

2. Nous avons établi un diagramme de solubilité pour les surfaces de contact du solide de saturation du phosphate monocalcique avec les solides de saturation des divers nitrates mentionnés sous 1., la composition des solutions étant exprimée en équiv.-g pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous (« diagramme général »).

3. Pour certaines applications, il est avantageux d'exprimer la composition des solutions saturées en équiv.-g pour 100 équiv.-g de nitrates dissous. Nous avons construit pour les solutions saturées de phosphates monocalcique et d'un nitrate un diagramme dans lequel les équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, H_2O dissous et les mol.-g H_2O sont indiqués en fonction des équiv.-% HNO_3 et des équiv.-% NH_4NO_3 (« diagramme spécial I »).

4. Nous indiquons, à l'aide d'un exemple, la manière d'utiliser les diagrammes pour établir les données numériques de procédés de préparation.

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

37. Contribution à l'étude du système quinaire



XI. Méthode d'interpolation pour établir,

dans le diagramme à 4 dimensions, les coordonnées de solutions saturées de deux phases solides

par R. Flatt.

(14 XII 53)

Dans notre dernier mémoire consacré au système $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾, nous avons indiqué que l'établissement d'un diagramme de solubilité se rapportant à un système quinaire exige un choix judicieux des charges afin d'éviter des essais de saturation dont le résultat n'offre pas d'intérêt pour la recherche en cours. Etant donné que chaque solution d'un tel système est définie par un nombre assez élevé de variables qu'il s'agit de déterminer (4 variables), il est difficile de prévoir la composition des mélanges de matières premières qui, abandonnés au thermostat, donnent, d'une manière certaine, des quantités convenables des diverses phases solides désirées et une solution dont le point figuratif se trouve dans la région du diagramme qu'on se propose d'explorer.

¹⁾ *Helv.* **37**, 282 (1954).

Pour l'étude des surfaces de saturation représentant des solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et d'un nitrate simple ou double des ions Ca^{++} et NH_4^+ , nous nous sommes servis d'un procédé d'interpolation susceptible de fournir les coordonnées de solutions saturées de deux sels, avec une précision suffisante pour pouvoir calculer la composition correcte des charges.

Cette méthode d'interpolation peut s'appliquer à d'autres cas. Elle présente donc un intérêt qui dépasse le cadre de nos recherches sur le système quinaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$.

A titre d'exemple, nous montrons ci-dessous comment nous avons trouvé, par interpolation, des points figuratifs représentant des solutions simultanément saturées, à 25° , de phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ (symbole « Ca^I ») et de sel double $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ (symbole « $\text{D}^{5.1.10}$ »).

Dans plusieurs essais de saturation exécutés dans notre système quinaire, nous avons obtenu des corps de fond constitués exclusivement de cristaux du sel double $\text{D}^{5.1.10}$. Les solutions saturées de ces essais ont été analysées. Leurs points figuratifs se trouvent à l'intérieur du «solide de saturation» du sel $\text{D}^{5.1.10}$.

La composition (connue) d'une telle solution S saturée de $\text{D}^{5.1.10}$ peut être exprimée en coordonnées du «diagramme général»¹⁾ (c'est-à-dire pour 100 équivalents-g d'électrolytes dissous), soit

$$\left. \begin{array}{l} b_S \text{ équiv.-% } \text{NH}_4^+ = y \\ c_S \text{ équiv.-% } \text{H}^+ = x \\ e_S \text{ équiv.-% } \text{NO}_3^- = z \\ f_S \text{ mol.-g } \text{H}_2\text{O} = n \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{[donc équiv.-% } \text{Ca}^{++} = a_S = 100 - b_S - c_S \\ \text{[donc équiv.-% } \text{PO}_4^{---} = d_S = 100 - e_S \\ \text{(= «cote»)} \end{array}$$

Pour le procédé d'interpolation, il est nécessaire de transformer ces valeurs en coordonnées du «diagramme spécial I»¹⁾, dans lequel toutes les valeurs sont rapportées à 100 équiv.-g de NO_3^- en solution, soit

$$\left. \begin{array}{l} b_{S'} \text{ équiv.-% } \text{NH}_4\text{NO}_3 = y \\ c_{S'} \text{ équiv.-% } \text{HNO}_3 = x \\ f_{S'} \text{ mol.-g } \text{H}_2\text{O} = z \\ d_{S'} \text{ équiv.-g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} = n \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{[donc équiv.-% } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = a_{S'} = 100 - b_{S'} - c_{S'} \\ \text{(= «cote»)} \end{array}$$

(Voir les formules de transformation: *Helv.* **34**, 2364 (1951).)

