

Das Analysenpräparat vom Smp. 211—212° (n. Zers.) wurde 12 Std. bis 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,784 mg Subst. gaben 8,452 mg CO₂ und 2,160 mg H₂O
 C₂₇H₃₄O₉N₂ Ber. C 61,12 H 6,46% Gef. C 60,95 H 6,39%
 $[\alpha]_D = -27^\circ$ (c = 1,3 in Wasser)

DL-Threonsäure-lacton. Je 1 g analysenreines D- und L-Threonsäure-lacton (VII und VIII) wurden im Hochvakuum zusammengeschmolzen und darauf in wenig heissem Essigester gelöst. Beim Erkalten kristallisierte das bei 48—50° schmelzende DL-Lacton. Falls die übersättigte Lösung nicht kristallisiert, kann mit wenig D-Lacton VII angeimpft werden. Das Analysenpräparat wurde über P₂O₅ getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

4,250 mg Subst. gaben 6,213 mg CO₂ und 1,979 mg H₂O
 C₄H₆O₄ Ber. C 40,68 H 5,12% Gef. C 39,89 H 5,21%
 C₄H₆O₄, $\frac{1}{8}$ H₂O Ber. C 39,9 H 5,20%
 $[\alpha]_D = 0^\circ$ (c = 1 im Wasser)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Durch oxydativen Abbau von D-Ribose, L-Arabinose, D-Xylose und L-Ascorbinsäure in alkalischer Lösung mit Sauerstoff nach *Spengler & Pfannenstiel* wurden die D- und L-Erythron- und Threonsäuren hergestellt. Die 4 Säuren wurden in die kristallisierten Lactone und Phenylhydrazide umgewandelt und aus den opt. Antipoden die ebenfalls kristallisierten DL-Lactone hergestellt. Die kristallisierten D- und DL-Threonsäure-lactone wurden erstmals beschrieben.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

290. Contribution à l'étude du système quinaire



VI. Le diagramme de solubilité à quatre dimensions du phosphate monocalcique

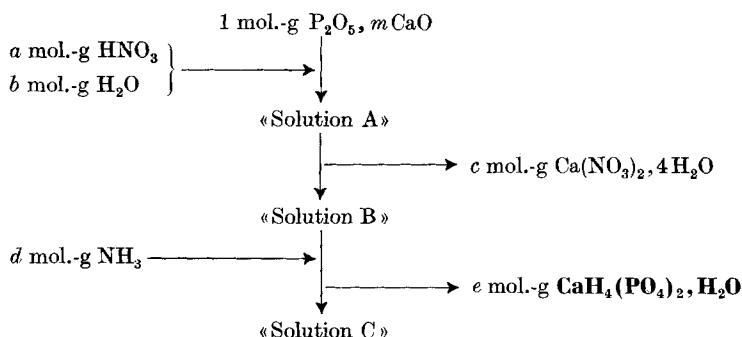
par R. Flatt, G. Brunisholz et P. Clerc¹⁾.

(13 X 51)

Lorsqu'on dissout un phosphate de calcium dans l'acide nitrique à env. 50 % en excès, on peut obtenir des solutions qui, par refroidissement, éliminent une partie du nitrate de calcium formé, à l'état de Ca(NO₃)₂·4H₂O cristallisé. En introduisant ensuite de l'ammoniac dans la solution-mère, on provoque la cristallisation de phosphate monocalcique CaH₄(PO₄)₂·H₂O (voir schéma ci-dessous)²⁾.

¹⁾ P. Clerc, thèse, Lausanne 1949.

²⁾ B. F. 787201.



Le rendement de cette préparation de phosphate monocalcique dépend de nombreux facteurs, soit

- 1° de la composition du phosphate employé (donc de la valeur m),
- 2° de la quantité de HNO_3 employé (valeur a),
- 3° de la quantité d'eau avec laquelle HNO_3 est dilué (valeur b),
- 4° de la quantité de $\text{Ca(NO}_3)_2, 4 \text{ H}_2\text{O}$ qui est éliminée par cristallisation (valeur c),
- 5° de la quantité de NH_3 introduit dans la solution B (valeur d),
- 6° de la température de la solution finale C.

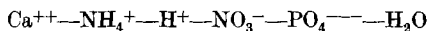
On peut faire varier, dans certaines limites, les valeurs numériques de ces facteurs. Nous nous sommes proposé d'établir un diagramme de solubilité qui permette de calculer, pour ce procédé, le rendement en phosphate monocalcique cristallisé (valeur e) en fonction des valeurs m , a , b , c et d librement choisies, en admettant que la température de la solution finale C soit 25°.

Les restrictions que nous fixerons toutefois pour le choix des valeurs m , a , b , c et d sont les suivantes:

1° La solution B devra contenir une quantité de Ca^{++} au moins suffisante pour transformer tout l'anion PO_4^{---} en phosphate monocalcique (donc au moins 1 ion Ca^{++} pour 2 ions PO_4^{---}).

2° La solution finale (solution C) ne sera saturée qu'en phosphate monocalcique; le corps de fond ne contiendra donc que ce sel à l'exclusion de toute autre phase solide qui pourrait apparaître dans ce système.

Il s'agit ici, de toute évidence, d'un problème de solubilité concernant le système quinaire



auquel nous avons déjà consacré plusieurs mémoires¹⁾.

Le diagramme habituel de ce système à 3 cations et 2 anions se présente sous forme d'un prisme (voir mémoire II²⁾). Dans la figure 1, nous avons indiqué la trajectoire de la phase liquide pour les diverses étapes du procédé. Retenons que la quantité d'eau (4ème coordonnée

¹⁾ Helv. **33**, 2029, 2045 (1950); **34**, 231, 683, 884 (1951).

²⁾ Helv. **33**, 2045 (1950).

= «cote») n'est pas représentée dans ce diagramme, car les 3 axes de coordonnées de l'espace tridimensionnel sont utilisés pour définir la teneur relative des divers ions¹⁾.

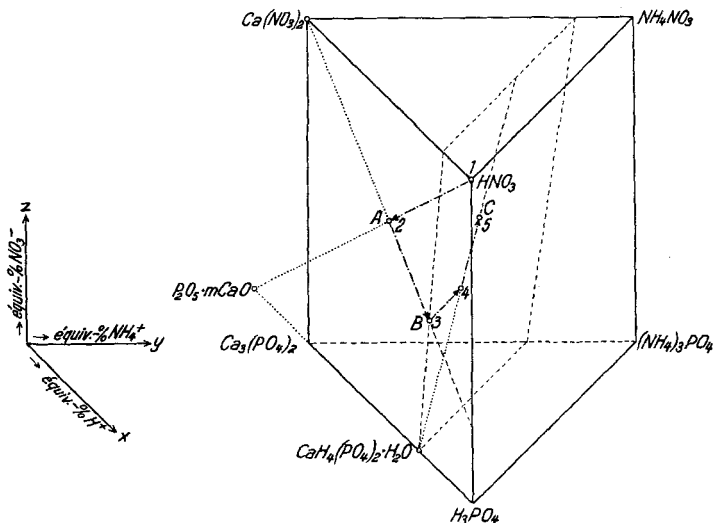


Fig. 1.

Préparation du phosphate monocalcique: trajectoire du point figuratif de la phase liquide.

Les points figuratifs de tous les mélanges de HNO_3 et P_2O_5 , $m\text{CaO}$ se trouvent sur une droite qui relie les points figuratifs respectifs de ces deux corps. La *direction* de la droite 1—2 dépend donc de la composition du phosphate de calcium employé, c'est-à-dire de la valeur m . La *position* du point 2 sur cette droite dépend du rapport entre les quantités de phosphate de calcium et de HNO_3 employées.

Lors de la cristallisation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ par refroidissement de la solution A, le point figuratif de la solution restante se déplace sur une droite qui passe par le point figuratif du nitrate de calcium et le point 2. La distance 2—3 dépend de la proportion de nitrate de calcium cristallisé.

Les points 1, 2 et 3 appartiennent au système quaternaire limite $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$; ils se trouvent donc dans la face verticale qui limite, à gauche, le prisme.

Par l'addition de NH_3 , le point figuratif de la phase liquide quitte cette face et pénètre à l'intérieur du prisme. La ligne 3—4 est une droite horizontale parallèle à l'arête $\text{H}_3\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ du prisme (parce que le rapport $\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{---}$ et la teneur relative de Ca^{++} restent inchangés, l'addition de NH_3 conduisant seulement à la transformation d'ions H^+ en ions NH_4^+). La position du point 4 sur cette droite dépend de la quantité de NH_3 introduit.

