

Diagramme de phases du système ternaire KCl-FeCl₃-H₂O. Isothermes 15 et 30 °C

A. Atbir, M. El Hadek et R. Cohen-Adad¹

*Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et Génie des Procédés, Faculté des Sciences,
Université Iban Zohr, BP. 28/S, Agadir, Morocco*

¹ *Physicochimie Minérale II, Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Luminescents,
URA 442, Université Claude Bernard Lyon I, Lyon, France*

Abstract. The phase diagram of the ternary system KCl-FeCl₃-H₂O was determined at 15 and 30°C by conductimetric and analytical methods. The solubility curves are given. In this temperature range, we have observed the crystallisation fields of KCl, FeCl₃.6H₂O and of a double salt 2KCl.FeCl₃.H₂O. The composition of the isothermal invariant points (liq. \leftrightarrow KCl + FeCl₃.6H₂O) and (liq. \leftrightarrow FeCl₃.6H₂O + 2KCl.FeCl₃.H₂O) is determined.

1. INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude des diagrammes de phases des systèmes ternaires M^+ , Fe^{3+} / Cl^- .H₂O ($M = K, Na$) [1], on se propose dans ce travail d'établir le diagramme de phases du système K^+ , Fe^{3+} / Cl^- .H₂O à 15 et à 30°C afin de mettre en évidence la nature des phases cristallines qui se manifestent, de préciser les limites de leurs domaines d'existence et de fixer leurs conditions de précipitation et de séparation.

Les diagrammes de phases des systèmes binaires H₂O-KCl, H₂O-FeCl₃ ont été en totalité modélisés [2-3]. La première étude du ternaire KCl-FeCl₃-H₂O date de 1905 par Hinrichsen et SCHSEL à 21°C [4]. Malquori a repris le même système à 0 ; 25 ; 35 et 60°C [5]. Les isothermes 15 et 30°C du ternaire KCl-FeCl₃-H₂O n'ont pas été étudiées.

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système ternaire KCl-FeCl₃-H₂O a été essentiellement établi par la méthode conductimétrique [6]. Les méthodes des ensembles [7] et des restes [8] ont été utilisées d'une façon complémentaire. Les ions chlorures ont été titrés par potentiométrie au nitrate d'argent [9]. Les ions K^+ et Fe^{3+} ont été dosés spectrophotométrie d'absorption atomique [10]. Les phases solides ont été caractérisées par leurs diagrammes de diffraction X.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chaque isotherme est représentée en coordonnées de Jänecke [11]. Ces coordonnées tiennent compte du rôle particulier que joue l'eau dans le système. Ils conduisent à une représentation du diagramme

facilement exploitable. La composition d'un mélange quelconque est définie au moyen de trois variables exprimant les coordonnées de Jänecke :

$$X=3 \cdot \frac{(\text{Fe}^{3+})}{P} \quad 100 ; \quad Y= \frac{(\text{K}^+)}{P} \quad 100 ; \quad Z= \frac{(\text{H}_2\text{O})}{P} \quad 100 \quad (1)$$

(K^+) et (Fe^{3+}) représentent des nombres de moles d'ions K^+ et Fe^{3+} . (H_2O) est le nombre de moles d'eau. P est le nombre total d'ions équivalents de charges positives ou négatives du mélange.

3.1. Isotherme 15 °C

Les phases solides qui se manifestent sont : KCl , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et un sel double hydraté de formule chimique $2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figure 1 ; tableau 1).

