

platine. La réduction a été très lente et nous avons été obligés d'activer le catalyseur 4 fois en l'agitant en présence d'air. Après la réduction, nous avons filtré le catalyseur et distillé le dissolvant. Le résidu distillait entre 158–164° sous 0,08 mm de pression.

$C_{20}H_{38}O_4$ (VI)	Calculé C 70,11	H 11,19%	IE 327,2
	Trouvé „ 70,03	„ 11,27%	„ 316

Pour arriver à l'indice d'ester 316, il a fallu saponifier à chaud pendant 6 heures.

$$d_4^{15} = 0,9300 \quad d_4^{17.4} = 0,9277 \quad n_D^{17.5} = 1,4460$$

$$RM_D \text{ calculé pour } C_{20}H_{38}O_4 \text{ 97,86} \quad \text{trouvé 98,29}$$

Cet ester contenait encore 3% de produit non saponifiable. L'acide obtenu avec cet ester fondait, après une cristallisation dans le benzène, à 91–92,5° (Chuit l. c. indique 93,5–94°).

RÉSUMÉ.

On a décrit une méthode pour transformer l'ester érucique ou brassidique en méthyl-2-pentadécane-dioate d'éthyle.

Laboratoire de la Maison *Firmenich & Cie*
(*Successeurs de Chuit, Naef & Cie*).

75. Contribution à l'étude du système quinaire



IV. Les systèmes ternaires limites



par R. Flatt, G. Brunisholz et S. Chapuis-Gottreux.

(31 I 51)

Dans le diagramme prismatique du système quinaire $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-NO_3^--PO_4^{---}-H_2O$ ¹⁾, la face triangulaire supérieure représente le système quaternaire $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-NO_3^--H_2O$. Deux mémoires publiés précédemment concernent ce système (isotherme de 25°)²⁾.

La face opposée du prisme — le triangle de base — appartient au système quaternaire $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-PO_4^{---}-H_2O$.

Le diagramme de solubilité de ce système sera construit avec les coordonnées suivantes (fig. 1).

En présence de l'anion PO_4^{---} , les solutions ne peuvent contenir le cation Ca^{++} en quantité notable que si elles renferment en même temps le cation H^+ en forte proportion. Le phosphate primaire de calcium $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ («phosphate monocalcique», symbole Ca^I) est

¹⁾ Helv. **33**, 2045 (1950).

²⁾ R. Flatt & P. Fritz, Helv. **33**, 2045 (1950); **34**, 231 (1951).

décomposé partiellement par l'eau et donne un précipité de phosphate secondaire de calcium $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («phosphate bicalcique», symbole Ca^{II}) et une solution qui renferme de l'acide phosphorique libre:

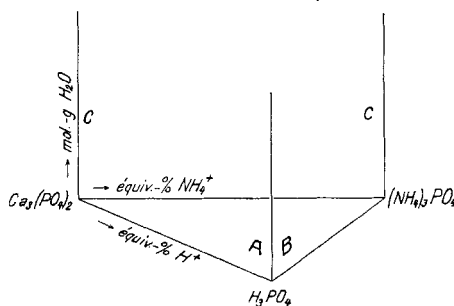
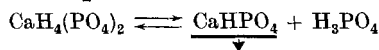


Fig. 1.

1er axe horizontal: équivalents-g H^+ pour 100 équivalents-g $\text{Ca}^{++} + \text{NH}_4^+ + \text{H}^+$

2ème axe horizontal: équivalents-g NH_4^+ pour 100 équivalents-g $\text{Ca}^{++} + \text{NH}_4^+ + \text{H}^+$

axe vertical: molécules-g H_2O pour 100 équivalents-g $\text{Ca}^{++} + \text{NH}_4^+ + \text{H}^+$

En introduisant dans l'eau, à 25° , du phosphate monocalcique en excès, on obtient une solution qui est saturée simultanément de Ca^{I} et Ca^{II} . Voici les coordonnées de son point figuratif (point A de la fig. 2):