¹⁾ Helv. **33**, 2032 (1950).

La solution 4 est sursaturée en phosphate monocalcique. Pendant que ce sel précipite, le point figuratif se déplace de 4 sur une droite qui passe par le point figuratif du phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, H_2O (symbole « Ca^1 »). Au point 5, l'état de sursaturation cesse et l'équilibre de saturation stable est atteint.

Tout composé qui, dans notre système quinaire, peut apparaître, à 25°, comme phase solide stable, possède dans le diagramme prismatique (fig. 1) un domaine de cristallisation (appelé «*solide de saturation*») qui est délimité par un certain nombre de «surfaces à deux sels»¹⁾. Ainsi toutes les solutions saturées de phosphate monocalcique ont leurs points figuratifs dans le «solide de saturation» de ce sel. Le point 5 représentant la solution finale C appartient nécessairement à ce solide de saturation, et si nous admettons que cette solution C reste non saturée de toutes les autres phases solides du système à l'exclusion de phosphate monocalcique, le point figuratif de la solution C se trouve à l'intérieur du solide de saturation du phosphate monocalcique.

Lorsqu'on a fixé, dans les limites admissibles, les valeurs numériques de m , a , c et d , la position du point 4 dans le prisme est définie. On connaît également la *direction* suivie par le point figuratif de la solution pendant l'élimination du phosphate monocalcique. Mais pour pouvoir calculer le rendement en phosphate monocalcique cristallisé, on doit connaître la position exacte du point figuratif de la solution finale C. Or, pour un point 4 défini (par le choix des valeurs m , a , c et d) cette position du point 5 ne dépend que de la quantité d'eau qui se trouve dans le mélange; elle est donc définie par la quantité d'eau b qu'on a introduite avec l'acide nitrique lors de la dissolution du phosphate de calcium.

On voit que, pour pouvoir résoudre, d'une manière générale, le problème posé, on doit connaître, dans le diagramme de solubilité, la cote d'eau de tout point figuratif situé à l'intérieur du solide de saturation du phosphate monocalcique. Cette cote d'eau est la quatrième coordonnée d'une solution saturée de phosphate monocalcique; sa valeur numérique n dépend des 3 autres coordonnées x , y et z qui définissent les teneurs relatives des différents ions du système, donc

$$n = f(x, y, z).$$

Retenons que x , y et z sont des *variables indépendantes*; on peut faire varier librement chacune d'elles indépendamment des deux autres, avec la seule restriction que le point figuratif doit rester à l'intérieur du solide de saturation du phosphate monocalcique.

La valeur n doit s'établir à l'aide d'un diagramme de solubilité qui est nécessairement à 4 dimensions; on peut construire un tel diagramme en se basant sur les considérations suivantes.

¹⁾ Helv. **33**, 2033 (1950).

Dans le cas d'un *système quaternaire*, la cote d'eau n n'est fonction que de deux variables indépendantes:

$$n = f(x, y).$$

Pour construire un diagramme de solubilité pour une température donnée, on peut, ici, porter les valeurs x et y sur deux axes de coordonnées situés dans un plan horizontal, tandis que la cote d'eau correspondante sera portée sur un axe vertical. On obtient, de cette manière, un diagramme spatial, comme nous l'avons décrit antérieurement (voir dans le mémoire III la fig. 3 qui représente le diagramme de solubilité spatial du système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{---NH}_4^+\text{---H}^+\text{---NO}_3^-\text{---H}_2\text{O}^{(1)}$). A chaque phase solide qui peut exister en équilibre stable avec la phase liquide correspond une *surface de saturation*. En faisant une coupe par un plan parallèle aux axes des x et des y , on obtient une ligne d'intersection qui réunit les points figuratifs de toutes les solutions possédant une même cote d'eau («*isohydre*»). De cette façon, on fait plusieurs coupes à différents niveaux pour obtenir les isohydrés correspondant aux cotes d'eau de $n_1, n_2, n_3 \dots$. En projetant ces isohydrés sur le plan horizontal des axes x et y , on obtient des diagrammes tels qu'ils ont été décrits dans nos publications précédentes (voir la fig. 2 du mémoire III²) et la fig. 4 du mémoire IV³).

Les diagrammes de ce dernier type sont, quoique plans, tout de même des diagrammes à 3 dimensions, car ils permettent d'établir, en fonction de deux variables indépendantes x et y , une troisième valeur n .

[Pour représenter un terrain, on peut construire une maquette qui est, à une échelle réduite, l'image fidèle de ce terrain. Mais on peut tout aussi bien se servir d'une carte topographique, dans laquelle la troisième coordonnée (l'altitude) est indiquée par une série de courbes de niveau. Les deux représentations rendent les mêmes services, mais la seconde est plus commode et plus courante que la première.]

Passant des diagrammes des systèmes quaternaires aux diagrammes des systèmes quinaires, nous constatons que nous n'avons plus le choix entre deux types de diagrammes. Dans l'impossibilité de faire, dans l'espace tridimensionnel, un diagramme avec 4 axes de coordonnées, nous ne pouvons envisager que la construction d'un diagramme du deuxième type: 3 axes de coordonnées et une série d'isohydrés, qui, ici, ne seront plus des lignes, mais des surfaces traversant les divers solides de saturation.

Pour un système quinaire composé du solvant S et des 4 substances solubles A, B, C et D, nous avons adopté⁴) un diagramme tétraédrique. Au voisinage du sommet A se trouve le solide de saturation

¹) Helv. **34**, 238 (1951).

²) Helv. **34**, 237 (1951).

³) Helv. **34**, 892 (1951).

⁴) Helv. **33**, 2032 (1950).

du corps A (fig. 2). Nous avons dessiné 3 isohydrès N_1 , N_2 et N_3 qui traversent ce solide de saturation. Toutes les solutions saturées de A dont le point figuratif est situé sur la surface N_1 possèdent la même cote d'eau n_1 , et toutes les solutions ayant le point figuratif dans la lamelle limitée par les surfaces N_2 et N_3 ont une cote d'eau comprise entre les valeurs fixes de n_2 et n_3 .

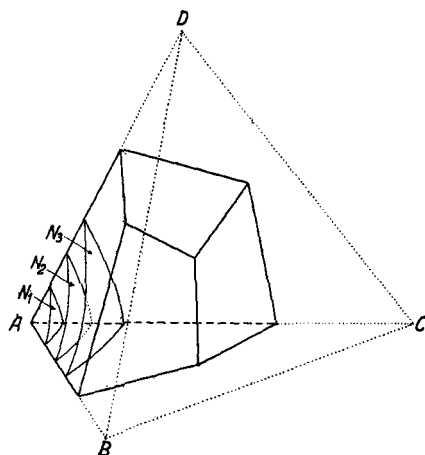


Fig. 2.

Isohydrès dans le solide de saturation A.

Ces considérations générales nous montrent bien que, dans le cas concret de la préparation du phosphate monocalcique selon le schéma ci-dessus (p. 2349), on pourrait trouver les coordonnées de la solution finale C, si l'on connaissait un nombre suffisant d'isohydrès qui découpent en lamelles le solide de saturation du phosphate monocalcique.

Le travail expérimental pourrait, en principe, se faire de la façon suivante.

On prépare, à 25°, des solutions aqueuses qui contiennent les ions Ca^{++} , NH_4^+ , H^+ , NO_3^- et PO_4^{---} et qui sont saturées en phosphate monocalcique. On les analyse et on calcule leurs coordonnées dans le diagramme prismatique (fig. 1). Par interpolation, on établit un certain nombre de points appartenant aux isohydrès N_1 , N_2 , N_3 ..., puis, à l'aide de ces points de repère, on construit les isohydrès N_1 , N_2 , N_3 ...

En réalité, cette manière d'opérer serait fastidieuse et peu précise; il serait nécessaire de faire un très grand nombre de déterminations de solubilité et l'interpolation dans l'espace tridimensionnel serait difficile parce que les points figuratifs des solutions obtenues seraient répartis sans aucune régularité dans le solide de saturation du phosphate monocalcique.

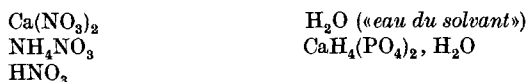
Nous avons adopté un autre principe qui, avec un travail expérimental moins étendu, nous a permis d'atteindre le but proposé.

