

$\text{HCl} : \text{HCOOH} = 1:9$ , 2:8 und 3:7. Das Äquivalentgewicht betrug 63,4 (ber. 63,02), die spezifische Aktivität  $3,41 \cdot 10^6$  c/min. mg.

Tierversuche. Die Injektionen erfolgten subcutan in den oberen Teil der hinteren Extremität. Tötung mit Leuchtgas. Die Organe haben wir zerkleinert und daraus durch Behandlung mit Salzsäure die Oxalsäure herausgelöst. Analog behandelten wir auch den Harn. Nach Zugabe von Trägeroxalat zu den filtrierten Auszügen fällten wir mit  $\text{CaCl}_2$  das Calciumoxalat. Seine Aktivität bestimmten wir nach Überführung in Bariumcarbonat<sup>1)</sup> nach den Angaben von *H. Schmid & K. Schmid*<sup>2)</sup>.

Wir sind Herrn Prof. Dr. *H. Schmid* und Herrn cand. phil. *K. Schmid*, Universität Zürich, für ihre wertvolle Beratung sehr zu Dank verpflichtet.

#### SUMMARY.

Retention and excretion of small amounts of oxalic acid with radioactive  $^{14}\text{C}$  in rats have been investigated. It has been found that on an average 28.7 % of the oxalic acid was excreted in the urine, while 25.2 % was retained in the kidney. The liver showed only small activities. These results are of clinical interest with regard to the participation of oxalic acid in the formation of stones in the bladder and the kidney.

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

### 243. Contribution à l'étude du système quinaire



### VIII. La polytherme de la saturation simultanée en phosphate monocalcique, phosphate monoammonique et phosphate double de calcium et d'ammonium (sel double D<sup>1</sup>)

par **R. Flatt, G. Brunisholz et E. Lauber.**

(13 X 53)

Dans une publication antérieure<sup>3)</sup>, nous avons montré qu'il existe un phosphate double de calcium et d'ammonium de la formule



Ce sel, qui cristallise en aiguilles ou en plaques, peut apparaître comme phase solide dans des solutions aqueuses contenant de l'acide phosphorique libre, du phosphate monocalcique et du phosphate monoammonique. La surface de saturation de ce sel double a été établie, à 25°, dans le diagramme de solubilité du système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> *D. D. van Slyke, J. Plazin & J. R. Weisiger*, J. Biol. Chem. **191**, 299 (1951).

<sup>2)</sup> *H. Schmid & K. Schmid*, Helv. **36**, 489 (1953).

<sup>3)</sup> *R. Flatt, G. Brunisholz & S. Chapuis-Gottreux*, Helv. **34**, 844 (1951).

Il existe, dans ce système à 25°, un point à 3 sels représentant une solution simultanément saturée en

phosphate monocalcique  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (symbole  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ),  
phosphate monoammonique  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (symbole  $\text{NH}_4^{\text{I}}$ ),  
sel double  $\text{Ca}_9(\text{NH}_4)_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (symbole  $\text{D}^{\text{I}}$ ).

Les coordonnées de cette solution sont les suivantes:

5,6 équiv.-% $\text{Ca}^{++}$	100,0 équiv.-% $\text{PO}_4^{---}$
13,9 équiv.-% $\text{NH}_4^+$	138 mol.-g $\text{H}_2\text{O}$
80,5 équiv.-% $\text{H}^+$	

Le présent travail concerne les solutions simultanément saturées en  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ,  $\text{NH}_4^{\text{I}}$  et  $\text{D}^{\text{I}}$  dans le système quinaire



