UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

MEMOIRE

pour l'Obtention du DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES de Sciences Physiques



50376

1964

EQUILIBRES DE SOLUBILITE - SOLUTIONS, CRISTAUX MIXTES Le système chromate de potassium, sulfate de potassium, eau à 25° et 35° C

par Jean-Claude GODEAU

JURY :

2

50376

1964

HB

Président : Monsieur HEUBEL Examinateurs : Monsieur MARION Monsieur MONTARIOL

Lille,-le 11 février 1964



Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Minérale sous la direction de Monsieur HEUBEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Qu'il veuille bien agréer ici le témoignage de ma profonde gratitude pour l'acueil bienveillant qu'il m'a réservé da**ns** son laboratoire, malgré un travail à mi-temps, pour l'attention qu'il a prêtée et ses suggestions intéressantes au cours de l'interprétation des résultats.

Je remercie Monsieur MARION de ses précieux conseils pour l'interprétation des clichés de diffraction X, ainsi que MonsieurMONTARIOLqui a bien voulu faire partie du Jury.

Je suis très reconnaissant envers Pierre DEVRAINNE, Attaché de Recherches, qui m'a initié au travail de laboratoire et m'a constamment apporté une aide efficace.

Je n'oublierai pas mes camarades ni le personnel du laboratoire. Les uns m'ont fait profiter de leur expérience, les autres de leur aide matérielle, toujours dans une atmosphère de bonne entente.

#### INTRODUCTION

La présente étude prend place dans un ensemble de mesures de solubilité et surtout de vitesse de cristallisation.

En effet, un certain nombre de travaux ont montré que la vitesse de cristallisation provoquée d'une solution saline sursaturée est proportionnelle à la surface de l'ensemencement. Il semble intéressant de savoir si c'est la surface géométrique de l'ensemencement qui intervient ou au contraire la densité ionique de cette surface, donc d'utiliser, pour la précipitation provoquée, des échantillons dans lesquels on peut à volonté faire varier cette densité, c'est-à-dire des cristaux mixtes.

Nous avons choisi le système : sulfate de potassium, chromate de potassium, eau, en pensant surtout à la cristallisation du sulfate de potassium dont l'effet thermique est important. Or c'est sur l'effet thermique de cristellisation que sont basées les mesures cinétiques faites au laboratoire.

D'autre part, fait intéressant, ce système ne présente pas de lacune de miscibilité. Les deux substances utilisées appartiennent au système orthorhombique, d'après les résultats précédemment publiés.

Les travaux sur le système  $K_2CrO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ sont peu nombreux et enciens :

Fock	1897	(1)
Amadori	1912	(2)
Makarov	1937	(3)

L'un d'eux ne donne que la composition de la solution saturée (2). Les deux autres publications (1 - 3) donnent aussi la composition de la phase solide en équilibre avec la phase liquide mais ne concordent que partiellement entre elles.

Tous les travaux antérieurs ont été réalisés à la température de 25° C. La nécessité de disposer de diagrammes de solubilité complets, à différentes températures, pour étudier plus commodément le inénomène de cristallisation, nous a conduit à déterminer plusieurs isothermes. Le présent travail en étudie deux : celle à 25° C et celle à 35° C.

L'utilisation de la méthode des restes, en prenant un certain nombre de précautions, conduit à un diagramme ternaire classique.

Parallèlement au tracè des diagrammes, plusieurs déterminations annexes pouvaient présenter un intérêt tant immédiat que plus lointain :

Le relevé de l'indice de réfraction de la solution au cours de la période de mise à l'équilibre permet de se rendre compte de la manière dont le système solide solution évolue dans le temps, et de déterminer le moment à partir duquel la solution est parvenue à l'équilibre. Cette mesure facile et rapide permet de distinguer l'efficacité de différents processus de mise à l'équilibre et aussi de mettre en évidence l'influence de l'état physique des constituants de départ sur la vitesse d'établissement de cet équilibre.

La mesure de la densité des solutions confirme les données que fournit l'indice.

Elle est suivie de la détermination de la viscosité de la solution saturée et de sa tension superficielle,

- 2 -

données utiles pour une exploitation rationnelle ultérieure.

Enfin, les clichés de diffraction X obtenus **à** partir des différentes phases solides recueillies révèlent les transformations structurales de la phase solide. L'étude de la variation des paramètres cristallins dans les divers échantillons devait éventuellement permettre d'établir une relation entre elle et la solubilité.

Nous ne prétendons pas, et de loin, avoir résolu le problème mais un certain nombre de coïncidences relevées permettront peut-être par la suite une interprétation plus conforme à la réalité.

### MATERIAUX ET TECHNIQUES

### I PREPARATION DES MELANGES :

Le chromate et le sulfate de potassium pour analyses, restent à l'étuve à 90° C jusqu'à déshydratation complète, étalés en couche mince dans une capsule da porcelaine très large.

Les mélanges avec l'eau distillée se préparent par pesée.

Le fait que le corps de fond est constitué de cristaux mixtes et que les équilibres sont longs à établir (1 mois ou plus) complique singulièrement la technique par ailleurs simple des mesures de solubilité. En particulier, il est utile de ne pas avoir de trop grandes quantités de corps de fond pour favoriser la transformation relativement rapide en cristaux mixtes. Il faut donc connaître à priori, la solubilité approximative des deux sels, donc la courbe qu'on cherche à établir. Les données bibliographiques à 25° C nous ont guidé tout au long de ce travail, à 25° C bien entendu, mais aussi à 35° C, en admettant que la solubilité ne varie pas dans des proportions considérables dans un intervalle de 10°.

De plus, deux séries distinctes de mesures nous ont permis d'interpoler approximativement la courbe à partir des premiers résultats pour en confirmer ensuite exactement le tracé. Les mesures faites à 25° C nous ont montré que les équilibres s'établissaient plus rapidement pour la partie de courbe riche en sulfate. C'est donc dans cette partie qu'ont été effectuées les premières mesures. Les points sont relativement espacés, la pente de la courbe variant assez lentement.