Jusqu'à présent nous n'avions envisagé qu'un seul type de diagramme de solubilité: toutes les valeurs étaient calculées pour 100 équivalents-g d'électrolytes dissous. Ce diagramme, que nous appelons dorénavant «*diagramme général*», était construit avec les axes suivants:

$$\left. \begin{array}{l} x = \text{équiv.}\% \text{ H}^+ \\ y = \text{équiv.}\% \text{ NH}_4^+ \\ z = \text{équiv.}\% \text{ NO}_3^- \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} 100 - x - y = \text{équiv.}\% \text{ Ca}^{++} \\ 100 - z = \text{équiv.}\% \text{ PO}_4^{---} \end{array}$$

cote = n = mol.-g H_2O pour 100 équivalents-g d'électrolytes dissous.

Nous établissons maintenant un autre type de diagramme (qui sera appelé «*diagramme spécial*») en rapportant toutes les valeurs à 100 équivalents-g NO_3^- . Nous admettons comme constituants de notre système quinaire les corps suivant:



Remarquons qu'on attribue ici à chaque ion PO_4^{---} de la solution:

$\frac{1}{2}$ ion-g Ca^{++} ; 2 ions-g H^+ ; $\frac{1}{2}$ mol.-g H_2O («*eau du corps dissous*»).

Nous considérons comme *solvant* le mélange des 4 premiers corps, soit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (du solvant). Le $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, H_2O est le *corps dissous*; la solution obtenue en sera saturée.

Pour indiquer la composition du solvant seul, il faut communiquer 3 valeurs. Si l'on veut la représenter par un point figuratif, il faut choisir un diagramme tridimensionnel.

L'*unité de solvant* contiendra 100 équivalents-g de nitrates; nous fixons (voir fig. 3):

$x = \text{équiv.}\text{-g } \text{HNO}_3$	pour 100 équiv.-g NO_3^- total
$y = \text{équiv.}\text{-g } \text{NH}_4\text{NO}_3$,, ,, ,, ,, ,,)
$(100 - x - y = \text{équiv.}\text{-g } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,, ,, ,, ,, ,,)
$z = \text{mol.}\text{-g } \text{H}_2\text{O}$,, ,, ,, ,, ,,)

Un solvant P_1 ayant les coordonnées x_1, y_1, z_1 sera mis en contact avec du $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ en excès. Ce sel se dissoudra et il se formera une solution saturée de phosphate monocalcique. On analysera cette solution et on calculera ses 4 coordonnées, donc, pour 100 équiv.-g NO_3^- en solution, la teneur en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{HNO}_3$ et H_2O (eau du solvant) ainsi que celle du $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ dissous. Il est évident que les valeurs de x, y et z resteront inchangées (donc x_1, y_1 et z_1); il y aura seulement une quatrième valeur qui s'ajoute: la solubilité du phosphate monocalcique ($= n$) qui sera la «*cote*» du point figuratif P_1 .

Dans le diagramme spécial, le «*solvant*» et la solution saturée seront représentés par le même point P_1 ; la différence entre les deux

ne se montre que dans la « cote ». Celle-ci est zéro pour le solvant seul, et n pour la solution saturée de phosphate monocalcique.

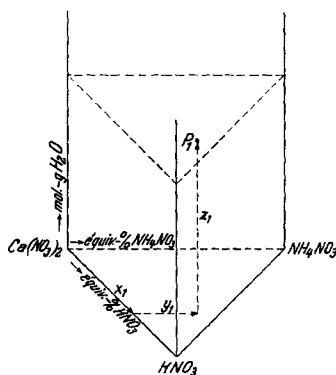


Fig. 3.

Coordonnées du « diagramme spécial ».

L'avantage de ces coordonnées est le suivant: en choisissant, pour un essai de saturation, la composition du solvant, on sait d'avance où se trouvera, dans le diagramme, le point figuratif de la solution saturée qu'on obtiendra. La seule valeur inconnue est la cote. (En opérant avec le « diagramme général », la position du point figuratif de la solution saturée ne serait pas connue, car elle dépendrait de la quantité inconnue de phosphate monocalcique qui passera en solution.)

Lorsqu'on exécute une série d'essais de solubilité avec différents solvants qui possèdent tous la même quantité d'eau (p. ex. z_1 mol.-g H_2O pour 100 équiv.-g de nitrates de Ca, de NH_4 et de H), tous les points figuratifs des solutions obtenues se trouveront dans *un même plan* (plan horizontal au niveau z_1). On peut encore choisir la composition des divers solvants de cette série de façon à obtenir des points figuratifs *répartis régulièrement dans ce plan*.

Pour nos déterminations de solubilité, nous avons choisi des solvants appartenant à 4 niveaux d'eau différents, soit

Série II	200 mol.-g H_2O pour 100 équiv.-g de nitrates
Série III	300 mol.-g H_2O pour 100 équiv.-g de nitrates
Série IV	400 mol.-g H_2O pour 100 équiv.-g de nitrates
Série V	500 mol.-g H_2O pour 100 équiv.-g de nitrates

A chaque niveau, nous avons employé des mélanges de nitrates correspondant à un point du réseau représenté dans la figure 4 (p. 2356).

Exemple: L'essai G_5 de la série IV a été fait avec un solvant de la composition suivante:

25 équiv.-g $Ca(NO_3)_2$	} « Essai $G_5/400$ »
12,5 équiv.-g NH_4NO_3	
62,5 équiv.-g HNO_3	
400 mol.-g H_2O	

En appliquant ce procédé à 4 niveaux d'eau, nous avons obtenu un certain nombre de points figuratifs de solutions saturées de phosphate monocalcique qui étaient répartis *régulièrement* dans un *réseau*

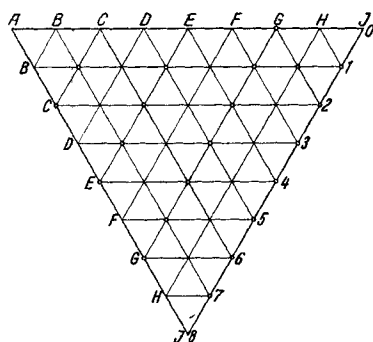


Fig. 4.

Réseau des points figuratifs des solutions employées.

spatial (fig. 5). Tous les points appartiennent à l'un des 4 niveaux d'eau; les points correspondants des divers niveaux se trouvent sur des droites verticales (p. ex. $C_{1/200}$, $C_{1/300}$, $C_{1/400}$, $C_{1/500}$). Chaque point du réseau possède une cote qui, ici, est la quantité de phosphate monocalcique dissous dans l'unité du solvant représenté par le point respectif.

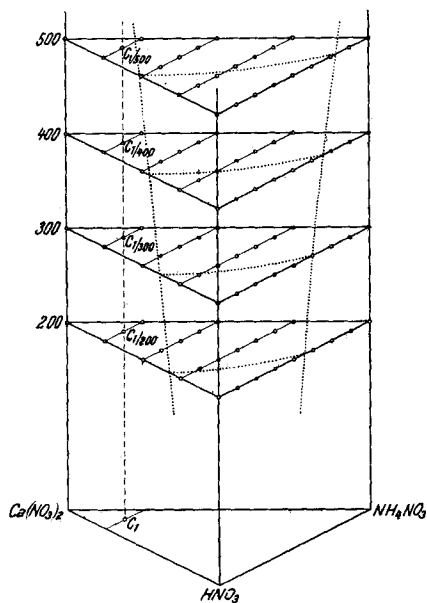


Fig. 5.

Points figuratifs des solvants et isophosphate 150.

Dans le «diagramme général» (voir p. 2353), nous avons tracé des «*isohydes*» pour représenter la quatrième coordonnée. L'isohyde N_1 réunissait les points figuratifs de toutes les solutions du système possédant la même cote d'eau n_1 .

Au «diagramme spécial», la quantité d'eau est marquée par la coordonnée verticale. La quatrième coordonnée est ici la solubilité du phosphate monocalcique. Nous appellerons «*isophosphate*» une surface réunit l'ensemble des points figuratifs des solutions ayant une même cote (= même solubilité de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ pour 100 équiv.-g NO_3^- du solvant). Par exemple, toutes les solutions saturées qui renferment 150 équiv.-g de phosphate monocalcique pour l'unité de solvant ont leurs points figuratifs sur l'«*isophosphate 150*».

Les diverses isophosphates coupent les 4 plans horizontaux correspondant aux coordonnées d'eau de 200, 300, 400 et 500. Il s'agit de trouver leurs lignes d'intersection («*traces*») avec ces plans. Ce travail est facile, car, par nos expériences, nous disposons dans chaque niveau d'un nombre suffisant de points de repère régulièrement répartis dans ce plan.