Dans le diagramme de solubilité pour 25°, toutes les solutions saturées de ces trois sels ont leur point figuratif sur une *ligne* («ligne à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$ »). Celle-ci part du point à 3 sels indiqué ci-dessus, situé dans le système limite quaternaire  $\text{Ca}^{++}—\text{NH}_4^+—\text{H}^+—\text{PO}_4^{---}—\text{H}_2\text{O}$ , et monte dans le diagramme prismatique du système quinaire<sup>1</sup>) jusqu'au «point à 4 sels» qui représente une solution simultanément saturée en  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ,  $\text{NH}_4^{\text{I}}$ ,  $\text{D}^{\text{I}}$  et  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (symbole  $\text{NH}_4^0$ ). Les coordonnées de ce dernier point sont<sup>2)</sup>:

21,6 équiv.-% $\text{Ca}^{++}$	73,8 équiv.-% $\text{NO}_3^-$	Point à 4 sels $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$ à 25°
56,5 équiv.-% $\text{NH}_4^+$	26,2 équiv.-% $\text{PO}_4^{---}$	
21,9 équiv.-% $\text{H}^+$	143,2 mol.-g $\text{H}_2\text{O}$	

Nous avons établi cette ligne à 3 sels d'abord pour la température de 25°, puis pour 0° et pour 50°.

## Partie expérimentale.

### A. Essais à 25°.

Au début de notre étude, nous ne connaissions, à 25°, qu'un seul point de la ligne à 3 sels que nous nous proposions d'établir: le point à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$  du système limite  $\text{Ca}^{++}—\text{NH}_4^+—\text{H}^+—\text{PO}_4^{---}—\text{H}_2\text{O}$  («point A»). Nous n'avions aucune indication au sujet de la direction que prend la ligne à 3 sels à partir de ce point. C'est pourquoi nous avons adopté le mode opératoire suivant.

Nous avons préparé la solution A en mélangeant les 4 constituants phosphate monocalcique, phosphate monoammonique, acide phosphorique et eau dans les proportions établies par le calcul à partir des coordonnées connues du point A. Puis nous avons ajouté à des prises de cette solution de faibles proportions de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (2–6% de la quantité d'électrolyte contenue dans la prise). Nous avons agité ces mélanges au thermostat de 25°. Après dissolution du nitrate d'ammonium, nous avons examiné au microscope le corps de fond formé. Dans la plupart de nos essais, celui-ci ne contenait qu'un seul sel (phosphate monoammonique). Nous avons alors ajouté à la prise quelques grammes des trois sels dont nous voulions obtenir la saturation, soit le phosphate monocalcique, le phosphate monoammonique et le sel double  $\text{D}^{\text{I}}$ .

<sup>1</sup> Helv. 33, 2045 (1950).

<sup>2</sup> Helv. 35, 336 (1952).

Après un ou deux jours d'agitation au thermostat, nous avons de nouveau examiné le corps de fond au microscope. Lorsque nous avons constaté la présence des 3 sels en proportions notables, nous avons scellé le tube de charge, nous l'avons fixé au tambour d'agitation du thermostat<sup>1)</sup> et nous avons laissé tourner cette charge au thermostat de 25° jusqu'à établissement de l'équilibre de saturation.

Dans les cas où l'un des sels manquait dans le corps de fond, nous avons rajouté à la prise quelques grammes de ce sel. Après 1–2 jours d'agitation au thermostat, l'examen a été refait. Cette opération a été répétée jusqu'à ce qu'on ait pu reconnaître avec certitude la présence des trois phases solides désirées.

[Il peut arriver que la quantité de sels cristallisés dans le tube de charge devienne tellement grande que le liquide et les sels solides ne se mélangent plus intimement pendant l'agitation au thermostat. Dans ce cas, on filtre rapidement sur verre fritté, on remet le filtrat dans le tube de charge et on ajoute quelques grammes de chacun des trois sels.]

Pour obtenir l'état de saturation stable, nous avons laissé les charges au thermostat pendant au moins trois semaines.

Le tube de charge est ensuite placé en position verticale dans une cage se trouvant dans le thermostat. Après décantation, on ouvre le tube et on prélève, à l'aide d'une pipette à peser, une prise de la solution limpide qu'on soumet à l'analyse: dosage de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{PO}_4^{---}$ .