Par contre, dans la deuxième série de mesures (solutions riches en chromate) il a été nécessaire de rapprocher les points, une faible variation dans la concentration en sulfate étant accompagnée d'une forte variation de pente. C'est dans ce domaine aussi, que la composition du corps de fond varie le plus.

## II MISE EN SOLUTION

L'intervention de solutions solides et la lenteur à'Établissement des équilibres ne permettent pas d'obtenir rapidement un point donné par mélange pur et simple des réactifs à température de l'expérience. Par contre, on pourrait envisager une dissolution complète à une température plus élevée, suivie de refroidissement. Ceci éviterait le broyage fin des cristaux au mortaer, broyage long et difficile à cause de la dureté du sulfate de potassium, mais qui a une influence prépondémente sur la vitesse d'établissement des équilibres.

Pour déterminer la méthode d'obtention des équilibres la plus rapide, trois séries d'essais systématiques ont été réalisées.

Dans le thermostat réglé à 35° C, on dispose les tubes de solubilité pour déterminer les différents points dans la région riche en chromate (tube 1 essai n° 10 jusqu'à tube 6 essai n° 15 - chromate pur). Dans tous les tubes, on dissout une quantité de sels telle que l'on se trouve juste en-dessous de la courbe de saturation. 1) Dans les tubes 1, 3, 4, 5, 6, on ajoute des cristaux finement broyés pour avoir approximativement la même quantité de corps de fond dans chaque cas. Dans le tube 2 on ajoute des cristaux non broyés.

Dans le tube 1 qui sert de tube pilote, on suit la variation d'indice au moyen du dispositif représenté par la figure 1. L'évolution de l'indice en fonction du temps est représentée par la courbe A de la figure 2. On obtient une valeur constante de n au bout d'une trentaine de jours.

2) On fait alors le dosage de tous les tubes. Un second dosage à une semaine d'intervalle confirme les résultats de 1er sau: pour le tube 2, celui où l'on a ajouté des cristaux non broyés.

Pour ce dernier, il a fallu attendre deux semaines de plus pour obtenir deux dosages concordants. La courbe C de la figure 2 montre l'évolution de la concentration en sulfate pour 100 g d'eau, en fonction du temps, l'origine correspondant à 30 jours.

3) Le tube 1 est ensuite chauffé jusqu'à dissolution complete du comps de fond. On remet celui-ci dans le bain à 35° et on suit à nouveau la variation de n. Le premier jour, la quantité de précipité est faible et augmente par la suite. La courbe n = f (temps) (courbe B figure 2) montre que l'on aboutit assez rapidement à un équilibre métastable qui n'est rompu qu'au bout d'une vingtaine de jours.

Ce processus de mise à l'équilibre, classique et rapide dans les cas courants, est donc à rejeter ici et les meilleurs résultats sont obtenus par dissolution isotherme et broyage de l'excès de sel comme en (1).

۰.

Ce paragraphe que nous venons d'exposer doit mettre en relief le soin qu'il faut apporter à l'expérimentation et les difficultés que l'on rencontre pour obtenir des équilibres vrais. Celles-ci peuvent expliquer en partie au moins les résultats divergents de la bibliographie.

## III TECHNIQUE DE MISE A L'EQUILIBRE

Le thermostat dont l'eau est vigoureusement brassée et maintenu à la température d'expérience à  $\pm$  0,1° près. Les mixtes sont préparés à partir de 100 g d'eau distillée dans des tubes pyrex ( $\emptyset$  60 mm). Des bouchons de caoutchouc portant une gaine d'agitateur et un orifice de prélèvement les ferment à l'extrémité supérieure. Ils sont préférables aux bouchons de liege qui se désagregent à la longue et aux bouchons de rhodoid tourné qui ont tendance à gonfler.

Pour éviter une condensation d'eau d'évaporation à la base du bouchon, donc une retombée éventuelle de gouttes dans le tube (équilibres très lents) on maintient le bain thermostaté à son niveau le plus élevé possible, au ras de l'orifice du tube. L'agitation, constante, à l'intérieur des tubes est assez vigoureuse pour disperser toutes les particules solides dans la solution.

Il y a une région où les mesures sont particulièrement délicates, c'est celle des solutions où le rapport <u>chromate</u> est élevé. (Cette remarque a déjà été faite par Fock) En effet, le corps de fond en équilibre varie très rapidement de composition pour une faible variation de constitution de la solution ; et les domaines où ces variations sont les plus sensibles ne coïncident pas à 25° et 35° C.

- 7 -

ce qui signifie qu'une très faible variation de température accidentelle peut conduire à des résultats très divergents.

Comme, de plus, les équilibres ne s'établissent qu'au bout de plusieurs semaines, des précautions particulières doivent être prises, dont la plupart sont superflues dans les mesures classiques. Ainsi est-il indispensable de compenser l'eau d'évaporation des bacs par des additions aussi isothermes que possible et de prévoir un chauffage de secours pour les cas de panne de secteur.

### IV PRELEVEMENT ET DOSAGE DE LA SOLUTION

Une décantation d'au moins une demi-journée et qui peut durer plusieurs jours, précède les prélèvements, tant la phase solide devient pulvér**ulent**e Une pipette de Cornec-Cottet à deux capillaires, à la même température que le thermostat sert à prélever des échantilions de solution.

Un creuset de porcelaine reçoit le contenu de la pipette ainsi que l'eau de rinçage. Le contenu du creuset est évaporé ensuite,lentement,à l'étuve,vers 60° C. Le bain de sable est à déconseiller car il se forme une mousse et les sels grimpent hors du creuset.

Le creuset reste à l'étuve jusqu'à constance de poids, la pesée donne la quantité de sel contenue dans la solution primitive qui ne comporte que du chromate de K et du sulfate de K. Le dosage du résidu salin détermine les proportions des deux sels en présence.