La fig. 1a montre la position du point figuratif de la solution S dans le diagramme spécial I.

Pour l'interpolation envisagée, nous utiliserons exclusivement des solutions saturées qui renferment les trois nitrates dans le même rapport que la solution S. Puisque pour toutes ces solutions les deux premières coordonnées sont les mêmes, donc

$$b' = b_{S'} \text{ (invariable) et } c' = c_{S'} \text{ (invariable)}$$

leurs points figuratifs se trouvent sur une droite s perpendiculaire au plan horizontal du triangle $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3$ du dia-

¹⁾ *Helv.* **34**, 2354 (1951).

gramme spécial I et passant par le point S (fig. 1a). Nous appellerons dorénavant l'ensemble de toutes ces solutions saturées de la droite s «les solutions de la catégorie s».

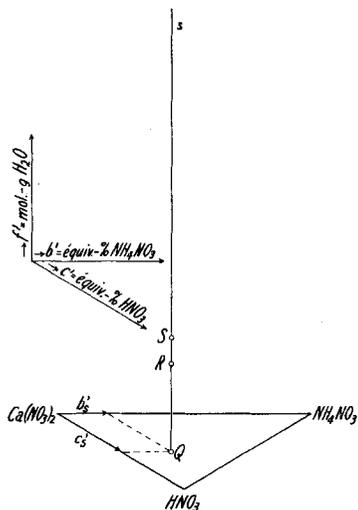


Fig. 1a.

Diagramme spécial I.

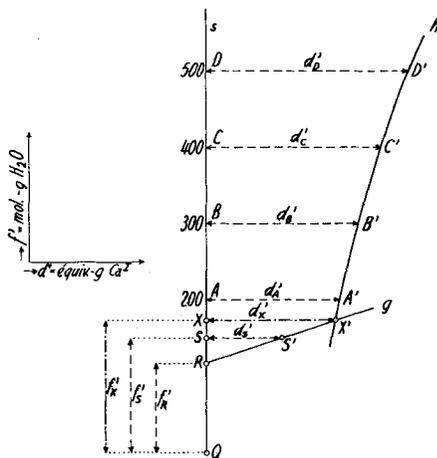


Fig. 1b.

Diagramme auxiliaire.

La position de la droite s étant fixée par les valeurs de b_s' et c_s' du point S, il suffit, pour définir une solution de la catégorie s, d'indiquer les valeurs des 3e et 4e coordonnées, soit

la coordonnée verticale = f' = mol.-g H_2O pour 100 equiv.-g NO_3^-

la cote du phosphate monocalcique dissous = d' = teneur en phosphate exprimée en equiv.-g $CaH_4(PO_4)_2, H_2O$ pour 100 equiv.-g NO_3^-

A chaque valeur de f' correspond une seule valeur de d' pour que la solution soit saturée. Le long de la droite s, la variance pour la saturation en une phase solide est donc 1. Il s'agit maintenant de trouver pour quelques valeurs distinctes de f' les valeurs correspondantes de d' et de construire un diagramme («*diagramme auxiliaire*») qui donne d' en fonction de f' .

Il faut se rappeler que les diagrammes de solubilité des systèmes quinaires établis pour une température donnée se composent d'un certain nombre de «*solides de saturation*»²⁾. Dans le diagramme spécial I de notre système, on rencontre dans les régions inférieures les solides de saturation des divers nitrates simples et doubles, tandis que la partie supérieure est essentiellement occupée par le solide de saturation du phosphate monocalcique. Entre les deux domaines se trouvent les surfaces à 2 sels qui représentent des solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et d'un nitrate.

¹⁾ Helv. 34, 2354 (1951).

²⁾ Helv. 33, 2029 (1950).

Dans l'exemple que nous avons choisi, la droite s traverse, dans la partie inférieure, le solide de saturation du sel $D^{5.1.10}$, et, dans la partie supérieure, le solide de saturation du Ca^I . Les solutions de la catégorie s appartiennent donc à 2 groupes. Le premier comprend les solutions saturées en $D^{5.1.10}$; leurs coordonnées d'eau sont relativement petites. Le deuxième groupe réunit les solutions saturées de Ca^I ; celles-ci ont une coordonnée d'eau relativement grande. Notre problème consiste à trouver, sur la droite s , le point X qui sépare les domaines de ces deux groupes. Il représente l'unique solution de la catégorie s qui soit saturée, à la fois, de Ca^I et de $D^{5.1.10}$.