Le corps de fond est examiné au microscope et, éventuellement, analysé à l'état humide. La composition du corps de fond pur (exempt de solution-mère adhérente) peut s'établir à l'aide de la méthode des restes.

Par cette technique nous avons trouvé la composition de quelques solutions appartenant à notre ligne à 3 sels et situées, dans le diagramme, au voisinage du point de départ A.

Pour obtenir d'autres points sur la ligne à 3 sels, plus éloignés de A, nous avons d'abord fait une extrapolation en ligne droite. Nous avons choisi sur cette droite quelques points dont les coordonnées ne correspondaient qu'approximativement à celles de points de la ligne à 3 sels. Nous avons alors préparé des mélanges de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique, d'acide phosphorique, de nitrate d'ammonium et d'eau qui correspondaient à ces points, puis nous y avons ajouté quelques grammes de chacun des trois sels dont il fallait obtenir la saturation. Après un court séjour au thermostat, nous avons examiné au microscope le corps de fond, puis nous avons opéré comme indiqué plus haut.

Ce procédé nous a permis de suivre la ligne à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$  sur toute son étendue jusqu'à l'apparition d'une quatrième phase solide dans le corps de fond. Ce sel était le nitrate d'ammonium.

### B. *Essais à 0°.*

Les essais à 0° ont été effectués à l'aide d'un cryostat maintenu, au moyen d'une machine frigorifique, à la température de  $0^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ .

Nous avons d'abord établi le point à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$  dans le système limite quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ . Pour obtenir la ligne à 3 sels dans le diagramme du système quinaire, nous avons opéré selon le même principe qu'à 25°.

### C. *Essais à 50°.*

Nous avons déterminé la position du point à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$  dans le système limite  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ . Puis nous avons préparé 3 solutions dont les points figuratifs se trouvaient sur la ligne à 3 sels du système quinaire, mais nous n'avons pas atteint, à 50°, le point à 4 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{o}}$ .

<sup>1)</sup> Chimia 6, 62 (1952).

*Résultats.*

Les résultats de nos déterminations sont réunis dans les tableaux I, II et III.

**Tableau I.**

Composition des solutions saturées de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique et de sel double D<sup>I</sup> à 25°.

Nº	éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	éq.-% H <sup>+</sup>	éq.-% NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	éq.-% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mol.-g H <sub>2</sub> O	Phases solides
1	5,64	13,83	80,53	—	100	137,8	
2	6,37	14,88	78,75	2,22	97,78	140,8	
3	7,45	16,76	75,79	6,09	93,91	148,4	
4	8,60	18,47	72,93	9,60	90,40	150,6	
5	9,98	21,12	68,90	14,57	85,43	158,6	
6	11,18	23,35	65,47	19,35	80,65	162,5	
7	14,86	31,60	53,54	34,39	65,61	175,4	
8	16,80	36,18	47,02	42,96	57,04	176,3	
9	17,56	38,81	43,63	46,90	53,10	173,8	
10	19,82	45,58	34,60	57,92	42,08	169,6	
11	20,59	50,39	29,02	64,00	36,00	158,8	
12	21,15	54,06	24,79	70,57	29,43	147,5	
13	21,55	56,54	21,91	73,78	26,22	143,3	Ca <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> + D <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>0</sup>

**Tableau II.**

Composition des solutions saturées de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique et de sel double D<sup>I</sup> à 0°.

Nº	éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	éq.-% H <sup>+</sup>	éq.-% NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	éq.-% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mol.-g H <sub>2</sub> O	Phases solides
14	8,45	10,93	80,62	—	100	196,5	
15	15,18	16,53	68,29	14,73	85,27	239,1	
16	22,56	24,10	53,34	33,46	66,54	264,6	
17	29,90	35,01	35,09	56,35	43,65	265,2	
18	32,94	42,09	24,97	69,14	30,86	244,2	
19	34,33	48,05	17,62	78,30	21,70	223,8	Ca <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> + D <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>0</sup>

**Tableau III.**

Composition des solutions saturées de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique et de sel double D<sup>I</sup> à 50°.