Le dosage séparé des deux composants aurait été souhaitable, mais en présence d'ions  ${\rm CrO}_4^{2-}$ , l'ion  ${\rm SO}_4^{2-}$  se dose difficilement :

1) Dans le dosage par BaCl<sub>2</sub>, Cr<sup>VI</sup> est entraîné dans la précipitation du sulfate de Ba. Réduit en Cr<sup>III</sup> il forme un complexe avec une partie des ions SO<sub>4</sub><sup>--</sup>; on pourrait pallier cet inconvénient en formant un complexe stable de Cr<sup>III</sup> avec un acétate alcalin.

2) Le dosage du K total se complique par la présence des ions  $SO_4^{--}$  qui ne sont pas éliminés par la méthode classique d'évaporation de  $ClO_4H$  ( $H_2SO_4$  ne s'élimine que difficilement) (4). La faible quantité de corps de fond disponible, quantité réduite volontairement à cause de la lenteur de mise à l'équilibre du système jus**t**ifie le choix d'une méthode plus directe, par différence.

La plus simple consiste à doser les ions  $C \cdot O_4^{-}$ par oxydo-réduction avec une solution ferreuse de titre connu. Le poids de sulfate représente alors la différence entre le poids total de sel, résidu de l'évaporation, et le poids de chromate trouvé par le dosage.

a) <u>Principe</u> : une solution ferreuse en excés réduit le chromate de potassium en solution suivant la réaction d'oxydo-réduction

 $CrO_4^{2-}$  + 3 e + 8 H<sup>+</sup>  $\rightarrow$   $Cr^{3+}$  + 4 H<sub>2</sub>O ce qui correspond à la réaction globale : 2 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + 6 Fe SO<sub>4</sub> + 8 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\rightarrow$   $Cr_2(SO_4)_3$ + 3 Fe<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 8 H<sub>2</sub>O L'excés de solution ferreuse se dose par une solution standard de bichromate de K. Le virage peut se détecter par un indicateur REDOX, la diphénylamine. Comme son potentiel d'oxydation ne coïncide pas avec le potentiel du point d'équivalence du systeme  $\mathrm{Fe}^{2+}$  /  $\mathrm{CrO}_4^{2-}$ , il faut ajouter un peu d'acide phosphorique pour l'abaisser et améliorer les résultats (4).

Néanmoins, dans ces conditions, la zone de virage s'étand assez largement autour du point d'équivalence. Aussi préfère-t-on l'acide diphenylbenzidine-sulfonique dont le virage est plus net, mais dont l'emploi demande quand même un certain nombre de précautions (ajustement du pH du milieu, contrô'e de la quantité d'indicateur utilisée). Finalement, le dosage par potentiométrie s'impose par sa plus grande facilité et sa plus grande précision.

b) Etalonnage des solutions utilisées :

La solution 0,1 N de bichromate de K constitue la solution standard, (4,90 g par Litre) à partir de laquelle se calculent les titres des autres solutions utilisées.

Le bichromate de K s'obtient très pur et sa solution 0,1 N, préparée par pesée, ne varie pas avec le temps, pratiquement.

La solution ferreuse utilisée, chlorhydrique ou sulfurique N, de normalité approximative 0,1 N en Fe<sup>2+</sup>, renferme par litre 39,2 g de sel de Mohr. Comme la normalité de la solution varie légèrement avec le temps, un réétalonnage par potentiométrie s'impose avant chaque série de dosages.

A 25 ml de solution de sel de Mohr approximativement O,1 N, en solution chlorhydrique N, on ajoute 2 ml de solution d'acide phosphorique à 10 % (en poids). Suit le titrage par potentiométrie (4).







Habituellement, on fait des pointés tous les 10 mV sauf au voisinage du point d'équivalence **où** l'intervalle choisi est de 5 mV. Dans ce dernier cas, surtout, il faut attendre la stabilisation de l'aiguille.

# Dosage du K2Cr04 :

Le dosage du chromate, effectué sur une partie aliquote, est un dosage en retour. Dans un bécher, on ajoute à 25 ml de la solution ferreuse, 2 ml d'acide phosphorique à 10 % et le chromate par défaut.

La solution standard de bichromate le K sert à doser ensuite l'excès d'ions Fe<sup>2+</sup>, par potentiométrie.

L'étalonnage préalable montre quel volume de solution standard 0,1 N de bichromate de K représente 25 ml de solution ferreuse. Soit X ce volume. On opère toujours avec 25 ml de solution ferreuse. Il leur correspond X cm<sup>3</sup> de bichromate standard. Si le titrage en retour nécessite x cm<sup>3</sup> du même réactif pour une fraction  $\frac{1}{y}$  de la solution totale ; le poids de chromate recueilli exprimé en mg, s'écrit : 6,472 y (X - x).

Le poids de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> représente la différence entre le poids total de sel et le poids de chromate trouvé par dosage.

Le point d'équivalence se déterminant à 0,05 cm<sup>3</sup> près, la précision dépasse donc, sauf cas exceptionnel,1 %.

# V PIELEVEMENT ET DOSAGE DU CORPS DE FOND

Une pipe munie d'une pastille en verre fritté de porosité 4 sert à extraire le corps de fond le plus isothermiquement possible. La pipe reliée à une trompe à vide aspire la plus grande partie de la solution qui baigne le corps de fond.

Ce dernier, encore humide, est enveloppé dans du papier Joseph qui ne peluche pas, puis dans plusieurs

épaisseurs de papier filtre bien absorbant. Le tout subit une centrifugation de quelques minutes à la température ambiante.

Cette façon de procéder revient à rendre plus efficace le processus classique : compression du sel entre feuilles de papier filtre, faisant intervenir la force centrifuge tout en évitant la critique que l'on peut formuler vis à vis de la centrifugation simple : évaporation du solvant. Le produit sort de la centrifugeuse tris compact et quasi sec. La proportion de solution restante atteint son minimur. On augmente ainsi la précision de la méthode des restes : en effet, si une certaine indétermination peut être tolérée dans les cas classiques - convergence approximative des droites de conjugaison vers un point correspondant à une composition stoechiométrique - le point corps de fond doit être ici le plus près possible du côté du diagramme. Un séjour dans un dessicateur à  $P_2 c_5$  sèche totalement le corps de fond. L'expérience montre que la variation de poids au cours du séchage est inférieure à 1 % dans tous les cas examinés. Cette différence étant du même ordre que l'erreur du dosage final, nous avons omis de faire figurer l'eau dans les résultats expérimentaux. ce qui fait que les points expérimentaux se trouvent sur la dro te sulfate-chromate. Le dosage se fait comme pour la solution.