éq.-% $\text{Ca}^{++} = 20,1$; éq.-% $\text{H}^+ = 79,9$; éq.-% $\text{NH}_4^+ = 0$; mol.-g $\text{H}_2\text{O} = 344$

D'autre part, les solutions aqueuses de phosphate monoammonique donnent par l'addition d'un peu de phosphate monocalcique cristallisé également un précipité de phosphate bicalcique. Au voisinage du point figuratif de la solution saturée de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (point B de la fig. 2), les solutions saturées simultanément de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et de Ca^{II} ne renferment que des traces de cations Ca^{++} .

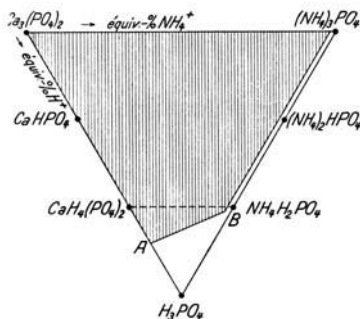


Fig. 2.

Nous avons limité nos recherches sur le système quaternaire¹⁾ aux régions du diagramme de solubilité dans lesquelles apparaissent comme phases solides des sels facilement solubles. Il résulte de ce

¹⁾ S. Chapuis-Gottreux, thèse Lausanne (1949).

qui précède que le domaine qui est situé au-dessus de la ligne AB de la fig. 2 (surface hachurée) et qui concerne les surfaces de saturation de phosphates de calcium peu solubles tels que CaHPO_4 et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sort du cadre de l'étude que nous nous sommes proposé de faire, à l'exception d'une bande étroite le long de l'arête $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ où se trouvent les surfaces de saturation des divers phosphates d'ammonium facilement solubles.

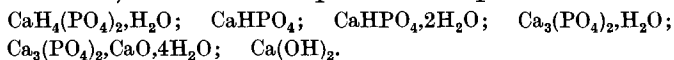
Les systèmes ternaires limites de ce système quaternaire sont les suivants:

- A) Système $\text{Ca}^{++}\text{--H}^+\text{--PO}_4\text{---H}_2\text{O}$ (face verticale A de la fig. 1),
 B) Système $\text{NH}_4^+\text{--H}^+\text{--PO}_4\text{---H}_2\text{O}$ (face verticale B de la fig. 1),
 C) Système $\text{Ca}^{++}\text{--NH}_4^+\text{--PO}_4\text{---H}_2\text{O}$ (face verticale C de la fig. 1).

Le présent mémoire concerne les systèmes A et B. Dans le système C apparaissent comme phases solides des sels de calcium très peu solubles. Pour les raisons évoquées ci-dessus, nous ne l'avons pas compris dans notre étude.

A) Système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{--H}^+\text{--PO}_4\text{---H}_2\text{O}$ à 25°.

*Bassett*¹⁾ a étudié de façon détaillée le système $\text{P}_2\text{O}_5\text{--CaO--H}_2\text{O}$ à 25°. Dans les divers corps de fond qu'il a obtenus en équilibre avec des solutions saturées, il a constaté la présence des phases solides suivantes:



Tous ces composés sont très peu solubles à l'exception du phosphate monocalcique. Le tableau I indique les valeurs que *Bassett* a trouvées pour la ligne de saturation de ce sel.

Tableau I.
Solutions saturées de phosphates de calcium d'après Bassett.