Nº	éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	éq.-% H <sup>+</sup>	éq.-% NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	éq.-% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mol.-g H <sub>2</sub> O	Phases solides
20	4,08	16,15	79,77	—	100	92,6	
21	7,20	25,08	67,72	16,19	83,81	97,6	
22	9,54	37,14	53,32	34,93	65,07	105,1	
23	12,79	53,45	33,76	59,05	40,95	96,9	Ca <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> + D <sup>I</sup>

Dans la fig. 1, nous avons tracé, en ligne continue, l'isotherme de 25° (valeurs numériques du tableau I). La composition d'une solution saturée, à 25°, de  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$  est définie lorsqu'une seule valeur se rapportant à la composition saline est fixée. Nous avons choisi comme variable indépendante la teneur en  $\text{NO}_3^-$  (donc les équiv.-%  $\text{NO}_3^-$ ). En fonction de cette variable  $z$  (coordonnée verticale), on trouve dans les fig. 1a, 1b et 1c en abscisse respectivement la teneur relative en  $\text{H}^+$  (x),  $\text{NH}_4^+$  (y) et  $\text{H}_2\text{O}$  (n).

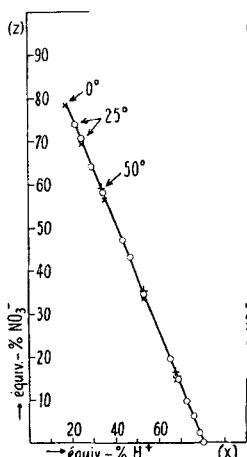


Fig. 1a.

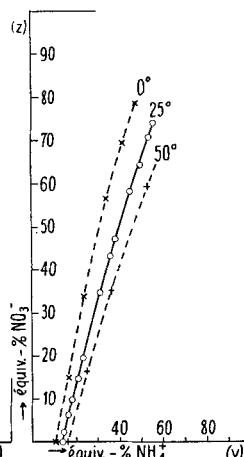


Fig. 1b.

Solutions saturées de  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{sel double D}^{\text{I}}$ .

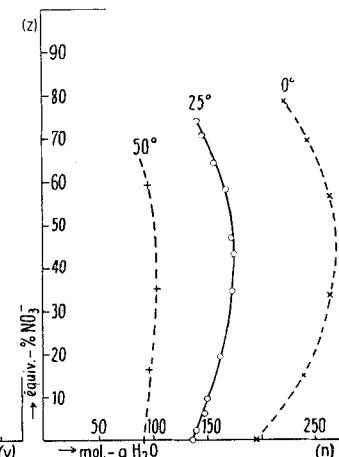


Fig. 1c.

Les teneurs relatives en  $\text{Ca}^{++}$  et en  $\text{PO}_4^{---}$  s'obtiennent par les relations :

$$\begin{aligned} \text{équiv.-% Ca}^{++} &= 100 - x - y \\ \text{équiv.-% PO}_4^{---} &= 100 - z \end{aligned}$$

Dans les figures 1b et 1c nous avons encore dessiné, en lignes pointillées, les courbes correspondant aux températures de 0° et de 50° (valeurs des tableaux II et III).

La ligne de la figure 1a, pour 25°, est sensiblement une droite qui est représentée par l'équation suivante :

$$\text{équiv.-% } \text{NO}_3^- = z = 101,5 - 1,259 \cdot x$$

Remarquons que les valeurs indiquant la teneur en  $\text{H}^+$  pour les températures de 0° et de 50° se trouvent pratiquement sur cette même droite. Nous en concluons que l'équation ci-dessus est valable, avec une précision suffisante, pour toute température comprise entre 0° et 50°.