On observe trois domaines de cristallisation biphasés (b, c et d) et deux domaines de cristallisation triphasés (e et f). Le domaine correspondant à la cristallisation de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ étant le plus restreint. Les coordonnées des points invariants ainsi que les équilibres correspondants sont :

$$\text{H} : X = 82 ; Y = 18 ; Z = 354 \quad (\text{liq.} \Leftrightarrow \text{KCl} + 2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$$

$$\text{I} : X = 96 ; Y = 4 ; Z = 314 \quad (\text{liq.} \Leftrightarrow 2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

TABLEAU 1 : Système ternaire $\text{KCl} - \text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$; Isotherme 15°C

Pourcentages massiques			Coordonnées de Jänecke			Autres changements de phases	Phases solides en équilibre avec la solution saturée
FeCl_3	KCl	H_2O	X	Y	Z_1	Z_2	
0	42,61	57,39	0	100	1267		K
4,95	20,69	74,36	24,8	75,2	1118		„
11,57	15,96	72,46	50	50	939		„
15,08	13,86	71,06	60	40	848		„
17,92	12,36	69,72	66,7	33,3	778		„
19,70	11,64	68,66	70	30	732	305	„
23,50	10,80	65,69	75	25	629	318	„
29,59	8,79	61,61	80	20	500		„
36,48	11,04	52,47	82	18	354		K + D
38,93	8,74	52,33	86	14	347		D
41,46	6,35	52,19	90	10	340		„
45,57	3,31	52,57	95	5	327	306	„
46,21	3,03	50,72	96	4	314		D + F ₆
46,17	0,64	53,19	99	1	342		F ₆
45,78	0	54,22	100	0	355	200	„

D = $2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

K = KCl

F₆ = $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.2. Isotherme 30 °C

A part les côtes en eau et l'étendue des domaines de cristallisation, cette isotherme présente la même allure que l'isotherme 15°C (figure 1 ; tableau 2). On observe également les mêmes phases solides : KCl , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le domaine de cristallisation de l'hexahydrate du chlorure ferrique est le plus restreint. Les points invariants ont pour coordonnées :

$$\text{N} : X=78,12 ; Y = 21,88 ; Z = 340 \quad (\text{liq.} + \text{KCl} + 2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$$

$$\text{P} : X = 99,5 ; Y = 0,5 ; Z = 270 \quad (\text{liq.} + 2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

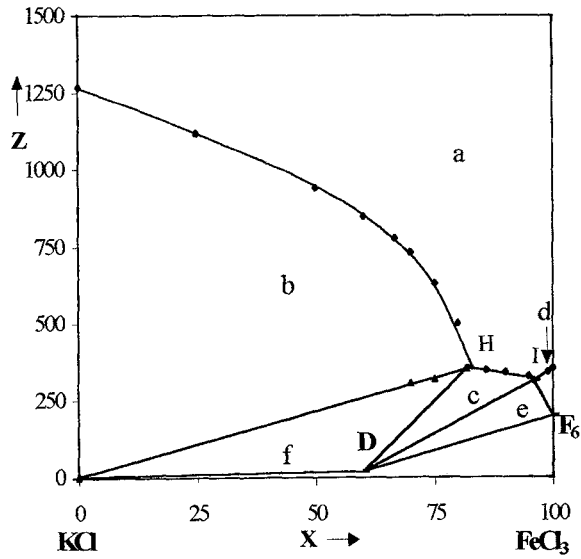


Fig.1 : Isotherme 15°C du système ternaire KCl-FeCl₃-H₂O

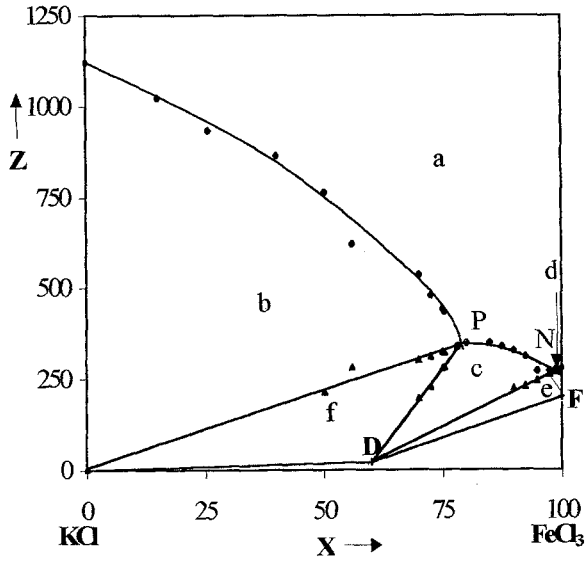


Fig.2 : Isotherme 30°C du système ternaire KCl-FeCl₃-H₂O

a = liquide ; b = liq. + KCl ; c = liq. + 2KCl.FeCl₃.H₂O ; d = liq + FeCl₃.6H₂O
 e = liq. + 2KCl.FeCl₃.H₂O + FeCl₃.6H₂O ; f = liq. + KCl + 2KCl.FeCl₃.H₂O
 D = 2KCl.FeCl₃.H₂O ; F₆ = FeCl₃.6H₂O