La figure 6 montre les traces des isophosphates 50, 100, 150 et 200 dans le niveau III de notre diagramme. Dans ce plan, nous avons marqué par un petit cercle les points figuratifs pour lesquels la cote de phosphate était connue et à l'aide desquels nous avons pu établir, par interpolation, le passage de ces 4 isophosphates.

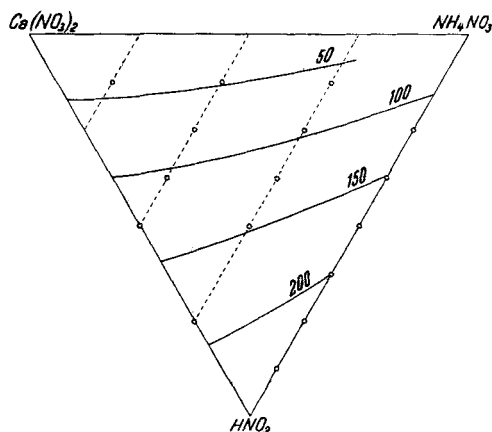


Fig. 6.

Traces des isophosphates au niveau III.

Lorsqu'on dispose des traces des diverses isophosphates dans les niveaux II, III, IV et V, on connaît d'une manière suffisamment précise la forme des surfaces entières des isophosphates et il devient

possible d'établir leur position à des niveaux d'eau se trouvant quelque part entre les niveaux de 200, 300, 400 et 500 mol.-g H_2O . On voit dans la figure 5, en pointillé, la surface de l'isophosphate 150 ainsi que ses traces aux niveaux II, III, IV et V.

Nous montrerons plus loin, à l'aide de quelques exemples, comment on doit faire l'interpolation entre ces niveaux afin de trouver la solubilité du phosphate monocalcique dans un solvant donné.

Partie expérimentale.

Matières premières.

Pour exécuter nos essais de solubilité, nous disposons des substances chimiquement pures suivantes:

Nitrate de calcium tétrahydraté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (exempt de Mg),

Nitrate d'ammonium NH_4NO_3 ,

Acide nitrique à 65 et à 85%.

Le phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qu'on trouve dans le commerce n'est pas suffisamment pur. Il renferme souvent des sels de calcium insolubles ou de l'acide phosphorique libre. Nous avons obtenu un produit pur en recristallisant un phosphate monocalcique ordinaire dans l'acide phosphorique.

Mode opératoire: On chauffe à ébullition de l'acide phosphorique à 45—50% et on introduit peu à peu du phosphate monocalcique jusqu'à saturation. On filtre à chaud, puis on laisse refroidir le filtrat, en agitant modérément. Il y a formation d'un dépôt cristallin de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qu'on filtre sur un entonnoir en porcelaine. Pour éliminer aussi bien que possible la solution-mère, on tasse la masse à l'aide d'un pilon et on maintient le vide pendant plusieurs heures. Le produit ainsi préparé est lavé à l'acétone. On l'introduit dans un flacon et on le délaie avec de l'acétone pure. Après agitation de quelques minutes, on filtre sur un filtre de porcelaine. Cette opération est répétée une dizaine de fois jusqu'à ce que 50 cm^3 d'acétone de lavage n'exigent pas plus de 1—2 cm^3 NaOH 0,1-n. pour la neutralisation (indicateur: vert de bromocrésol). Ensuite le produit est séché dans l'étuve à 50° pendant 12 heures.

Détermination de la solubilité.

On prépare les divers «solvants» pour les essais de saturation en mélangeant les quantités nécessaires de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de NH_4NO_3 , de HNO_3 et d'eau. Chaque constituant est pesé avec précision, car il importe que la composition du solvant corresponde exactement à un point figuratif du réseau représenté aux figures 4 et 5.

Une prise de solvant (env. 50 g) est introduite dans un grand tube à essais (capacité env. 100 cm^3) plongé dans un thermostat à 25°. En agitant constamment, on introduit, par petites portions, du phosphate monocalcique jusqu'à ce qu'il subsiste, après une demi-heure d'agitation, un corps de fond en proportion notable. On retire l'agitateur, on scelle le tube et on le fixe sur le tambour d'agitation du thermostat à 25°. On laisse cette «charge» au thermostat pendant 3 à 4 semaines afin d'établir l'équilibre de saturation.

Avant le prélèvement, on laisse le tube en position verticale dans un panier plongé dans le thermostat jusqu'à ce que la liqueur surnageante soit limpide. On ouvre le tube et on prélève une prise de liqueur à l'aide d'une pipette munie d'un filtre en verre fritté. Cette prise est pesée, puis analysée.

Etant donné qu'on est parti d'un solvant de composition exactement connue (en ce qui concerne la teneur en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, en NH_4NO_3 et en HNO_3), il suffit de doser dans la prise l'anion PO_4 pour connaître la composition, sous réserve que le corps de fond ne renferme que le phosphate monocalcique.

Le corps de fond est examiné au microscope. Le phosphate monocalcique possède des formes de cristallisation très caractéristiques (plaques minces) qu'on distingue facilement des autres phases solides qui, dans ce système quinaire, pourraient apparaître dans le corps de fond.

Si la vérification au microscope ne montre pas d'une manière absolument certaine l'absence de tous les autres corps solides à côté du phosphate monocalcique, l'analyse de la solution ne sera pas limitée au seul dosage du PO_4^{---} , mais on sera obligé de doser tous les constituants de la solution (Ca^{++} , NH_4^+ , H^+ , NO_3^- et PO_4^{---}). D'après cette analyse complète, on calcule les coordonnées dans le diagramme spécial. Si l'on n'obtient pas les coordonnées x , y et z comme on les prévoit d'après la composition du solvant, il faut conclure à la présence d'une deuxième phase solide dans le corps de fond à côté du phosphate monocalcique. Le résultat de cet essai doit alors être écarté pour la construction du diagramme. Nous avons rencontré ce cas dans plusieurs expériences, surtout au niveau II (200 mol.-g H_2O).

Résultats.

Le tableau I indique la composition des solvants que nous avons utilisés. Dans les essais dont la coordonnée d'eau est placée entre parenthèses, une seconde phase solide est apparue.

Dans le tableau II, on trouve la composition des solutions saturées uniquement en phosphate monocalcique; elle est indiquée en coordonnées du diagramme spécial.

Tableau I.

Composition des solvants employés.

N° du groupe	équiv.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	équiv.-% NH_4NO_3	équiv.-% HNO_3	molécules-g H_2O du niveau			
				II	III	IV	V
C ₁	75,0	12,5	12,5	—	300	400	500
C ₂	75,0	—	25,0	—	—	400	500
E ₁	50,0	37,5	12,5	200	300	400	500
E ₂	50,0	25,0	25,0	200	300	400	500
E ₃	50,0	12,5	37,5	—	300	400	500
E ₄	50,0	—	50,0	—	300	400	500
G ₀	25,0	75,0	—	(200)	(300)	(400)	(500)
G ₁	25,0	62,5	12,5	200	300	400	500
G ₂	25,0	50,0	25,0	200	300	400	500
G ₃	25,0	37,5	37,5	200	300	400	500
G ₄	25,0	25,0	50,0	200	300	400	500
G ₅	25,0	12,5	62,5	—	(300)	400	500
G ₆	25,0	—	75,0	—	300	400	500
H ₁	12,5	75,0	12,5	200	—	—	—
J ₁	—	87,5	12,5	—	(300)	(400)	500
J ₂	—	75,0	25,0	200	300	400	500
J ₃	—	62,5	37,5	200	300	400	500
J ₄	—	50,0	50,0	200	300	400	500
J ₅	—	37,5	62,5	200	300	400	500
J ₆	—	25,0	75,0	(200)	300	400	500
J ₇	—	12,5	87,5	(200)	300	400	500

Tableau II.

Solubilité du phosphate monocalcique à 25°.
(Coordonnées du diagramme spécial.)