Dans le «diagramme auxiliaire» qui donne d' en fonction de f' (fig. 1b), les solutions du 1er groupe (sol. sat. $D^{5.1.10}$) ont leur point figuratif sur une ligne g , tandis que les points figuratifs des solutions du 2e groupe (sol. sat. Ca^I) sont situés sur la ligne h . Le point d'intersection de ces deux lignes g et h correspond à la solution X saturée simultanément en $D^{5.1.10}$ et Ca^I .

Les lignes g et h sont, en première approximation, des droites. Pour pouvoir les situer dans le diagramme, il suffit de connaître deux points de chaque droite. En ce qui concerne la droite g , nous rappellerons que la solution S appartient au 1er groupe. Les valeurs connues de f_S' et d_S' fournissent par conséquent un premier point de la droite g (point S' de la fig. 1b).

Pour trouver un second point de cette droite, nous avons recours au diagramme de solubilité du système quaternaire $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-NO_3^- - H_2O$ établi pour la température de 25° . A l'aide de ce diagramme, qui a été décrit dans une communication antérieure¹⁾, on peut indiquer la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre, à 25° , 100 équiv.-g de n'importe quel mélange de $Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + HNO_3$.

Dans ce diagramme triangulaire (Helv. **34**, 237 (1951)), on marque la trace de la verticale s , c'est-à-dire le point Q avec les coordonnées $b' = b_S'$ et $c' = c_S'$, puis on établit, au moyen des isohydrés de cette figure, la cote d'eau (f_R') attribué au mélange des trois nitrates représenté par le point Q . (Dans notre exemple, le point Q doit appartenir au domaine de saturation du $D^{5.1.10}$ dans le diagramme de solubilité du système quaternaire.)

Les valeurs b_S' , c_S' et f_R' indiquent la composition d'une solution R qui est saturée en $D^{5.1.10}$ et qui ne renferme pas de phosphate monocalcique (donc $d_R' = 0$). Cette solution R fait partie des «solutions de la catégorie s »; puisque elle est saturée de $D^{5.1.10}$, son point figuratif se trouve sur la droite g de la fig. 1b.

Connaissant la position des points S' et R ($= R'$) dans le diagramme auxiliaire, on peut dessiner la droite g dans le fig. 1b.

¹⁾ Helv. **34**, 231 (1951).

²⁾ Helv. **34**, 2348 (1951).

Les indications nécessaires à la construction de la ligne *h* peuvent être tirées d'un mémoire qui traite du solide de saturation du phosphate monocalcique dans le système quinaire $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. Dans ce travail, on a étudié, à 25°, la solubilité du phosphate monocalcique dans des « solvants » composés de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. On y trouve 4 diagrammes triangulaires qui correspondent à des solvants contenant respectivement 200, 300, 400 et 500 mol.-g d'eau pour 100 équiv.-g NO_3^- . Dans chaque diagramme, les « isophosphates » indiquent les solvants qui dissolvent respectivement 25, 50, 75, ... 275 équiv.-g de phosphate monocalcique pour 100 équiv.-g NO_3^- du solvant.

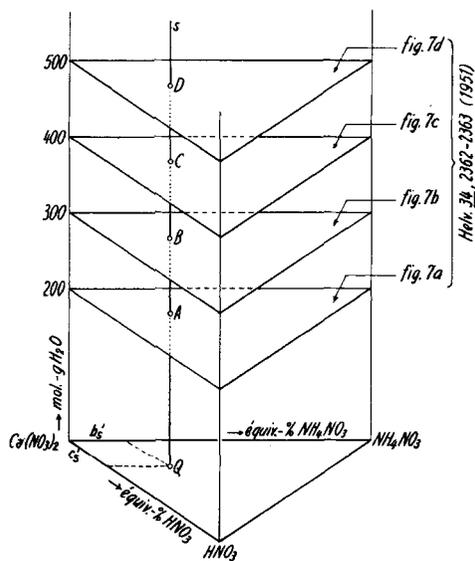


Fig. 2.

Pour résoudre le problème posé, on doit de nouveau marquer la trace de la verticale *s* (coordonnées horizontales b_s' et c_s') dans les diagrammes triangulaires des niveaux d'eau de 200, 300, 400 et 500 (points A, B, C et D dans la fig. 2). On trouve la solubilité du phosphate monocalcique correspondant aux points A, B, C et D à l'aide des 4 diagrammes publiés dans Helv. **34**, 2362–2363 (1951). Dans chaque niveau, on établit par interpolation entre les isophosphates la solubilité du phosphate monocalcique au point de passage de la droite *s*, soit:

au niveau 500:	point D	$f' = 500$	$d' = d_D'$
au niveau 400:	point C	$f' = 400$	$d' = d_C'$
au niveau 300:	point B	$f' = 300$	$d' = d_B'$
au niveau 200:	point A	$f' = 200$	$d' = d_A'$

Ces valeurs sont portées dans la fig. 1*b*. Elles sont les coordonnées de 4 points situés sur la ligne *h*. On peut ainsi tracer cette ligne.