No.	100 g de solution saturée renferment			composition pour 100 équiv.-g d'électrolytes			phases solides du corps de fond
	g CaO	g P_2O_5	g H_2O	équ.-% Ca^{++}	équ.-% H^+	mol.-g H_2O	
a	3,09	36,11	60,80	7,22	92,78	175	Ca ^I
b	4,12	31,97	63,91	10,89	89,11	219	
c	4,91	28,34	66,75	14,62	85,38	267	
d	4,93	27,99	67,08	14,89	85,11	275	
e	5,49	25,45	69,06	18,24	81,76	316	Ca ^{II}
f	5,52	22,90	71,58	20,38	79,62	371	
g	4,50	17,55	77,95	21,67	78,33	545	

Par extrapolation de ces valeurs, on trouve pour la solution saturée simultanément de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ les coordonnées suivantes:

$$\text{équ.-% Ca}^{++} = 20,1; \quad \text{équ.-% H}^+ = 79,9; \quad \text{mol.-g H}_2\text{O} = 342$$

¹⁾ H. Bassett, Z. anorg. Ch. **59**, 1 (1908).

Dans un travail non publié exécuté par *J. Wilhelm*¹⁾, on a déterminé *directement* la composition de la solution saturée simultanément de $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$:

éq.-% $\text{Ca}^{++} = 20,09$; éq.-% $\text{H}^+ = 79,91$; mol.-g $\text{H}_2\text{O} = 344$

Ces valeurs concordent avec les coordonnées du point à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ établies par extrapolation des données de *Bassett*.

La solution la plus acide dont *Bassett* donne la composition contient 92,78 éq.-% H^+ ; nous avons exécuté des essais avec des solutions plus riches en acide phosphorique. Le tableau suivant indique nos résultats. L'essai de contrôle N° 8 se place bien sur la ligne de *Bassett*.

La figure 3 montre la ligne de saturation du phosphate monocalcique dans le système $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 25°.

Tableau II.
Solutions saturées de phosphate monocalcique à 25°²⁾.

No.	100 g de solution saturée renferment				composition pour 100 équiv.-g d'électrolytes			phases solides du corps de fond
	g Ca^{++}	g H^+	g PO_4^{---}	g H_2O	éq.-% Ca^{++}	éq.-% H^+	mol.-g H_2O	
1	0,03	2,94	92,40	4,63	0,06	99,94	8,8	} Ca^{I}
2	0,20	2,61	82,15	15,04	0,39	99,61	32,2	
3	0,18	2,58	81,13	16,11	0,40	99,60	35,1	
4	0,56	2,17	69,12	28,15	1,28	98,72	71,6	
5	1,40	1,70	55,48	41,42	4,00	96,00	131	
6	1,42	1,69	55,36	41,53	4,06	95,94	132	
7	2,32	1,43	48,48	47,77	7,56	92,44	173	
8	3,34	1,07	39,08	56,51	13,49	86,51	254	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
W	4,09	0,82	32,15	62,94	20,09	79,91	344	

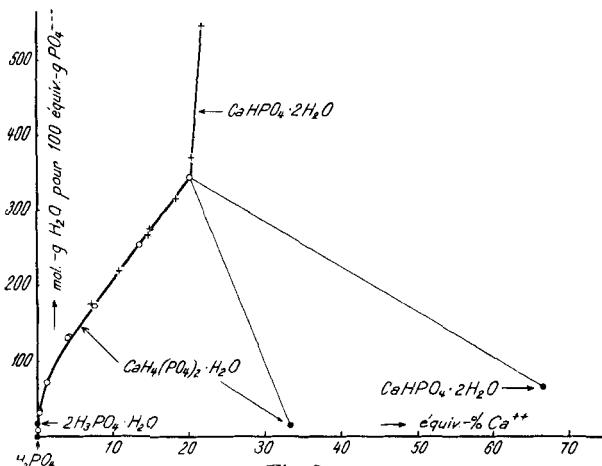


Fig. 3.

Système $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$. Solutions saturées de phosphate monocalcique à 25°.
+ Déterminations de *Bassett* o Nos déterminations

¹⁾ *J. Wilhelm*, Mulhouse (1935).

²⁾ *S. Chapuis-Gottreux*, thèse citée (1949).

Commentaires.