N° du groupe	Composition du solvant				équival.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ dissous (n)
	mol.-g H_2O (z)	équival.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	équival.-% NH_4NO_3 (y)	équival.-% HNO_3 (x)	
C ₁	300	75,0	12,5	12,5	40,1
	400	75,0	12,5	12,5	47,9
	500	75,0	12,5	12,5	55,0
C ₂	400	75,0	—	25,0	80,2
	500	75,0	—	25,0	87,0
E ₁	200	50,0	37,5	12,5	39,1
	300	50,0	37,5	12,5	46,4
	400	50,0	37,5	12,5	55,1
	500	50,0	37,5	12,5	65,5
E ₂	200	50,0	25,0	25,0	66,9
	300	50,0	25,0	25,0	76,8
	400	50,0	25,0	25,0	86,3
	500	50,0	25,0	25,0	96,6
E ₃	300	50,0	12,5	37,5	105,0
	400	50,0	12,5	37,5	116,2
	500	50,0	12,5	37,5	129,1
E ₄	300	50,0	—	50,0	129,3
	400	50,0	—	50,0	141,1
	500	50,0	—	50,0	152,9
G ₁	200	25,0	62,5	12,5	52,0
	300	25,0	62,5	12,5	63,2
	400	25,0	62,5	12,5	76,5
	500	25,0	62,5	12,5	91,1
G ₂	200	25,0	50,0	25,0	85,0
	300	25,0	50,0	25,0	95,2
	400	25,0	50,0	25,0	109,5
	500	25,0	50,0	25,0	122,9
G ₃	200	25,0	37,5	37,5	108,9
	300	25,0	37,5	37,5	120,0
	400	25,0	37,5	37,5	134,5
	500	25,0	37,5	37,5	148,4
G ₄	200	25,0	25,0	50,0	132,6
	300	25,0	25,0	50,0	141,7
	400	25,0	25,0	50,0	162,3
	500	25,0	25,0	50,0	175,5
G ₅	400	25,0	12,5	62,5	183,7
	500	25,0	12,5	62,5	198,9

Tableau II (suite).

N° du groupe	mol.-g H ₂ O (z)	Composition du solvant			équiv.-g CaH ₄ (PO ₄) ₂ , H ₂ O dissous (n)
		équiv.-% Ca(NO ₃) ₂	équiv.-% NH ₄ NO ₃ (y)	équiv.-% HNO ₃ (x)	
G ₆	300	25,0	—	75,0	185,7
	400	25,0	—	75,0	201,9
	500	25,0	—	75,0	224,3
H ₁	200	12,5	75,0	12,5	59,5
J ₁	500	—	87,5	12,5	122,6
J ₂	200	—	75,0	25,0	109,7
	300	—	75,0	25,0	122,2
	400	—	75,0	25,0	138,3
	500	—	75,0	25,0	158,0
J ₃	200	—	62,5	37,5	139,0
	300	—	62,5	37,5	149,3
	400	—	62,5	37,5	167,2
	500	—	62,5	37,5	185,9
J ₄	200	—	50,0	50,0	163,6
	300	—	50,0	50,0	176,3
	400	—	50,0	50,0	193,5
	500	—	50,0	50,0	212,6
J ₅	200	—	62,5	37,5	180,7
	300	—	62,5	37,5	199,7
	400	—	62,5	37,5	215,8
	500	—	62,5	37,5	233,5
J ₆	300	—	75,0	25,0	215,1
	400	—	75,0	25,0	235,2
	500	—	75,0	25,0	255,6
J ₇	300	—	12,5	87,5	232,8
	400	—	12,5	87,5	250,0
	500	—	12,5	87,5	274,8

Diagrammes.

Les valeurs du tableau II nous ont permis de construire les traces des isophosphates allant, à intervalles de 25, jusqu'à 275 aux 4 niveaux d'eau de 200, 300, 400 et 500 (fig. 7a, 7b, 7c et 7d).

Nous avons construit un diagramme spatial qui est représenté par la figure 8. On reconnaît le trinagle de base des 3 nitrates et les 4 plans horizontaux des niveaux d'eau de 200, 300, 400 et 500. 5 isophosphates sont marquées par une série de fils qui sont tendus entre des points correspondants des différents niveaux.

Ce diagramme relie les 4 valeurs x , y , z et n . La variance est ici 3; on peut donc choisir librement (dans certaines limites) 3 valeurs numériques et en déduire la quatrième. Si l'on admet que la carte topographique avec les lignes de niveaux qui indiquent l'altitude est un genre de diagramme à 3 dimensions, la maquette représentée par la figure 8 est bien un diagramme à 4 dimensions.

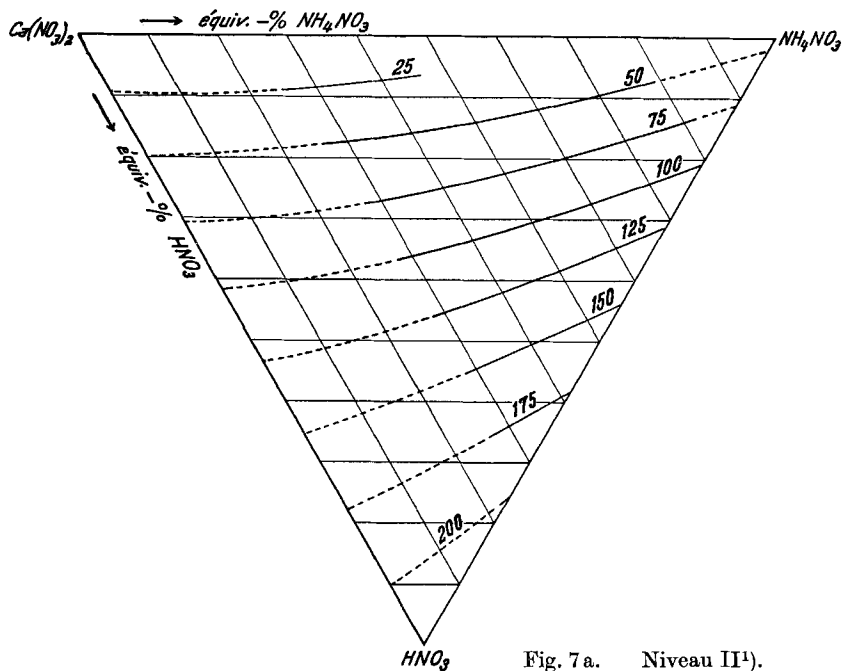


Fig. 7 a. Niveau II¹).