# DETERMINATION DE LA DENSITE, DE LA VISCOSITE,

### DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Pour chaque solution, nous déterminons :

- La densité par le rapport des poids de deux volumes identiques de solution et d'eau à la même température prélevés au moyen d'une pipette à deux capillaires.

- La viscosité par mesure du temps d'écoulement de la solution dans un viscosimètre d'Ostwald plongé dans le thermostat.

Les viscosités de toutes les solutions restent assez faibles pour ne pas augmenter démesurement le temps d'écoulement dans cet instrument.

La viscosité s'exprime par : V = k x d x t

V = la viscosité en centipoises

- k = la constante de l'appareil (k = 0,002587)
- d = la masse spécifique du liquide

t = le temps d'écoulement entre 2 repères de

- l'appareil.
- Il représente la moyenne des mesures effectuées

Les écarts des mesures ne dépassent pas 1 seconde.

- La tension superficielle, par mesure au cathétomètre de l'ascension de la solution dans le tube capillaire du viscosimètre d'Ostwald. La loi de Jurin permet d'exprimer la tension superficielle:

$$2\Pi rA = \Pi r^2 h \rho g d'où A = \frac{rg}{2} \rho h$$

- h : représente l'ascension capillaire
- r : le rayon du capillaire interne
- 🔵 : la densité de la solution

#### RESULTATS ET ESSAIS D'INTERPRETATION

### I ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les clichés de diffraction X, du type Debye-Scherrer de presque toutes les phases solides recueillies, ainsi que de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> purs, permettent de tirer des conclusions intéressantes par comparaison.

## Dépouillement des clichés :

 $K_2CrO_4$  et  $K_2SO_4$  appartiennent au système orthorombique. Trois paramètres a, b, c suffisent à définir la maille. Les interdistances  $d_{hkl}$  des plans réticulaires (hkl) s'expriment par la relation :

 $\frac{1}{d_{hkl}^{2}} = N_{hkl} = \frac{h^{2}}{a^{2}} + \frac{k^{2}}{b^{2}} + \frac{1^{2}}{c^{2}} = \frac{4}{\lambda^{2}} \sin^{2} \left(\frac{D}{4R}\right)$ 

qui donne pour chaque plan hkl le N<sub>hkl</sub> calculé. D représente la distance de la raie (hkl) au spot central. Une courbe d'étalonnage indique pour chaque D mesurée le N<sub>hkl</sub> correspondant ou N<sub>hkl</sub> expérimental.

Il faut alors rechercher la ou les familles de plans réticulaires hkl dont les  $N_{hkl}$  calculés coïncident le mieux avec les différents  $N_{hkl}$  expérimentaux. Les raies du cliché de diffraction sont ainsi identifiées et affectées des indices des familles de plans auxquelles elles correspondent (tableau II<sup>\*</sup>).



# Comparaison des clichés

Les clichés de diffraction présentent des raies semblables en disposition et en intensité relative, mais plus ou moins décalées de l'un à l'autre. Les paramètres de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne diffèrent que de quelques O,1 Å (tableau n° IV). L'exploitation quantitative des résultats est délicate en raison de cette faible variation et l'utilisation du microdensitomètre s'avère indispensable.

L'observation attentive montre que les raies se décalent d'un cliché à l'autre au fur et à mesure que la proportion de  $K_2CrO_4$  dans la phase solide augmente. Le cliché d'abord identique à celui du sulfate pur devient rapidement très voisin de celui du chromate pur.

Le décalage des raies se produit notamment lorsque le corps de fond commence à s'enrichir en  $K_2CrO_4$  jusqu'au moment où la fraction molaire du chromate dans la phase solide atteint 0,20 à 0,25 environ.

Ensuite pour les corps de fond plus riches en  $K_2CrO_4$ , le décalage des raies n'est presque plus perceptible, ce qui peut entraîner des erreurs relatives grossieres dans ce domaine.

Le choix de raies convenables permet de déterminer les paramètres a, b, c de la maille pour chaque échantillon. Nous avons utilisé les raies : 200, 020, 002 et aussi 021 pour calculer les paramètres a, b, c (tableau n° III). La courbe représentée sur la figure 8 montre la variation des parametres en fonction de la fraction molaire de chromate dans la phase solide.

Cette courbe montre que la loi de Végard qui indique une variation linéaire des paramètres de la maille cristalline en fonction du pourcentage d'un corps A en solution dans un corps B (ex : Cu - Ni) n'est pas suivie.











#### II MESURES DE SOLUBILITE

Les résultats numériques figurent sur le tableau I pour l'isotherme à 25° et II pour l'isotherme à 35° C. Les diagrammes triangulaires correspondants sont représentés sur les figures 3 et 4. Les courbes de solubilité se déplacent à peu près parallèlement à elles-mêmes sur une grande partie de leur traje<sup>+</sup>, sauf dans le domaine des solutions riches en chromate. Les deux figures montrent que pour une faible augmentation de la concentration en chromate de la phase solide au voisinage du sulfate, on obtient rapidement des solutions riches en  $\text{CrO}_4^{--}$ , puis, lorsque la phase solide devient plus concentrée en chromate, la teneur de la solution varie pe…. Les domaines où ce dernier phénomène se produit ne se correspondent pas exactement aux deux températures.

Sur la figure 5, nous avons représenté la variation de la densité et de la viscosité des solutions en fonction du nombre total de molécules (solutions faites à partir de 100 g d'eau). La densité croît régulièrement et aux erreurs de mesures près, la courbe est une droite. Par contre pour la viscosité, il semble que l'on puisse déceler une cassure. Cette cassure intervient dans les deux cas au moment où le rapport :

concentration en chromate de la phase solide concentration en chromate de la phase solution devient important.