1° La ligne de saturation du Ca^{II} monte du point à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ avec une pente très raide. Au-dessus du point figuratif de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33,3 éq.-% Ca^{++}), elle atteint une cote d'eau de 350 000 mol.-g.

2° Partant du point à 2 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$, la ligne de saturation du Ca^{I} est d'abord presque droite, puis la pente s'accroît et, finalement, la courbe se dirige vers le point figuratif de H_3PO_4 avec une tangente presque verticale. Le diagramme montre que le phosphate monocalcique est pratiquement insoluble dans l'acide phosphorique de haute concentration.

L'étude du système $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}^1$ avait conduit à une courbe semblable pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ au voisinage du point figuratif de HNO_3 . Cette analogie entre ces deux systèmes ternaires dans ces régions fortement «acides» est très typique et mérite d'être relevée.

3° Dans le système binaire $\text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, deux phases solides peuvent apparaître à 25° comme corps de fond en équilibre avec des phases liquides: l'acide phosphorique anhydre H_3PO_4 et l'acide phosphorique semi-hydraté $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les domaines de cristallisation de ces deux substances solides sont séparés par une région appartenant à des solutions non saturées. On peut tirer de la littérature les renseignements suivants à ce sujet²⁾:

1^{er} domaine de solutions non saturées à 25°:

de 0% H_3PO_4 à 86,8% H_3PO_4 (point A)

2^{ème} domaine de solutions non saturées à 25°:

de 94,2% H_3PO_4 (point B) à 95,0% H_3PO_4 (point C)

En exprimant la solubilité en mol.-g H_2O nécessaires pour dissoudre 100 éq.-g H_3PO_4 , on obtient pour les 3 points les valeurs suivantes:

A: 27,5 mol.-g H_2O ; B: 11,0 mol.-g H_2O ; C: 9,5 mol.-g H_2O

Le fait que, dans le système ternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$, la ligne de saturation du Ca^{I} se trouve à très petite distance de l'axe vertical nous amène à la conclusion suivante.

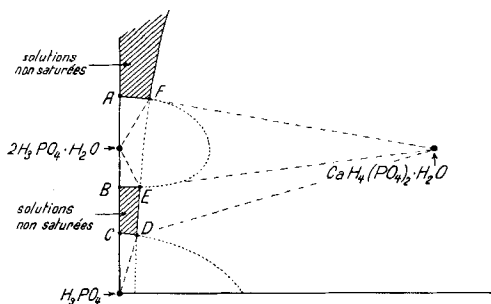


Fig. 4.

¹⁾ Helv. **33**, 2046 (1950).

²⁾ W. H. Ross & R. M. Jones, Am. Soc. **47**, 2167 (1925).

Cette ligne rencontre les domaines de cristallisation des 2 acides phosphoriques; il existe 3 points invariants de l'isotherme qui représentent, à 25°, des solutions en équilibre avec deux phases solides. La figure 4 montre *schématiquement* cette région (en réalité, les abscisses des points D, E et F, qui marquent les $\text{eq.}\%$ Ca^{++} , sont beaucoup plus petites). Le point D appartient à la solution saturée simultanément de H_3PO_4 anhydre et de Ca^{I} . Signalons le fait curieux qu'il existe deux solutions différentes (points E et F) qui, toutes deux, correspondent à des solutions saturées des mêmes phases solides, soit $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ et Ca^{I} .

La surface hachurée au-dessus de la ligne AF appartient au grand domaine des solutions non saturées; elle s'étend jusqu'à l'infini (où se trouve le point figuratif de l'eau pure). La région hachurée entre les points B, C, D et E correspond également à des solutions non saturées. C'est une propriété très particulière à ce système que de posséder ainsi une zone d'existence de solutions non saturées entourée entièrement de régions de cristallisation de phases solides et séparée du vaste domaine des solutions diluées.

B) Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 25°.