Les courbes de la figure 1c montrent que la cote d'eau passe par un maximum; il se trouve sensiblement à l'ordonnée de 45 équiv.-%  $\text{NO}_3^-$ .

*Polytherme de la saturation en  $\text{Ca}^I + \text{NH}_4^I + \text{D}^I$ .*

Les valeurs des tableaux I, II et III nous ont permis de construire la polytherme de la saturation en  $\text{Ca}^I + \text{NH}_4^I + \text{D}^I$  dans le système  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  pour l'intervalle de température de  $0^\circ$  à  $50^\circ$ .

Une solution appartenant à ce système quinaire est définie par 5 valeurs, soit les coordonnées :

$$\begin{aligned} x &= \text{équiv.-\% H}^+ & \left. \begin{aligned} y &= \text{équiv.-\% NH}_4^+ \\ z &= \text{équiv.-\% NO}_3^- \end{aligned} \right\} & (\text{équiv.-\% Ca}^{++} = 100 - x - y) & n = \text{mol.-g H}_2\text{O} \\ & & & (\text{équiv.-\% PO}_4^{---} = 100 - z) & t = \text{température} \end{aligned}$$

Si le système est composé de deux phases seulement (solution non saturée + vapeur), la variance est 5. Toutes les 5 coordonnées sont alors des variables indépendantes qui peuvent être choisies librement (dans certaines limites). La représentation du système exigerait, dans ce cas, un diagramme à 5 dimensions.

Au cas où il y a présence d'une phase solide, à côté des phases liquide et gazeuse, la variance n'est que 4. Parmi les 5 variables, 4 seront indépendantes et une (n'importe laquelle!) sera dépendante.

L'état du système quinaire constitué de 2 phases solides + 1 phase liquide + 1 phase gazeuse est caractérisé par la variance 3, soit 3 variables indépendantes + 2 variables dépendantes.

Dans le cas qui nous occupe, nous avons coexistence de 3 phases solides + 1 phase liquide + 1 phase gazeuse. Conformément à la règle des phases, la variance est 2. Parmi les 5 coordonnées du diagramme, 2 seront des variables indépendantes, 3 des variables dépendantes.

Dans notre système quinaire, les solutions saturées des trois sels  $\text{Ca}^I$ ,  $\text{NH}_4^I$  et  $\text{D}^I$  peuvent par conséquent être représentés par trois diagrammes tridimensionnels («diagrammes partiels»). Dans chaque diagramme, deux axes de coordonnées sont attribués aux deux variables indépendantes (qu'on peut librement choisir parmi les 5 valeurs à représenter), le troisième à une des coordonnées dépendantes.

Pour la construction de la polytherme, nous avons choisi, pour tous les trois diagrammes, les valeurs de

$$x = \text{équiv.-\% H}^+ \quad \text{et} \quad y = \text{équiv.-\% NH}_4^+$$

comme variables indépendantes. Les 3 diagrammes ont par conséquent la même base, soit le triangle indiquant la teneur relative des 3 cations  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{H}^+$  pour une somme de 100 équivalents-gramme de cations (fig. 2).

Le diagramme A (fig. 3) sert à l'établissement de la teneur en  $\text{NO}_3^-$  nécessaire à l'obtention d'une solution saturée simultanément en  $\text{Ca}^I$ ,  $\text{NH}_4^I$  et  $\text{D}^I$ . Le diagramme B indique la quantité d'eau exigée pour cette saturation et le diagramme C permet de trouver l'unique température à laquelle cette triple saturation est possible pour des valeurs déterminées de  $x$  et  $y$ .

Un diagramme tridimensionnel peut toujours être représenté sous forme d'un diagramme plan, dans lequel sont tracées des lignes de niveau. On obtient ces dernières en faisant des coupes horizontales à travers le diagramme et en projetant les lignes d'intersection sur le plan horizontal servant de base pour le diagramme.