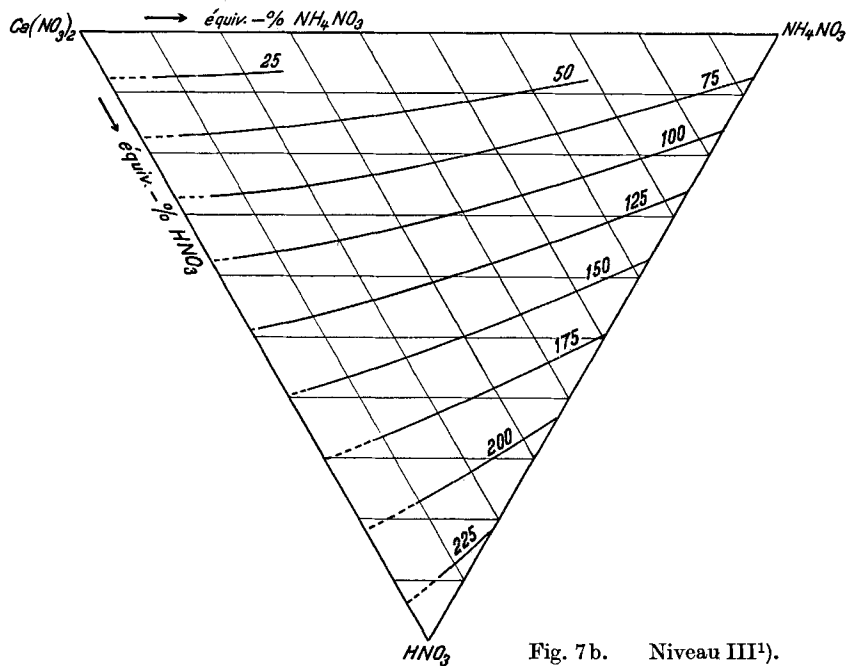
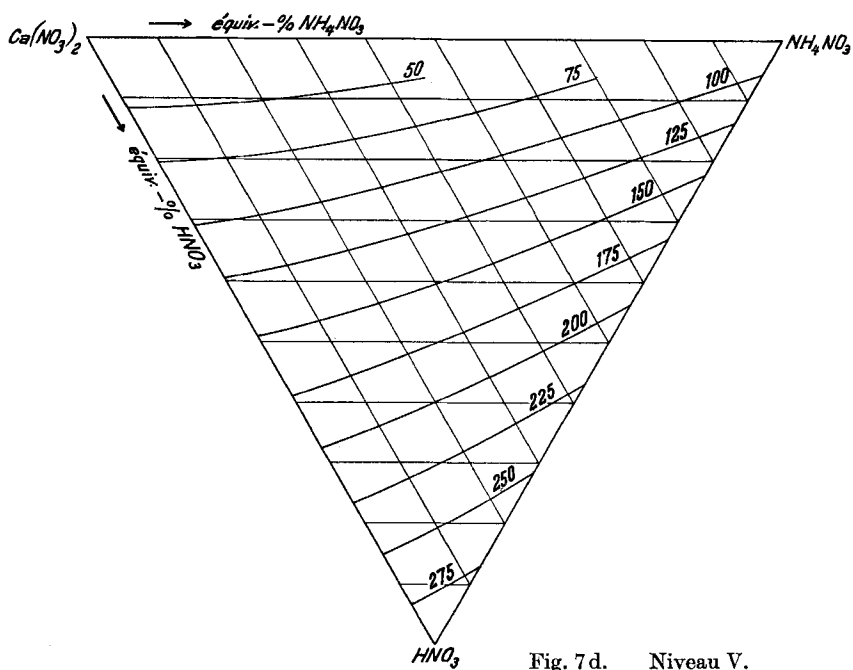
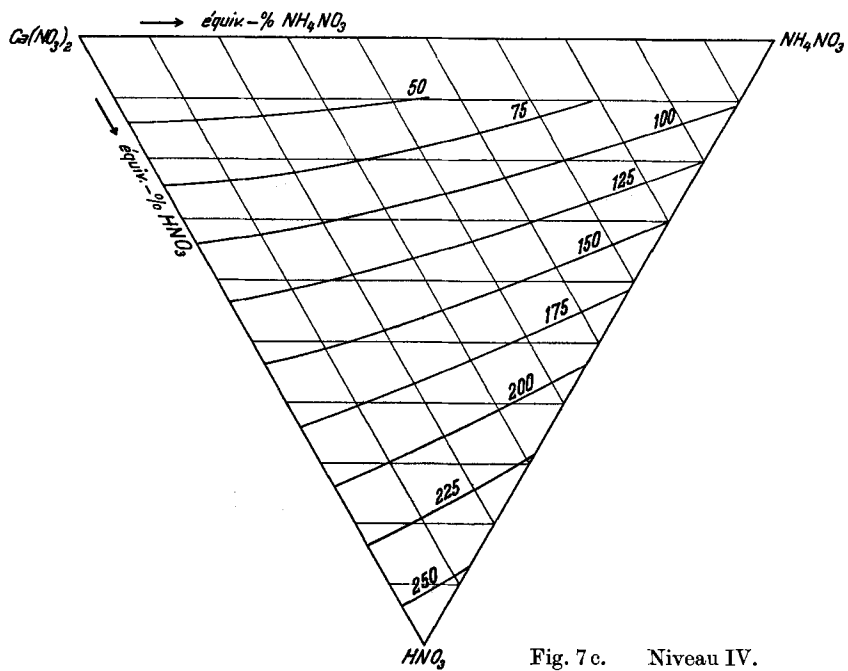


Fig. 7 b. Niveau III¹).

¹) Les lignes pointillées indiquent la région des solutions métastables saturées en phosphate monocalcique et sursaturées d'une autre phase solide.



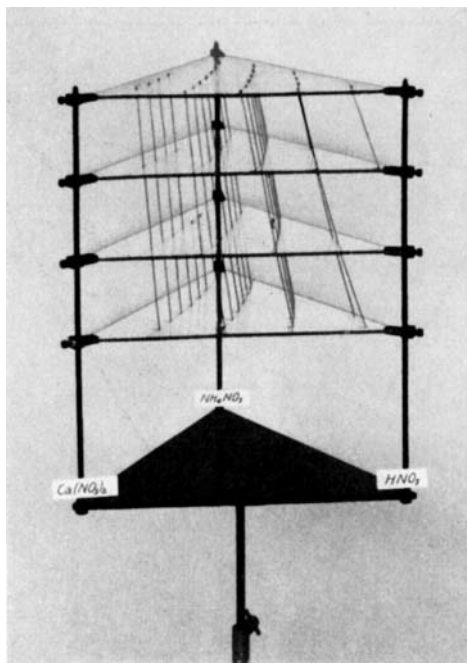


Fig. 8.

Maquette du «diagramme spécial» avec les isophosphates 50, 100, 150, 200 et 250.

Transformation de coordonnées.

Connaissant la solubilité du phosphate monocalcique exprimée en coordonnées du diagramme spécial, on peut facilement calculer les coordonnées correspondantes du diagramme général et vice versa.

Les coordonnées sont désignées comme suit:

1° *diagramme général*

(pour 100 équiv.-g d'électrolytes)

équiv.-% Ca^{++}	= a
équiv.-% NH_4^+	= b
équiv.-% H^+	= $c = 100 - a - b$
équiv.-% PO_4^{---}	= d
équiv.-% NO_3^-	= $e = 100 - d$
mol.-g H_2O	= f

2° *diagramme spécial*

(pour 100 équiv.-g de nitrates)

équiv.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	= a'
équiv.-% NH_4NO_3	= b'
équiv.-% HNO_3	= $c' = 100 - a' - b'$
équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	= d'
mol.-g H_2O	= f'

Les formules de transformation sont alors:

$$a = \frac{\left(a' + \frac{d'}{3}\right)}{100 + d'} \cdot 100$$

$$b = \frac{b'}{100 + d'} \cdot 100$$

$$c = \frac{\left(c' + \frac{2d'}{3}\right)}{100 + d'} \cdot 100$$

$$a' = \frac{\left(a - \frac{d}{3}\right)}{100 - d} \cdot 100$$

$$b' = \frac{b}{100 - d} \cdot 100$$

$$c' = \frac{\left(c - \frac{2d}{3}\right)}{100 - d} \cdot 100$$

$$d = \frac{d'}{100 + d'} \cdot 100$$

$$d' = \frac{d}{100 - d} \cdot 100$$

$$e = \frac{100}{100 + d'} \cdot 100$$

$$f' = \frac{\left(f - \frac{d}{6}\right)}{100 - d} \cdot 100$$

$$f = \frac{\left(f' + \frac{d'}{6}\right)}{100 + d'} \cdot 100$$

Dans le tableau III, nous avons calculé les coordonnées du *diagramme général* pour tous les essais de solubilité du tableau II.

Tableau III.

Solubilité du phosphate monocalcique à 25°.
(Coordonnées du diagramme général.)

N° du groupe	coordonnée d'eau du diagr. spécial	équiv.-% Ca ⁺⁺	équiv.-% NH ₄ ⁺	équiv.-% H ⁺	équiv.-% NO ₃ ⁻	équiv.-% PO ₄ ⁻⁻⁻	mol.-g H ₂ O
C ₁	300	63,1	8,9	28,0	71,4	28,6	220
	400	61,5	8,5	30,0	67,7	32,3	276
	500	60,2	8,1	31,7	64,5	35,5	328
C ₂	400	56,5	—	43,5	55,5	44,5	229
	500	55,7	—	44,3	53,5	46,5	275
E ₁	200	45,3	27,0	27,7	72,0	28,0	148
	300	44,8	25,6	29,6	68,3	31,7	210
	400	44,1	24,3	31,6	64,5	35,5	264
	500	43,4	22,6	34,0	60,5	39,5	309
E ₂	200	43,3	15,0	41,7	60,0	40,0	126
	300	42,7	14,2	43,1	56,5	43,5	177
	400	42,4	13,4	44,2	53,7	46,3	222
	500	41,8	12,7	45,5	51,0	49,0	262
E ₃	300	41,6	6,1	52,3	48,8	51,2	154,5
	400	41,0	5,8	53,2	46,2	53,8	194
	500	40,5	5,5	54,0	43,7	56,3	228
E ₄	300	40,6	—	59,4	43,7	56,3	140,5
	400	40,2	—	59,8	41,5	58,5	175,5
	500	39,9	—	60,1	39,5	60,5	208
G ₁	200	27,9	41,1	31,0	65,8	34,2	138
	300	28,2	38,4	33,4	61,3	37,7	190
	400	28,5	35,5	36,0	56,7	43,3	234
	500	29,0	32,7	38,3	52,3	47,7	270
G ₂	200	28,9	27,0	44,1	54,0	46,0	116
	300	29,0	25,6	45,4	51,2	48,8	162
	400	29,4	24,0	46,6	47,7	52,3	200
	500	29,5	22,4	48,1	44,9	55,1	211

Tableau III (fin).

