauteur des points = cote d'eau).

Nous établissons dans le diagramme B la cote d'eau du point a situé sur la surface I-II-IV. a possède dans le diagramme B les mêmes coordonnées horizontales (x, y) que dans le diagramme A; d'autre part, il se trouve sur la ligne 1-2, ligne d'intersection du plan I-II-IV avec le plan vertical π_B passant par la droite p_B . La construction montre que, dans notre expérience, a ne se trouve pas sur la droite p_B du diagramme B. Nous en tirons la conclusion que le corps de fond pur (S) ne peut pas être un mélange ne contenant que les phases

solides I + II + IV. Le point β sur la surface I-III-IV ne se trouve pas non plus sur la droite p_B du diagramme B. Nous en concluons que le corps de fond ne peut pas être un mélange de I + III + IV.

La droite $\alpha\beta$ coupe la droite p_B au point S. Ce point d'intersection est le seul point du diagramme à quatre dimensions qui satisfasse aux exigences suivantes:

- 1° il est sur la droite p_A du diagramme A,
- 2° il est sur la droite p_B du diagramme B,

3° il appartient à la pyramide I-II-III-IV du diagramme A,

4° il appartient à la pyramide I-II-III-IV du diagramme B.

Dans l'expérience effectuée, nous avons trouvé que le point S était à l'intérieur des deux pyramides, ce qui est la preuve que le corps de fond renfermait les quatre phases solides I, II, III et IV. La solution L était donc une «solution à quatre sels». Son point figuratif est un point invariant de notre isotherme à quatre dimensions.