On trouve dans la littérature un assez grand nombre d'indications qui se rapportent à la solubilité des divers phosphates d'ammonium dans le système $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ (*Parker*¹⁾, *Jänecke*²⁾, *D'Ans & Schreiner*³⁾, *Paravano*⁴⁾). L'existence de 4 sels a été signalée:

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$	phosphate triammonique	(symbole NH_4^{III})
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	phosphate biammonique	(symbole NH_4^{II})
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	phosphate monoammonique	(symbole NH_4^{I})
$\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2 = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$	«sel de Paravano» (symbole NH_4^{IV})	

Etant donné qu'il y a une certaine divergence entre les valeurs de ces auteurs, nous avons jugé utile de reprendre l'étude de l'ensemble du diagramme. Nos valeurs se rapprochent de celles de *D'Ans & Schreiner*. Il s'agissait pour nous de déterminer d'abord quelques points dans les domaines de cristallisation des 3 sels NH_4^{I} , NH_4^{II} et NH_4^{III} afin de vérifier les indications de la littérature; puis nous nous sommes occupés du côté «acide» au sujet duquel les renseignements précis faisaient défaut. Lors de cette étude, nous avons obtenu un phosphate acide qui, jusqu'à présent, n'a pas été signalé. Nous lui attribuons la formule $3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$ (symbole $\text{NH}_4^{\text{III/IX}}$).

Les résultats de nos déterminations sont réunis au tableau III.

¹⁾ *E. G. Parker*, J. Phys. Chem. **18**, 653 (1914).

²⁾ *E. Jänecke*, Z. physikal. Ch. **127**, 7 (1927).

³⁾ *J. D'Ans & O. Schreiner*, Z. physikal. Ch. **75**, 95 (1914).

⁴⁾ *N. Paravano*, G. **38** II, 536 (1908).

Tableau III.

Solutions saturées du système $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à 25°¹⁾.

No.	100 g de solution saturée renferment				composition pour 100 équiv.-g d'électrolytes			phases solides du corps de fond
	g NH_4^+	g H^+	g PO_4^{3-}	g H_2O	éq.-% NH_4^+	éq.-% H^+	mol.-g H_2O	
9	4,57	2,60	89,80	3,03	8,96	91,04	5,3	} $\text{NH}_4^{(\text{I/V})} (?)$
10	4,57	2,49	86,77	6,87	9,31	90,69	14,0	
11	4,97	2,35	82,56	10,12	10,56	89,44	21,6	
12	5,08	2,34	82,38	10,20	10,83	89,17	21,8	
13	5,15	2,30	81,40	11,15	11,11	88,89	24,1	} $\text{NH}_4^{(\text{III/IX})}$
14	5,75	2,21	79,50	12,54	12,72	87,28	27,8	
15	5,64	2,12	76,41	15,83	12,95	87,05	36,5	} $\text{NH}_4^{(\text{III/IX})} + \text{NH}_4^{\text{I}}$
16	5,68	2,11	76,10	16,11	13,10	86,90	37	
17	4,91	1,68	61,53	31,88	14,01	85,99	91	
18	4,92	1,66	60,80	32,62	14,24	85,74	94	
19	4,74	1,29	48,80	45,17	17,08	82,92	163	
20	4,65	1,00	39,36	54,99	20,76	79,24	246	
21	4,52	0,76	31,70	63,02	25,07	74,93	349	
22	4,45	0,58	25,74	69,23	30,33	69,67	473	
23	4,51	0,53	24,29	70,67	32,60	67,40	512	
24	5,00	0,52	25,08	69,40	34,97	65,03	487	
25	5,92	0,56	27,88	66,64	37,30	62,70	421	
26	7,23	0,59	31,13	61,05	40,70	59,30	345	
27	10,86	0,68	40,29	48,17	47,38	50,62	210	
28	13,21	0,74	46,40	39,65	49,80	50,20	150	
29	11,81	0,47	35,37	52,35	58,63	41,37	262	} $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$
30	11,25	0,33	30,00	58,42	65,57	34,43	340	
31	11,51	0,30	29,64	58,55	68,23	31,77	348	} $\text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{III}}$
32	11,37	0,30	29,40	58,93	68,01	32,99	353	
33	10,72	0,27	27,34	61,67	68,95	31,05	396	} NH_4^{III}
34	9,10	0,22	22,91	67,77	69,81	30,19	521	
35	5,31	0,0	9,32	85,37	100,0	0,0	1610	