N° du groupe	coordonnée d'eau du diagr. spécial	équiv.-% Ca ⁺⁺	équiv.-% NH ₄ ⁺	équiv.-% H ⁺	équiv.-% NO ₃ ⁻	équiv.-% PO ₄ ⁻⁻⁻	mol.-g H ₂ O
G ₃	200	29,4	18,0	52,6	47,9	52,1	104
	300	29,5	17,1	53,4	45,5	54,5	145,5
	400	29,8	16,0	54,2	42,7	57,3	181
	500	30,0	15,1	54,9	40,2	59,8	211
G ₄	200	29,7	10,8	59,5	43,0	57,0	95
	300	29,9	10,4	59,8	41,4	58,6	133
	400	30,2	9,5	60,3	38,1	61,9	163
	500	30,4	9,1	60,6	36,3	63,7	192
G ₅	400	30,4	4,4	65,2	35,3	64,7	152
	500	30,5	4,2	65,3	33,5	66,5	178,5
G ₆	300	30,4	—	69,6	35,0	65,0	116
	400	30,6	—	69,4	33,1	66,9	143,5
	500	30,8	—	69,2	30,9	69,1	166
H ₁	200	20,2	47,1	32,7	62,7	37,3	131
J ₁	500	18,4	39,3	42,3	45,0	55,0	234
J ₂	200	17,4	35,8	46,8	47,7	52,3	104
	300	18,3	33,7	48,0	45,0	55,0	144
	400	19,4	31,5	49,1	42,0	58,0	178
	500	20,4	29,1	50,5	38,7	61,3	204
J ₃	200	19,3	26,2	54,5	41,9	58,1	93,5
	300	20,0	25,0	55,0	40,0	60,0	130
	400	20,8	23,4	55,8	37,4	62,6	160
	500	21,6	21,8	56,6	35,0	65,0	186
J ₄	200	20,7	19,0	60,3	38,0	62,0	86
	300	21,2	18,0	60,8	36,1	63,9	119
	400	22,0	17,0	61,0	34,0	66,0	147,5
	500	22,5	16,0	61,5	32,0	68,0	172
J ₅	200	21,5	13,3	65,2	35,6	64,4	82
	300	22,2	12,5	65,3	33,4	66,6	111
	400	22,7	11,8	65,5	31,5	68,5	138
	500	23,4	11,2	65,4	30,0	70,0	161,5
J ₆	300	22,7	8,0	69,3	31,7	68,3	106,5
	400	23,4	7,5	69,1	29,9	70,1	131
	500	24,0	7,0	69,0	28,2	71,8	153
J ₇	300	23,3	3,7	73,0	30,0	70,0	102
	400	23,9	3,5	72,6	28,5	71,5	126
	500	24,5	3,4	72,1	26,7	73,3	146

Application des diagrammes.

Nous avons établi les diagrammes (fig. 7a—d) dans le but de résoudre le problème développé au début du présent mémoire: calculer le rendement en phosphate monocalcique préparé selon le procédé résumé par le schéma de la p. 2349.

Voici quelques exemples d'application des diagrammes.

Premier exemple. Quelle est, à 25°, la solubilité du phosphate monocalcique dans une solution de la composition suivante:

45 equiv.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	=	3690 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
15 equiv.-g NH_4NO_3	=	1200 g NH_4NO_3
40 equiv.-g HNO_3	=	2520 g HNO_3
330 mol.-g H_2O	=	5940 g H_2O
		<hr/> 13350 g solvant

Les coordonnées horizontales (x et y) du solvant sont:

$$x = 40 \quad y = 15.$$

On établit dans chacun des 4 niveaux la solubilité du phosphate monocalcique dans des solvants renfermant les 3 nitrates dans la proportion 45:15:40. L'interpolation entre les traces des isophosphates donne:

niveau 500 (fig. 7 d)	$n = 133$
niveau 400 (fig. 7 c)	$n = 122$
niveau 300 (fig. 7 b)	$n = 110$
niveau 200 (fig. 7 a)	$n = 96$

On construit un diagramme auxiliaire (fig. 9) en prenant comme ordonnées les valeurs d'eau et comme abscisses la cote n , puis on cherchera sur la courbe la valeur de n qui correspond à la valeur de 330 mol.-g H_2O . Le résultat est:

$$n = 114$$

La solution indiquée ci-dessus dissoudra donc à 25°.

$$114 \text{ equiv.-g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} = 114 \cdot \frac{252}{6} = 4790 \text{ g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$$

et 100 g de cette solution dissolvent

$$\frac{4790 \cdot 100}{13350} = 35,9 \text{ g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$$

100 g de solution saturée renferment

$$\frac{35,9 \cdot 100}{135,9} = 26,4 \text{ g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$$

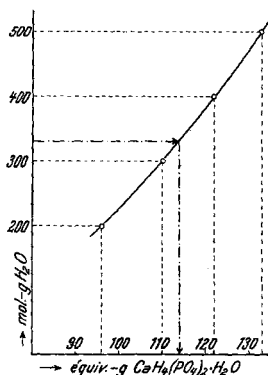


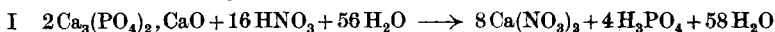
Fig. 9.

Construction auxiliaire pour l'établissement de la solubilité du phosphate monocalcique.

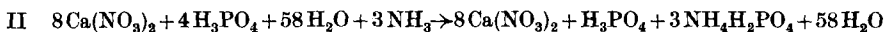
Deuxième exemple. On dissout 2 mol.-g de phosphate tétracalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaO ($= \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{CaO}$) dans 16 mol.-g $\text{HNO}_3 + 56 \text{ mol.-g H}_2\text{O}$ ($= \text{HNO}_3$ à 50%). Sans éliminer du nitrate de calcium, on traite la solution d'attaque directement par 3 mol.-g NH_3 .

Quel est le rendement en $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ cristallisé et quelle est la composition de la solution finale?

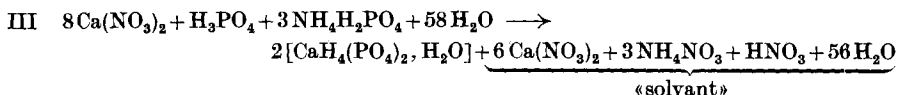
La réaction d'attaque se fait selon l'équation suivante:



L'addition de 3 NH_3 donne:



Pour pouvoir opérer avec le diagramme spécial, nous écrivons les produits sortant de la deuxième réaction sous une forme qui correspond à ce diagramme:



Il s'agit de calculer combien de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ reste dans le solvant composé de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, de NH_4NO_3 , de HNO_3 et de H_2O .

Dans le diagramme spécial, le point figuratif du solvant possède les coordonnées suivantes:

$$\begin{aligned} \text{équiv.-% Ca}(\text{NO}_3)_2 &= \frac{12}{16} \cdot 100 = 75,00 \\ \text{équiv.-% NH}_4\text{NO}_3 &= \frac{3}{16} \cdot 100 = 18,75 = y \\ \text{équiv.-% HNO}_3 &= \frac{1}{16} \cdot 100 = 6,25 = x \\ \text{total des nitrates} &= 100,00 \\ \text{mol.-g H}_2\text{O} &= \frac{56}{16} \cdot 100 = 350 = z \end{aligned}$$

Comme dans le premier exemple, on établit par interpolation dans les 4 niveaux d'eau (fig. 7) les cotes de phosphate monocalcique pour un mélange de 75 équiv.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 18,75$ équiv.-g $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6,25$ équiv.-g HNO_3 dissous dans respectivement 200, 300, 400 et 500 mol.-g H_2O . On trouve:

niveau d'eau 500 (fig. 7 d) $n = 39$ équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ dissous
niveau d'eau 500 (fig. 7 c) $n = 33$ équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ dissous
niveau d'eau 300 (fig. 7 b) $n = 27$ équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ dissous
niveau d'eau 200 (fig. 7 a) $n = 20$ équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ dissous

Un solvant renfermant les 3 nitrates dans les mêmes proportions, mais contenant 350 mol.-g H_2O dissoudra

$$\frac{27 + 33}{2} = 30 \text{ équiv.-g CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} \text{ pour } 100 \text{ équiv.-g de nitrates}$$