Comme Fock, nous avons tracé les courbes  $\frac{x}{x + y} = f\left(\frac{x'}{x' + y'}\right) \text{ (figures 6 et 7)}$ 

- 16 -



où 
$$\frac{x}{x + y}$$
 représente le rapport :

moles de chromate (solution) moles de chromate + moles de sulfate (solution)

et  $\frac{x'}{x' + y'}$ , la fraction molaire du chromate dans le solide.

Ces courbes ont une allure hyperbolique et peuvent se traduire par une fonction :

$$\frac{x}{x + y} = (1 - A) - \frac{B}{\frac{x'}{x' + y'}}$$

sur une assez grande partie de leur tracé. A 25° C, on peut donner à A la valeur 0,032, à B la valeur 0,07 pour  $\frac{x'}{x' + y'}$  compris entre 0,06 et 0,75. A 35° C, A prend la valeur 0,039 et B,0,0105, pour  $\frac{x'}{x' + y'}$ compris entre 0,08 et 0,85.

Sur la figure 9, nous avons ensuite représenté la variation de la fraction molaire du soluté dans la solution, soit  $\frac{x + y}{x + y + z}$ , z étant le nombre de moles d'eau pour une mole de total, en fonction de  $\frac{x'}{x' + y'}$ . Les courbes A et B représentent cette variation :

on voit que  $\frac{x + y}{x + y + z}$  commence par croître très rapidement jusque vers une valeur de 0,25 pour  $\frac{x'}{x' + y'}$ , puis linéairement jusqu'à  $\frac{x'}{x' + y'} = 1$ 

Un fait curieux nous a "rappés. Si à partir des clichés de rayons X des phases solides en équilibre avec les solutions, on calcule les paramètres de la maille, on voit que ceux-ci augmentent très rapidement avec la teneur en chromate. L'accroissement relatif du paramètre atteint plus de 80 % pour une fraction molaire de 0,25 de chromate. La courbe C de la figure 9 représente le volume de la maille, exprimé en  $A^3$ , en fonction de  $\frac{x'}{x' + y'}$ . Les valeurs numériques sont consignées dans le tableau IV.





Si maintenant on porte  $\frac{x + y}{x + y + z}$  en foncti^n du volume de la maille, on obtient des droites dans la limite des erreurs expérimentales (figure 11).

Cette variation concomitante des deux grandeurs  $\frac{x + y}{x + y + z}$ et V est-elle fortuite ou s'agit-il d'une relation entre la solubilité et l'énergie réticulaire qui varierait avec le volure de la maille ?

Nous avons fait quelques mesures de chaleur de dissolution :

si l'on peut écrire :  $\Delta \underline{v}_d = \Delta \underline{E} + \Delta \underline{H}_s$ , où :  $\Delta \underline{H}_d$  est la chaleur de dissolution,  $\Delta \underline{E}$  l'énergie réticulaire,  $\Delta \underline{H}_s$  l'énergie de solvatation, on a :

Pour un mélange contenant les fractions molaires a et b de sulfate et chromate respectivement :

$$\Delta H_{d mélange} = a \Delta E_{K_2} SO_4 + b \Delta E_{K_2} Cr O_4 + a \Delta H_S SO_4 - + b \Delta H_S Cr O_4 - + (a + b) \Delta H_S K^+$$

Si pour un cristal mixte de même composition, on a une chaleur de dissolution  $\Delta_{Pd}^{\ell}$ 

$$\Delta \mathcal{H}_{d} = \Delta E_{cr. mixte} + a \Delta H_{S} SO_{4}^{--} + b \Delta H_{S} CrO_{4}^{--} + (a + b) \Delta H_{S} K^{+}$$
  
et  
$$\Delta \mathcal{H}_{d} - \Delta H_{d} = \Delta E_{cr. mixte} - a \Delta E_{K_{2}}SO_{4} - b \Delta E_{K_{2}}CrO_{4}$$

Nous avons fait deux mesures de chaleur de dissolution pour  $K_2SO_4$  et  $K_2CrO_4$ , puis 2 mesures pour 2 mélanges à 8,15 et 50 %  $K_2CrO_4$  respectivement. Les 4 points se trouvent alignés. Les valeurs extrèmes pour 1 mole dissoute dans 1770 moles d'eau sont pour $\Delta H_d$ : + 11,45 Kcal (endothermique :  $(K_2SO_4)$  et + 8,45 Kcal  $(K_2CrO_4)$ . Le mélange à 8,15 % donne + 11,22 Kcal et le cristal mixte de même composition + 10,75 Kcal.

 $\Delta / / - \Delta H = 0,47$  Kcal représente donc l'incrément par rapport à un mélange où les deux sels sont justaposés. L'énergie réticulaire est donc moins élevée dans le cas du cristal mixte. Un examen plus approfondi serait nécessaire pour aboutir à une conclusion certaine. La faible quantité de corps de fond recueillie dans les différents cas, nous a empéché de f**a**; re des mesures systématiques.

-:-:-:-:-:-

## RESUME ET CONCLUSIONS

Le système ternaire  $K_2SO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $H_2O$  est caractérisé par l'existence d'une série continue de cristaux mixtes. Nous avons établi deux isothermes complètes à 25° et 35° C avec analyse des phases en présence, mesure des paramètres de la phase solide, de la densité, de la viscosité et de la tension superficielle des solutions.

Les équilibres sont très longs à s'établir (de l'ordre du mois) et nécessitent par conséquent une surveillance rigoureuse de la température. Des mesures d'indice de réfraction et de densité combinées permettent de déterminer le moment à partir duquel on est à l'équilibre.

Les données obtenues confirment partiellement les seuls résultats bibliographiques connus : ceux à 25° tout en donnant un tracé plus correct des courbes. Les résultats divergents de 3 auteurs confirment d'ailleurs la difficulté de ce travail.