¹⁾ Helv. **34**, 2348 (1951).

Finalement on prolonge la ligne h en direction de la droite g . Le point d'intersection X' de g et h fournit les 3e et 4e coordonnées ($f_{X'}$ et $d_{X'}$) de la solution X saturée de $\text{Ca}^I + \text{D}^{5.1.10}$ appartenant aux «solutions de la catégorie s » ($b' = b_{S'}$; $c' = c_{S'}$).

Exemple numérique. Nous avons obtenu, dans l'essai N° 91 du précédent mémoire, une solution saturée de $\text{D}^{5.1.10}$ de la composition suivante:

en coordonnées du diagramme général	en coordonnées du diagramme spécial I
$a = 72,6$ équiv.-% Ca^{++}	$a' = 74,6$ équiv.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
$b = 22,7$ équiv.-% NH_4^+	$b' = 23,8$ équiv.-% NH_4NO_3
$c = 4,7$ équiv.-% H^+	$c' = 1,6$ équiv.-% HNO_3
$d = 4,8$ équiv.-% PO_4^{---}	$d' = 5,0$ équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$
$e = 95,2$ équiv.-% NO_3^-	
$f = 188,2$ mol.-g H_2O	$f' = 197,0$ mol.-g H_2O

Dans le diagramme auxiliaire qui donne d' en fonction de f' (fig. 1b), cette solution correspond au point S' ($f' = 197,0$; $d' = 5,0$). C'est le premier point situé sur la droite g .

A l'aide du diagramme du système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ (Helv. **34**, 237 (1951)), on trouve par interpolation qu'un mélange de 74,6 équiv.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 23,8$ équiv.-g $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1,6$ équiv.-g HNO_3 exige pour la dissolution 192 mol.-g H_2O . Cette solution est saturée de $\text{D}^{5.1.10}$. Elle correspond, dans la fig. 1b, au point R ($f' = 192$; $d' = 0$), deuxième point situé sur la droite g .

Les diagrammes indiquant la solubilité du Ca^I dans des mélanges de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (fig. 7d, 7c et 7b, Helv. **34**, 2362-2363 (1951)) fournissent pour les coordonnées de $b' = 23,8$ équiv.-% NH_4NO_3 et $c' = 1,6$ équiv.-% HNO_3 les valeurs suivantes:

fig. 7d: point D	$f' = 500$ mol.-g H_2O ;	$d' = \text{env. } 25$ équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$
fig. 7c: point C	$f' = 400$ mol.-g H_2O ;	$d' = \text{env. } 20$ équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$
fig. 7b: point B	$f' = 300$ mol.-g H_2O ;	$d' = \text{env. } 15$ équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$

La droite passant par les points B' , C' et D' coupe la droite g au point X' , dont les coordonnées dans le diagramme auxiliaire seront dans ce cas

$$\begin{aligned} f_{X'} &= \text{env. } 202 \text{ mol.-g } \text{H}_2\text{O} \\ d_{X'} &= \text{env. } 10 \text{ équiv.-g } \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Pour composer la charge X , nous avons admis pour la solution X saturée de $\text{Ca}^I + \text{D}^{5.1.10}$ les valeurs approximatives suivantes:

75,0 équiv.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2,0 équiv.-g HNO_3	200 mol.-g H_2O
23,0 équiv.-g NH_4NO_3	10,0 équiv.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	

Nous avons alors préparé un mélange contenant ces 5 constituants dans les proportions ci-dessus. Puis nous avons ajouté à env. 40 g de ce mélange 3 g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ et 3 g $\text{D}^{5.1.10}$ afin d'avoir la certitude d'obtenir la saturation en phosphate monocalcique et en sel double $\text{D}^{5.1.10}$. Cette charge a été placée au tambour d'agitation du thermostat. Après l'établissement de l'équilibre de saturation, nous avons analysé la solution (essai N° 45 du mémoire précédent).

Comme le montre le tableau suivant, la concordance entre les coordonnées établies par interpolation et les coordonnées trouvées expérimentalement est très satisfaisante.