Pour 16 équiv.-g de nitrates du solvant, la solubilité sera

$$\frac{30 \cdot 16}{100} = 4,8 \text{ équiv.-g CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} \\ = 0,8 \text{ molécules-g CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} \text{ qui restent dans la solution finale.}$$

La quantité de phosphate monocalcique cristallisé sera donc

$$2 - 0,8 = 1,2 \text{ mol.-g CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$$

et le rendement devient

$$\frac{1,2}{2} \cdot 100 = 60\%$$

La composition de la solution finale se calcule de la façon suivante:

		100 g de solution renferment
6 mol.-g $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	$= 6 \cdot 164 = 984 \text{ g}$	39,4 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
3 mol.-g NH_4NO_3	$= 3 \cdot 80 = 240 \text{ g}$	9,6 g NH_4NO_3
1 mol.-g HNO_3	$= 1 \cdot 63 = 63 \text{ g}$	2,6 g HNO_3
56 mol.-g H_2O	$= 56 \cdot 18 = 1008 \text{ g}$	40,3 g H_2O
0,8 mol.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	$= 0,8 \cdot 252 = 202 \text{ g}$	8,1 g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$
total = 2497 g		100,0 g

Nous avons effectué les mêmes calculs pour des solutions où l'on a éliminé le 50 et le 75% du nitrate de calcium sous forme de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$. D'autre part, nous avons calculé des exemples analogues pour le cas où la concentration de l'acide nitrique est 55 et 60%. Les valeurs trouvées pour le rendement en phosphate monocalcique précipité figurent dans le tableau suivant.

Tableau IV.

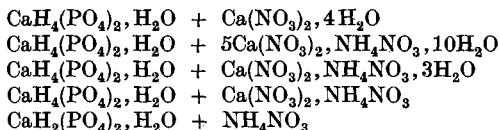
Concentration de HNO_3	Rendement en phosphate monocalcique précipité		
	sans élimination de nitrate de calcium	élimination de 50% de nitrate de calcium	élimination de 75% de nitrate de calcium
HNO_3 à 50%	60,0%	56,4%	—
HNO_3 à 55%	62,6%	60,7%	—
HNO_3 à 60%	64,8%	64,2%	42,9%

Remarques.

1° Dans le présent mémoire, nous ne nous sommes occupés que des solutions saturées uniquement en phosphate monocalcique. Les points figuratifs de ces solutions sont situés à l'intérieur du solide de saturation de ce sel.

Lorsqu'on exécute un essai de saturation avec un «solvant» contenant relativement peu d'eau (p. ex. 100 ou 150 mol.-g H_2O pour 100 équiv.-g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$, on peut obtenir un corps de fond composé de deux phases solides dont l'un est le phosphate monocalcique et l'autre un nitrate ou un phosphate simple ou double des ions Ca^{++} et NH_4^+ .

Les points figuratifs de ces solutions appartiennent, dans le diagramme, à des «surfaces à deux sels» (voir mémoire I¹) qui limitent le solide de saturation du $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$. M. Jaunin²) a étudié les régions du diagramme dans lesquelles le solide de saturation du phosphate monocalcique rencontre les solides de saturation des divers nitrates du système quinaire. Dans sa thèse, il communique des diagrammes qui concernent les surfaces à deux sels suivantes:



Les résultats de cette étude seront communiqués ultérieurement.

2° Il existe, dans le système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$, des solutions saturées de phosphate monocalcique qui ne peuvent être représentées

¹) Helv. 34, 2033 (1950).

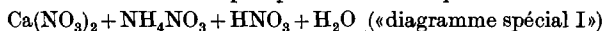
²) Thèse, Lausanne 1950.

par un point figuratif du diagramme spécial. Ce sont les solutions qui renferment pour chaque ion Ca^{++} plus de 2 ions PO_4^{---} et pour lesquelles la formule de transformation

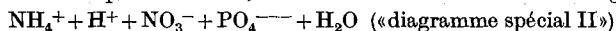
$$\alpha' = \frac{(a-d/3)}{100-d} \cdot 100$$

conduirait à une valeur négative pour le nitrate de calcium.

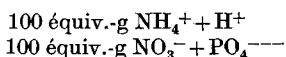
Pour connaître ce domaine, on serait obligé d'établir un second «diagramme spécial», mais au lieu d'étudier la solubilité du phosphate monocalcique dans un solvant composé de



comme nous l'avons exposé ci-dessus, on aura comme solvant un mélange composé de



On appliquera les mêmes principes et la même technique que pour le diagramme spécial I, mais l'unité de solvant renfermerait ici



et respectivement 200, 300, 400 ou 500 mol.-g H_2O .

La figure 10 montre le *diagramme général*, dans lequel nous avons marqué les deux régions qui conduisent aux diagrammes spéciaux I et II. Toutes les solutions dont le point figuratif se trouve dans la pyramide ABCD du diagramme général possèdent un point figuratif dans le diagramme spécial I. Les solutions ayant le point figuratif dans la pyramide BCEFD appartiennent au diagramme spécial II.

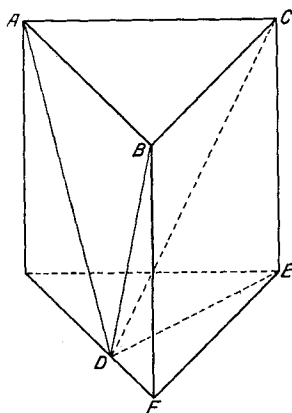


Fig. 10.

ABCD = région du «diagramme spécial I».

BCEFD = région du «diagramme spécial II».

Nous n'avons fait que quelques essais de sondage dans la région du diagramme spécial II pour obtenir des solutions saturées uniquement en phosphate monocalcique, qui possèdent donc leurs points figuratifs à l'intérieur du solide de saturation de ce sel. Nous n'en communiquons pas les résultats. En effet, l'intérêt pratique de cette région II est moins grand que celui de la région I, car l'élimination d'une très grande quantité de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par refroidissement de la solution d'attaque (voir p. 2348) conduirait, par l'addition de NH_3 , à de faibles rendements en phosphate monocalcique précipité.

Par contre, nous nous sommes occupés, dans la région II, des surfaces à deux sels qui limitent le solide de saturation du phosphate monocalcique vers ceux du phosphate monoammonique $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et du phosphate double de calcium et d'ammonium $5\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CaHPO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^1$. Cette étude fera l'objet de publications ultérieures.

¹⁾ Helv. **33**, 884 (1950).

RÉSUMÉ.

1° Dans le système quinaire



le domaine de cristallisation du phosphate monocalcique a été étudié à la température de 25°. Nous communiquons la composition de 64 solutions dont le point figuratif est situé à l'intérieur du « solide de saturation » de ce sel.

2° Chacune de ces solutions saturées de phosphate monocalcique étant définie par 4 valeurs numériques, dont 3 sont des variables indépendantes, la représentation de ces solutions exige un diagramme à 4 dimensions.

3° Nous avons construit un diagramme qui permet d'établir la quatrième coordonnée d'une solution saturée de phosphate monocalcique lorsque ses 3 autres coordonnées sont fixées. Dans ce diagramme, toutes les valeurs sont rapportées à 100 équivalents-g de nitrates. Les deux axes horizontaux servent à définir la teneur relative en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, en NH_4NO_3 et en HNO_3 ; la quantité d'eau agissant comme solvant est portée sur l'axe vertical. Pour indiquer la quantité de phosphate monocalcique dissous, on a construit une série de surfaces d'égale solubilité de phosphate monocalcique (« isophosphates »).

4° Quelques exemples d'application de ce diagramme sont décrits.

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

291. Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen II.

Teil B. Störung des Elektronengases durch Heteroatome¹⁾

von Hans Kuhn.

(13. X. 51.)

In den vorangehenden Teilen²⁾³⁾ der vorliegenden Arbeit ist die Lichtabsorption symmetrischer Polymethinfarbstoffe behandelt worden. Es wurde modellmässig angenommen, dass sich die π -Elektronen entlang der Polymethinkette frei bewegen können (Behandlung als ungestörtes Elektronengas). Im folgenden werden Azaderivate von Polymethinen untersucht, welche aus den eigentlichen Polymethinen entstanden gedacht werden können durch Ersatz von CH-Gruppen der

¹⁾ Vorläufige Mitteilung: *H. Kuhn*, *Chim.* **4**, 203 (1950).

²⁾ *H. Kuhn*, *Helv.* **31**, 1441 (1948) (Teil I).

³⁾ *H. Kuhn*, *Helv.* **34**, 1308 (1951) (Teil IIA).