Une caractéristique du système est la forte variation de solubilité pour une faible augmentation de la teneur en  $Cr^{6+}$  dans la phase solide au voisinage du sulfate pur aussi bien à 25° qu'à 35° ( $Cr^{6+}$  % dans le solide de 0 - 25 %). A partir des clichés de diffraction, nous avons mis en évidence une variation relative très forte des paramètres a, b, c dans le même domaine. La loi de Végard n'est pas **suivie dans le**ccas présent. En mettant en parallèle ces deux constatations, nous avons tracé la courbe: variation de la solubilité totale (chromate + sulfate) exprimée en fraction molaire en fonction du volume de la maille et nous avons obtenu aux erreurs expérimentales près deux droites l'une pour 25°, l'autre pour 35°. Il semble donc qu'il existe une relation entre la facilité de passage en solution et les dimensions de la maille, relation qui traduit sans doute celle existant entre solubilité et énergie réticulaire. Quelques mesures, malheureusement trop peu nombreuses, semblent montrer que cette dernière est moins élevée dans le cristal mixte que dans un mélange de même composition.



PHASE LIQUIDE

NoS	Dengitá	Viscosité	Composi g % d	ition en l'eau	Composi g % de s	tion en solution		
11 -		centipoises	K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> S04	K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>	. <sup>K</sup> 2 <sup>S0</sup> 4	K <sub>2</sub> ¢r0 <sub>4</sub>	-
1	1,08	1,05	Q .	12,04	0	.10,75	0	
2.	1,107	1,07	5,1	9,8	4,48	8,57	26,5	
3	1,12	1,09	9,78	8,1 -	<b>8,</b> 28	6,89	50,3	
4	1,16	1,14	15,09	6,9	12,37	5,6	77,7	1914
5	1,17	1,16	19,84	<sup>5</sup> ,95	15,77	4,7	102,1	
6	1,20	1,21	25,6	5,15	19,58	3,94	131,8	
7	1,20	1,24	31,1	4,3	22,9	3,1	160,1	
8 *	1,28	1,39	41,7		28,7	2,2	214,7	
9	1,31	1,44	45,98	2,82	30,90	1,91	236,7	
10	1,33	1,51	49,7	2,76	32,61	1,81	255,9	
11	1,355	1,57	53,39	2,43	34,27	1,56	274,9	
12	1,37	1,67	56,1	1,95	35,90	1,24	288,8	
13	1,376	1,64	58,7	1,88	36,57	1,17	302,2	
14.	1,38	1,67	61,92	<sup></sup> 1,33	37,9	0,82	318,8	
15	1,38	1,72	62,7	0,7	38,4	0,43	322,8	
16	1,39	1,72	64,2	0	39,1	0	329,5	

, **3**4

# TABLEAU Nº I

PHASE SOLIDE

-	Température	à 25°	C					
		=====	====	=====	=======================================	= ition	en	•
			-		•	1 0 1 0 1 1	011	

Nb de Mo	oles en m	nMoles	Nb de M	Ioles %	=======	=========	=======================================	Compos	ition en g %	Nb	de Moles	en mM	Nb Mo	les %
K <sub>2</sub> S0 <sub>4</sub>	eau	Total	x = K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	y = K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	x + y	$\frac{x}{x + y}$	$\frac{y}{x + y}$	K <sub>2</sub> Cr04	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> S0 <sub>4</sub>	Total	<u>x'</u> K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$\frac{y'}{x'+y'}$ $K_2SO_4$
; 69,1	 5555,5	5624,9		1,23	1,23	0		0	: : 100	: 0	: 573,8	: 573,8	: 0	100
: 56,6	°	5638,6	0,47	1,0	1,47	0,31	0,68	1,2	98,8	: 6,17 :	566,9	: 573,7	: : 1,18	; 98,82
46,6	• •	5652,4	0,89	0,82	1,71	0,52	0,47	1,35	98,65	6,95	566,1	573,0	1,21	98,79
: 39,65	• —	5672,8	1,36	0,698	2,06	0,66	0,33	1,45	: 98,55 :	7,46	565,5	572,9	1,30	98,70
: 34,14	• -	5691,7	1,79	0,599	2,39	0,74	0,25	2,21	: 97,79 :	: 11,37 :	561,1	572,4	1,98	98,02
29,5	• • —	5716,8	2,30	0,516	2,81	0,81	0,18	3,54	: 96,46 :	18,22	533,5	571,7	3,18	96,82
: 24,67	-	5740,2	2,79	0,43	3,22	0,86	0,13	6,81	93,19 :	35,06	534,7	569,7	6,15	93,85
: 19,51	• • —	5789,7	3,708	0,337	4,04	0,917 (88)	8,3	9,0	: 91,0 :	46,34	522,2	568,5	8,15	91,85
: : 16,18	°	5808,4	4,07	0,280	4,35	0,93	6,4	22,8	; 77,17	119,2	442,8	562,0	21,2	78,80
: 15,8	0 0 0 0	5827,2	4,39	0,271	4,66	0,94	5,8	37,51	62,49	191,5	358,6 :	550,1	34,8	65,20
: 13,94	• _	5844,3	4,70	0,230	4,94	0,95	4,8	57,36	42,59	295,4	244,4	539,8	54,72	45,28
: 11,2	• —	5855,5	4,93	0,19	5,12	0,96	3,7	72,34	27,66	372,5	158,7 :	531,20	70,12 :	29,88 )
: 10,78	e e e	5868,5	5,14	0,18	5,32	0,96	3,44	81,46	18,53	419,4	106,3	525,7	79,8	20,20 ) )
; 7,6	• • •	5881,9	5,42	0,129	5,55	0,97	<b>2</b> ,32	92,13	7,87	474,4	45,1 :	519,5 : :	91,3 :	8,7 ) ) )
• 4,0	• • • •	5882,3	5,48	0,068	5,55	0,98	1,2	96,07	3,93	494,7	22,5 :	517,25 :	95,6 : :	4,4 )
° °	• • —	5885	5,598	0	5,59	100	0	100	0	- :	0:	- :	100 :	0 ) )

5.