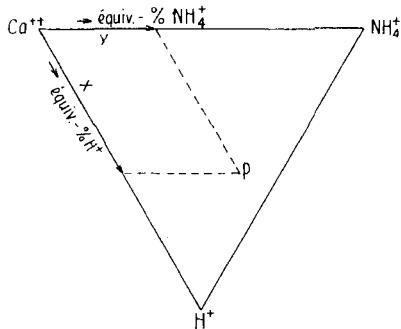


Fig. 2.

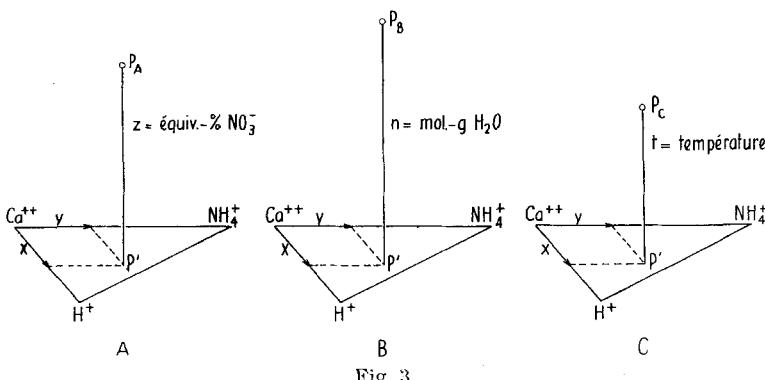


Fig. 3.

Nous avons fait les coupes suivantes:

- Dans le diagramme A: aux niveaux de 0, 10, 20, ..., 70 équiv.-%  $\text{NO}_3^-$ . (Les lignes d'intersection sont appelées «isonitrates».)
- Dans le diagramme B: aux niveaux de 100, 125, 150, 175, 200, 225 et 250 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$ . (Les lignes d'intersection sont les «isohydres».)
- Dans le diagramme C: aux niveaux de  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  et  $50^\circ$ . (Les lignes d'intersection sont les «isothermes».)

Dans la figure 4, les projections des 3 diagrammes partiels sont réunis en un seul diagramme. On reconnaît donc dans cette figure:

- Les isonitrates de 0 à 70 équiv.-%  $\text{NO}_3^-$  (lignes presque horizontales en trait pointillé);

- les isohydres de 100 à 250 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$  (lignes presque verticales en trait continu);

- les isothermes de  $0^\circ$  à  $50^\circ$  (lignes presque verticales en trait-point).

A l'aide de ce diagramme, on peut établir, dans le système quinaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ , toutes les coordonnées de n'importe quelle solution saturée simultanément de  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$  si deux coordonnées sont données. Les exemples suivants montrent la manière de se servir de ce diagramme.