Tableau (2) : Système ternaire KCl – FeCl₃ – H₂O ; Isotherme 30°C

Solution saturée						Autres changements de phases		Phases solides en équilibre avec la solution saturée
Pourcentages pondéraux			Coordonnées de Jänecke			Z ₂	Z ₃	
FeCl ₃	KCl	H ₂ O	X	Y	Z ₁			
0,00	26,96	73,04	00	00	1121			K
3,17	24,76	72,06	15	00	1023			„
5,85	23,29	70,85	25,74	00	934			„
9,75	20,16	70,08	40	00	863			„
13,47	18,39	68,14	50,25	00	763	214		„
20,77	15,42	63,80	56	00	599	281		„
24,18	14,29	61,53	70	00	534	302	195	„
26,85	14,04	59,11	72,5	00	479	312	228	„
29,20	13,42	57,37	75	00	442	324	278	„
29,64	13,35	57,01	75,37	00	435	323	281	„
36,78	12,68	50,54	80	00	349			D
38,24	9,31	52,45	85	00	349			„
40,14	7,91	51,95	87,5	00	339			„
42,16	6,46	51,37	90	00	329	224		„
44,72	5,00	50,28	92,5	00	312	229		„
49,28	3,57	47,14	95	00	272	244		„
50,90	1,80	47,30	97,5	00	271	262		„
51,39	0,72	47,89	99	00	276	270		„
51,50	00	48,50	100	00	282	200		F ₆

D = 2KCl.FeCl₃.H₂O K = KCl F₆ = FeCl₃.6H₂O

4. CONCLUSION

Les isothermes 15 et 30°C du diagramme de phases du système ternaire KCl-FeCl₃-H₂O ont été tracées en totalité. Les résultats sont en général en bon accord avec ceux de la bibliographie. Les phases solides qui se manifestent sont : KCl , FeCl₃.6H₂O et 2KCl.FeCl₃.H₂O. Le domaine de cristallisation de l'hexahydrate du chlorure ferrique est le plus restreint. Le sel double 2KCl.FeCl₃.H₂O présente une solubilité non congruente.

5. Références

- [1] Atbir A., Boukbir L., ElHadek M., Cohen-Adad R., *J. Therm. Anal. and Cal.*, **62** (2000) 203
- [2] Atbir A., Marrouche A., Atif H., Boukbir L., El Hadek M., Cohen-Adad R. et Cohen-Adad M- Th., *J. Therm. Anal. and Cal.*, **61** (2000) 849
- [3] Cohen-Adad R. et Lorimer J.W., I.U.P.A.C., Solubility Data-Series, Alkali Metal and Ammonium Chlorides in Water and D₂O, Pergamon Press, Oxford, **47** (1991)
- [4] Hinrichsen S., *Z. Physik. Chem.*, **50** (1905) 88
- [5] Malquori G., *Gazz. Chim. Ital.*, **58** (1928) 891
- [6] Bouchacourt M., Thèse de 3^{ème} Cycle, Lyon, n°494 (1976)
- [7] Chretien A., *Ann. Chim.*, **12** (1929) 26
- [8] Schreinemakers F.A.H., *J. Phys. Chem.*, **11** (1893) 76
- [9] Charlot G., Chimie Analytique Quantitative II, Ed. Masson & Cie, Paris, (1974)
- [10] Pinta M., Spectrophotométrie d'absorption atomique, Application à l'analyse chimique, Ed. Masson & Cie, Paris, (1971)
- [11] Jänecke E., *Z. Anorg. Chem.* **51** (1906) 132