-	B	10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1	<u>TAB</u> Tempéra	LEAU Nº : ture : 3	<u>II</u> 5° C					PHASE SO	LIDE			
Nb de Mo	oles en m	moles	Nb de M	Toles %	V L V	X		Compos	ition en g %	*======== : : Nb d	te Moles e	======== en mM	Nb Mol	-e,s % )
<sup>K</sup> 2 <sup>S0</sup> 4	eau	Total	x = K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>	y= K <sub>2</sub> so <sub>4</sub>	ат,у	x + y	x + y	K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> sc <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> S0 <sub>4</sub>	Total	x' x'+y' K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$ \frac{y'}{x'+y'} $ $ K_2 SO_4 $
: 79,08	5555,5	5634,6		1,403	1,403	0	1,00	•	1,00	0	573,8	573,8	0	1,00
: 68,28		5649	0,446	1,203	1,654	0,27	0,73	1,33	98,67	6,87	566 <b>,1</b>	573,1	1,20	) 98,79 )
58,5	-	5677,3	• • 1,115	1,030	2,145	0,52	0,48	1,93	98,07	<b>)</b> ,93	562,77	572,70	1,73	) 98,26 )
52,2	-	5708,3	1,762	0,914	2,676	0,65	0,34	3,18	96,82	16,37	555,60	571,97	2,86	) 97,13 )
46,25	-	5722,7	2,114	0,808	2,922	0,72	0,28	3,98	96,02	: 19,42	: 551,01	570,42	3,40	) 96,59 )
• 41,20		5748,1	2,634	0,716	3,349	0,79	0,21	5,74	94,26	: 29,56	540,91	570,47	5,18	) 94,79 )
35,63		5788,8	3,415	0,615	4,030	0,84	0,15	9,11	90,89	46,91	521,57	568,48	8,25	91,74 )
: 29,72	-	5828,2	4,170	0,510	4,680	0,89	0,11	18,46	81,53	: 95,05	<b>467,86</b>	562,91	16,88	; ) : 83,11 ) : )
25,97	-	5861,5	4,761	0,460	5,221	0,91	0,08	23,60	76,40	: 121,52	438,42	559,94	21,70	; 78,29 ) ; 78,29 )
: 24,73	-	58 <b>7</b> 3,9	5,000	0,421	5,421	0,92	0,07	26,39	73,61	: 135,81	422,41	558,3	24,33	; 75,66 ) ; )
18,9	-	5887,5	5,318	0,321	5,639	0,94	0,05	58,58	41,42	: :301,65	237,69	539,34	: 55,92	( 44,07 )
: 15,38	_	5898,9	5,560	0,260	5,820	0,95	0,04	86,27	13,73	: :444,23	78,79	523,02	84,93	) 15,06 )
: 14,23	-	5 <b>9</b> 04,9	5,676	0,241	5,917	0,96	0,04	90,89	9,11	468,04	; 52,07	520,11	89,99	) 10,00 )
6,08	-	5901,8	5,765	0,103	5,868	0,98	0,01	97,97	2,03	504,47	11,65	516,14	97,73	2,25 )
0	-	5 <b>895</b> ,3	5,764	0	5,764	1,00	0	100	0	: 515	0	• 515 •	100	

PHASE LIQUIDE

		Viscosité	Composi g % č	tion en l'eau	Composi g % de s	tion en	
T/ C	Deusite	en centipoises	K <sub>2</sub> Cr04	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>
1	1,09	0,90	0	13,78	0	12,11	0
2	1,12	0,909	4,9	11,9	4,19	10,1	25,23
3	1,16	0,98	12,3	10,2	10,04	8,32	63,33
4	1,19	1,02	19,54	9,10	15,19	7,08	100,61
5	1,21	1,06	23,5	8,06	17,85	6,13	121
6	1,22	1,09	29,4	7,18	21,52	5,25	151,39
7	1,30	1,16	38,4	6,21	26,55	4,29	197,7
8	1,31	1,22	47,2	5,18	30,97	3,40	243,05
9	1,35	1,34	54,2	4,7	34,1	2,97	279,09
10	<b>1,</b> 36	1,35	57,05	4,31	35,36	2,67	293,77
11	: 1,37	1,40	60,81	3,3	37,05	2,01	313,1
12	: 1,40	1,48	63,70	2,68	38,28	1,61	328
13	: : 1,41 :	: 1,49	: 65,09	2,48	: 38,84 :	1,47	335,16
14	: : 1,40 :	: 1,49 :	: 66,08 <sup>-</sup>	<b>1,</b> 06	: : 39,53 :	0,63	: 340,26
15	: 1,40	: : 1,48 :	: 66,0	: : O	: : 39,76	• 0	: : 339,85 :

# CLICHES DE DIFFRACTION X

Compositions respectives des échantillons, en moles %

K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0	100 %
K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>	0	1,3 %
K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>	0 0	8,15 %
K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>	e 0	21,2 %
K_Cr04	0	70,1 %
K <sub>2</sub> Cr0 <sub>4</sub>	0 9	100 %



# TABLEAU

.

.

•

...**.** 

seb noitesilitaebl

$$W_{nkl} = \frac{1}{4} \frac{h_{kl}}{système} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{h_{kl}}{sin^2} \frac{h_{kl}}{(\frac{1}{2})} = \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} \frac{h_{kl}}{s} + \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} + \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} + \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} + \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} + \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} + \frac{h_{kl}}{\frac{1}{2}} \frac{h_{kl}}{$$