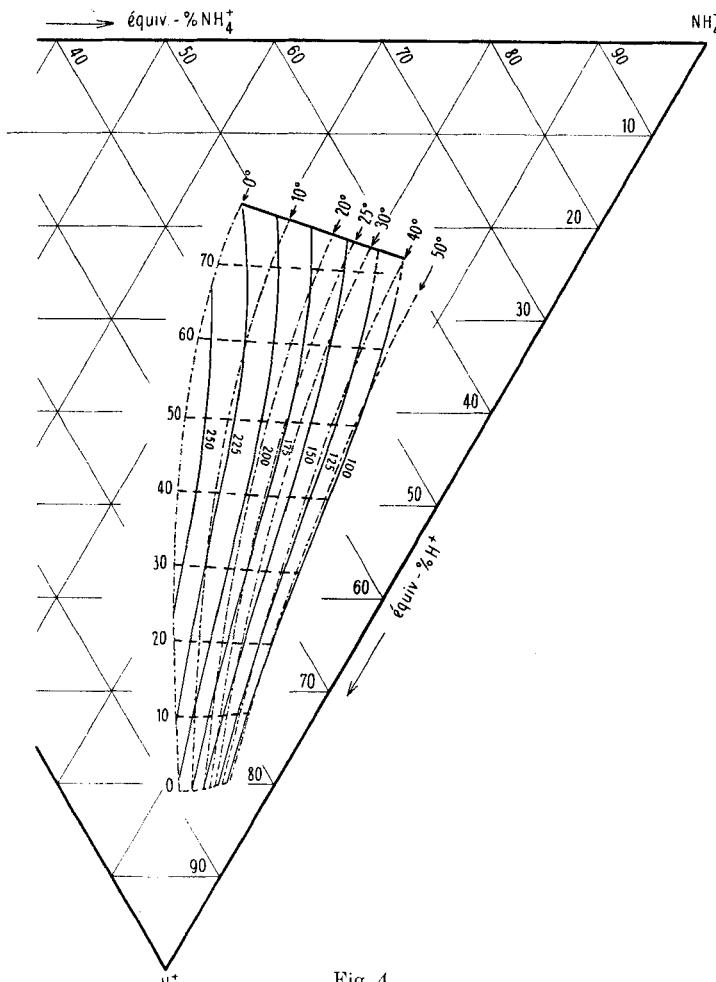


Fig. 4.

Système quinaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ .  
Polytherme de saturation  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{sel double D}^{\text{I}}$ .

1er exemple. Une solution saturée de  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$  contient

$$\left. \begin{array}{l} 42,0 \text{ equiv.-% H}^+ \\ 41,0 \text{ equiv.-% NH}_4^+ \end{array} \right\} \text{ (donc 17 equiv.-% Ca}^{++}\text{)}$$

On marque dans le diagramme triangulaire (fig. 4), le point P ayant les coordonnées  $x = 42$  et  $y = 41$ , puis on établit par interpolation entre les isonitratés la valeur de  $z$ . On trouve :

$$z = 49 \text{ equiv.-% NO}_3^- \text{ (donc 51 equiv.-% PO}_4^{--}\text{)}$$

Le point P est situé entre les isohydrates de 150 et 175. L'interpolation exacte montre que cette solution doit contenir pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous

$$n = 163 \text{ mol.-g H}_2\text{O}$$

Finalement on trouve par interpolation entre les isothermes que l'état de saturation est atteint à la température de

$$t = 30^\circ$$

2e exemple. Quelle est la composition d'une solution saturée à  $17^\circ$  de  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$ , si la teneur relative en calcium est 20 équiv.-%  $\text{Ca}^{++}$ ?

Toutes les solutions contenant 20 équiv.-%  $\text{Ca}^{++}$  ont leur point figuratif sur une droite parallèle au côté  $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+$  du triangle de base et passant par le point

80 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$  et 0 équiv.-%  $\text{H}^+$  sur le côté  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+$  du triangle et par le point

80 équiv.-%  $\text{H}^+$  et 0 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$  sur le côté  $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+$  du triangle.

Le point figuratif P de la solution cherchée est le point d'intersection de cette droite avec l'isotherme de  $17^\circ$  qu'on construira par interpolation entre les isothermes de  $10^\circ$  et de  $20^\circ$  du diagramme.

La position de ce point P étant ainsi établie, on trouve facilement toutes les coordonnées de la solution. L'intersection donne :

$$\begin{aligned} x &= 45 \text{ équiv.-\% H}^+ \\ y &= 35 \text{ équiv.-\% NH}_4^+ \\ z &= 45 \text{ équiv.-\% NO}_3^- \\ &\quad (\text{donc } 55 \text{ équiv.-\% PO}_4^{4-}) \\ n &= 205 \text{ mol.-g H}_2\text{O} \end{aligned}$$

3e exemple. Etablir la composition et la température d'une solution saturée de  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$  qui renferme, pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous :

64 équiv.-%  $\text{NO}_3^- (= z)$  (donc 36 équiv.-%  $\text{PO}_4^{4-}$ ) et 140 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$

Pour situer cette solution dans le diagramme, on construit par interpolation l'isodate 64 et l'isohydrate 140. Leur point d'intersection est le point figuratif de la solution en question.