Pour les solutions saturées de 2 sels, *D'Ans & Schreiner* indiquent les coordonnées suivantes:

Solution saturée de $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$: 49,4 éq.-% NH_4^+ ; 50,6 éq.-% H^+ ; 155 mol.-g H_2O

Solution saturée de $\text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{III}}$: 68,2 éq.-% NH_4^+ ; 31,8 éq.-% H^+ ; 340 mol.-g H_2O en bonne concordance avec nos essais N° 28 et 31.

L'essai 35 a été exécuté par *Ph. Rod*²⁾.

Le sel acide $\text{NH}_4^{(\text{III/IX})}$ apparaît sous forme de gros cristaux qui, exposés à l'air humide, se décomposent rapidement en formant des cristaux de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Cette transformation est facile à observer au microscope. Il n'est pas possible de séparer le sel cristallisé de la solution-mère adhérente. C'est pourquoi nous avons établi sa formule à l'aide de la méthode des restes.

¹⁾ *S. Chapuis-Gottreux*, thèse citée (1949).

²⁾ *Ph. Rod*, Lausanne (1949).

2° La courbe de saturation du phosphate biammonique présente un maximum à 66,7 éq.-% NH_4^+ et descend du côté acide en ligne droite jusqu'au point à 2 sels $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$ (49,8 éq.-% NH_4^+).

3° La courbe de saturation du phosphate monoammonique présente un maximum très accentué à l'abscisse 33,3 éq.-% NH_4^+ . Des deux côtés du maximum, la pente est raide et la ligne est presque une droite. Dans les solutions fortement acides, l'inclinaison augmente encore. S'il n'apparaissait pas une nouvelle phase solide (sel $\text{NH}_4^{(\text{III/IX})}$), la ligne de saturation du NH_4^{I} atteindrait l'axe des abscisses à environ 12,5 éq.-% NH_4^+ .

On voit donc que le phosphate monoammonique est assez soluble dans l'acide phosphorique anhydre. Par contre, nous avons trouvé que le phosphate monocalcique est pratiquement insoluble dans H_3PO_4 (voir p. 687). Cette différence entre Ca^{I} et NH_4^{I} est très caractéristique. Elle trouve un parallèle dans les systèmes anhydres analogues de l'anion NO_3^{-1} : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est insoluble dans HNO_3 anhydre, NH_4NO_3 s'y dissout facilement.

4° Les lignes de saturation des sels acides $\text{NH}_4^{(\text{III/IX})}$ et $\text{NH}_4^{(\text{I/V})}$ sont très courtes. L'axe des abscisses est atteint à env. 8,8 éq.-% NH_4^+ . Le point à 2 sels $\text{NH}_4^{(\text{III/IX})} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ représente une solution à saturation incongruente.

5° Entre les domaines de cristallisation des phosphates d'ammonium et de l'acide phosphorique anhydre H_3PO_4 , il existe une région de solutions non saturées qui descend jusqu'à la cote d'eau zéro.

RÉSUMÉ.

1° Nous avons établi, dans le système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$, l'isotherme de saturation du phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour 25°.

2° Lors de l'étude du système ternaire $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$, nous avons rencontré comme phases solides stables à 25°, outre les 4 sels connus ($\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$, un phosphate acide d'ammonium dont l'existence n'a pas encore été signalée et auquel nous attribuons la formule $(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$.

3° Nous donnons l'isotherme de saturation du système $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ pour la température de 25°.

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

¹⁾ Helv. **34**, 243 (1951).