	=======================================	=======================================			
<b>* '</b> 6	0 <b>*</b> 5665	: : 17992 <b>'</b> 0	: 535	J.	: : : : : : : : : : : : : : : : : : :
<b>٤</b> ،3	0,2203	0,22018	: 555	tu tu	: 15
6'L	0,1925	0,19244	512	s ب	: • • • • •
75,77	8491,0	: 1991'0	: 140	u u	: 0L
0 ° L	566660	· 111510	\$ 550 <b>\$</b>	u u	6
6,02	071140	1711.0	500	र्षे.	8
£6'⊆	8111,0	LLLL'0	: 051	in الم	: :
8, č	7301,0	6501.0	052	म् म	9
72,e	9260'0	<i>97</i> 60,0	105	Ţ	s G
5,13	0,0828	0,08277	121	Ţ	• •
767 f	0690'0	L0690'0	005	u .	ε ε
51,45	0,0543	1420.0	- C21	म	5
3,42	6920'0	86920'0	020	Ţ	
expérimental cm	Læðnsminsqrs	élucalé		səttsnətnl	 sәтвя
	7त्रथ <sub>N</sub>	ात्रप <sub>N</sub>			

# No III

,	raies de K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	et K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	. 0
			(a = 5,73 A)
		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> système orthorhombique	(b = 10,008 Å
			(c = 7, 42 A)
	$N_{hkl} = \frac{1}{d^2_{hkl}}$	$= \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \Theta = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \left(\frac{D}{4R}\right)$	$= \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{1^2}{c^2}$

	Raies	Intensités	Indices	N <sub>hkl</sub> calculé	N <sub>hkl</sub> expérimental	D expérimental ) cm )	
8. 0 8. 9 8	1	f	020	0,0399	0,0398	3,55 )	
•	2	Ē.	021	0,0580	0,0578	) • 4,28 )	
0.0	3	e m	002	0,0725	0,0723	4,78	B
**	4		012	0,0824	0,082	5,1	5
° • 0 •	5	e m	121	: 0,0884	0,0884	) 5,3)	
•	6	<u>f</u>	102	0,1029	0,1028	) 5,73 )	
0 * 0	7	F	022	o,1124	0,1127	) 5,99 )	
000	8	E,	200	0,1217	0,1215	) 6,2 )	
00	9	f	201	0,140	0,140	6,75	
* *	10	f f	211	0,149	0,148	6,93)	
00000	11	n m	220	0,1616	0,162	)	
00000	12	m	013	: 0,173	0,171	7,48	
00	13	, f	041	: 0,1778	0,178	7,6	
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	14	m	023	0,2032	0,202	8,1	
0.0	15	f	• 141	0,2084	0,207	8,2	
4 0 0 9	16	m	042	0,2322	0,2316	8,72 )	
• • •	17		133	0,2835	0,284	9,69	

# TABLEAU Nº IV

,

3

Variation des paramètres cristallins

Température : 25° C

( ( ( No <sup>S</sup>	<u> </u>		====== : : : : : : : : : : : : : : : :	aramètres			u=======: : : : ∕\V	: : : : : : : : : : : : : : : : : : :
( ( (	x + y + z	x' + y'	a :	Ъ	C		2	
(1	0,0123	0	: 5,73	10,008	7,42	425,59	•	:/ : ) : )
2	0,0147	0,0118	5,74	10,05	7,45	429,76	: 4,17	; 9,75 )
3	0,0171	0,0121	-	_	- 1	, , ,	•	
4	0,0206	0,0130	· 5 <b>,</b> 75	10,13	7,45	433,94	: 8,35	; 19,5 )
5	0,0239	0,0198	5,75	10,13	7,48	435,69	:10,10	: 23,5
6	0,0281	0,0318	5,75+	10,14	7,50	437,66	:12,07	: 28,1 )
	0,0322	0,0615	5,81	10,18	7,51	444,18	:18,59	; 43,3 <b>)</b>
8	0,0404	0,0815	5,83	10,20	7,53	447,78	:22,19	; ;51,7
9	0,0435	0,212	5,89	10,32	7,59	461,35	:35,76	83,2
	0,0466	0,348	• - :			(455,5	:29,91	: 70 %
(11	0,0494	0,547	• • •		•		• • •	
12	0,0512	0,701	5,91	10,36	7,60	465,32	:39,73	92,5
	0,0532	0,798	• • •	,	• • • •	2 2 9	•	
( 14	0,0555	0,913	5,915	10,40	7,61	468,13	:42,54	: 99,4 <b>)</b>
15	0,0555	0,956	5,915	10,40	7,61	468,13	• •42,54	; 99,4 }
( 16	0,0559	1,000	5,92	10,40	7,61	468,53	:42,94 :	100

# TABLEAU Nº V

Tensions superficielles des solutions : A

Température : 25° C

Température : 35° C

( ( Nog	A en CGS	Nombre total de moles de la solution	. Nos	A en CGS	Nombre total ) de moles de ) la solution )
(1)	0,63	5,624	• • •		5,634
2	0,64	5,638	2	0,17	5,649
3	0,64	5,652	3	0,22	5,677
4	0,71	5,672	4	0,092	5,708
5	0,54	5,691	5	0,18	5,722
6	0,67	5,716	. 6	0,20	5,748
7	0,71	5,740	. 7	0,17	5,788
8	0,72	5,789	. 8	0,15	5,828
9	0,72	5,808	9	0,17	5,861
(10	0,74	5,827	10	0,29	5,873
(11	0,76	5,844	. 11	0,26	5,887
12	0,72	5,855	12	0,39	5,898
(13	0,78	5,868	13	0,47	5,904
14	0,75	5,881	. 14	0,51	5,901
( 15	• 0,80	5,882	15	0 0 0	5,895
(16	0,80	5,885	0 0 0	0 9	

N. B : Ces mesures n'ont pas été utilisées. Elles semblent trop imprécises.

BU

2

10

2

### BIBLIOGRAPHIE

2

\$

s,

(1) FOCK : Zeitschrift für Krystallographie und Minéralogie (1898) 28 - p. 365 397
(2) AMADORI : Atti Accad. Lincei (1912) 21 I p. 667-673 (1913) 22 I p. 453-609 (1913) 22 II p. 333
(3) MAKAROV & DRUZHINIM : Izvest Akad ; Nauk S. S. S. R. (Ser. Chim) (1937) p. 1 291-1 339
(4) BELCHER & NUTTEN : Quantitative Inorganic Analysis p. 312-313 p. 106-107
(5) CHEMICAL ABSTRACTS : 52-15 183 c Solution solide K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>