A l'aide du diagramme, on trouve les autres coordonnées de cette solution :

$$\begin{aligned} x &= 30 \text{ équiv.-\% H}^+ \\ y &= 52 \text{ équiv.-\% NH}_4^+ \\ t &= 32^\circ \end{aligned} \quad \left. \right\} \text{ (donc } 18 \text{ équiv.-\% Ca}^{++})$$

#### RÉSUMÉ.

1<sup>o</sup> Dans le système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{4-} - \text{H}_2\text{O}$ , nous avons établi, pour les températures de  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  et  $50^\circ$ , la composition de solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique, de phosphate monoammonique et de sel double  $\text{Ca}_9(\text{NH}_4)_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18}$ ,  $10\text{H}_2\text{O}$ .

2<sup>o</sup> Nous avons construit, pour la ligne à 3 sels de  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  et  $50^\circ$ , les diagrammes indiquant, en fonction de la teneur relative en  $\text{NO}_3^-$ ,

la teneur relative en  $\text{H}^+$ ,  
la teneur relative en  $\text{NH}_4^+$ ,  
la teneur relative en  $\text{H}_2\text{O}$ .

3<sup>o</sup> Nous exposons une méthode de représentation graphique de la polytherme d'un système quinaire pour le cas de la coexistence de 3 phases solides, d'une phase liquide et d'une phase gazeuse.

4<sup>o</sup> La polytherme de saturation en phosphate monocalcique, phosphate monoammonique et sel double  $\text{Ca}_9(\text{NH}_4)_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18}$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  est communiquée sous forme d'un diagramme indiquant, en fonction de la teneur relative d'équiv.-g  $\text{H}^+$  et d'équiv.-g  $\text{NH}_4^+$ , la teneur relative en  $\text{NO}_3^-$  et en  $\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que la température.

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

#### 244. Contribution à l'étude du système quinaire



#### IX. Les solutions simultanément saturées à 25<sup>o</sup> de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique

par R. Flatt, G. Brunisholz et E. Lauber.

(13 X 53)

Nous avons montré, dans le mémoire précédent<sup>1)</sup>, que la *polytherme* de la saturation en trois phases solides est représentée par 3 diagrammes tridimensionnels et qu'on peut réunir ces derniers en un seul diagramme plan en projetant les lignes de niveau (isonitrates, isohydres et isothermes) sur le triangle de base attribué aux coordonnées x (= équiv.- %  $\text{H}^+$ ) et y (= équiv.- %  $\text{NH}_4^+$ ).

L'*isotherme* d'un système quinaire est un diagramme à 4 dimensions<sup>2)</sup>. Lorsqu'il y a saturation, à température donnée, en deux phases solides, donc coexistence de 4 phases (2 solides + 1 liquide + 1 vapeur), le système est divariant. Par conséquent 2 des 4 coordonnées d'une telle solution sont indépendantes et 2 sont dépendantes. Pour représenter les solutions saturées de deux phases solides, on peut donc remplacer le diagramme tétradiimensionnel par deux diagrammes tridimensionnels. Par projection des lignes de niveau de chaque diagramme tridimensionnel sur la base, on obtient deux diagrammes plans avec des lignes de même cote. Finalement, il est possible de réunir les deux projections en une seule figure. Dans chaque surface de saturation de ce diagramme plan, il y a deux groupes de lignes de niveau formant un réseau. Comme nous le montrons plus loin, ce réseau sert à la détermination par interpolation des deux coordonnées dépendantes.

Dans le diagramme prismatique<sup>3)</sup> du système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ , établi pour une température donnée,

<sup>1)</sup> *Helv.* **36**, 1971 (1953).

<sup>2)</sup> *Helv.* **33**, 2029 (1950).

<sup>3)</sup> *Helv.* **33**, 2045 (1950).