Tableau I.
Composition d'une solution saturée de $\text{Ca}^I + \text{D}^{5.1.10}$ à 25° .

I. Coordonnées du diagramme général			II. Coordonnées du diagramme spécial I		
	interpolation	expérience		interpolation	expérience
éq.-% Ca^{++}	71,2	70,8	éq.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	75,0	74,6
éq.-% NH_4^+	20,9	20,8	éq.-% NH_4NO_3	23,0	22,9
éq.-% H^+	7,9	8,4	éq.-% HNO_3	2,0	2,5
éq.-% NO_3^-	90,9	90,8			
éq.-% PO_4	9,1	9,2	éq.-g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	10,0	10,15
mol.-g H_2O	183	182,6	mol.-g H_2O	200	199,6

Remarques. 1. En appliquant le procédé d'interpolation à diverses solutions saturées de $\text{D}^{5.1.10}$ (solutions $\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3 \dots$), nous avons constaté que, dans les diagrammes auxiliaires (fig. 1 b), les droites $g_1, g_2, g_3 \dots$ présentaient sensiblement la même inclinaison. Il s'ensuit qu'on peut aussi obtenir par interpolation les coordonnées de solutions saturées de $\text{Ca}^I + \text{D}^{5.1.10}$ dans les régions du diagramme dans lesquelles on ne dispose pas de points de repère S à l'intérieur du solide de saturation du $\text{D}^{5.1.10}$.

Admettons qu'on désire établir la composition d'une solution X_2 saturée de $\text{Ca}^I + \text{D}^{5.1.10}$ dont les deux premières coordonnées dans le diagramme spécial I sont

$$\begin{aligned} \text{équiv.-\% } \text{NH}_4\text{NO}_3 &= b_2' \\ \text{équiv.-\% } \text{HNO}_3 &= c_2' \end{aligned}$$

Les valeurs b_2' et c_2' définissent la catégorie des solutions qui seront utilisées pour l'interpolation (points figuratifs sur la verticale s_2 de la fig. 3).

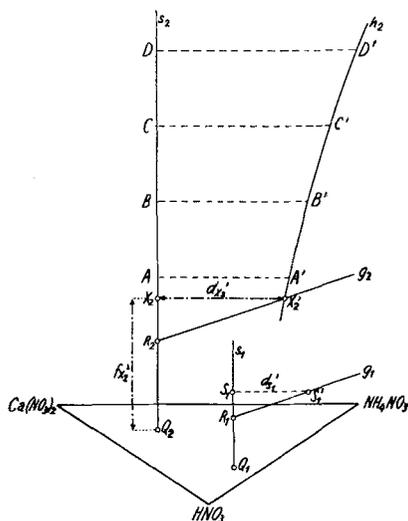


Fig. 3.

On construit la ligne h_2 pour les solutions de la catégorie s_2 saturées de Ca^I , comme il a été indiqué ci-dessus (voir fig. 1 b et fig. 3).

A défaut d'un point intermédiaire S_2 sur la droite s_2 , on utilise une solution S_1 saturée de $\text{D}^{5.1.10}$ dont les 4 coordonnées sont connues, mais qui appartient à une autre

catégorie de solutions. On établit sur la droite s_1 (fig. 3) la position du point R_1 (solution saturée de $D^{5.1.10}$ exempte de phosphate monocalcique appartenant à la catégorie s_1). Dans la construction auxiliaire (fig. 3), on dispose ainsi de deux points (R_1 et S_1') à l'aide desquels on peut tracer la droite g_1 .

On mène par le point R_2 une droite parallèle à g_1 . Le point d'intersection de cette droite g_2 avec la ligne h_2 est le point X_2' qui fournit les coordonnées $f_{X_2'}$ et $d_{X_2'}$ de la solution X_2 cherchée.

2. Le procédé d'interpolation que nous avons utilisé ci-dessus pour obtenir les coordonnées de solutions saturées simultanément de $Ca^{I} + D^{5.1.10}$ s'applique, sans modification, aussi à l'établissement de points figuratifs situés sur les autres surfaces à 2 sels qui séparent le solide de saturation du Ca^I des solides de saturation des divers nitrates du système quinaire $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$.

RÉSUMÉ.

Nous décrivons un procédé d'interpolation permettant d'établir, dans le système quinaire $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$, la composition de solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et d'un nitrate simple ou double des ions Ca^{++} et NH_4^+ . Cette méthode utilise le diagramme de solubilité du système quaternaire $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - H_2O$ et des diagrammes indiquant la solubilité du phosphate monocalcique dans des solutions aqueuses de $Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + HNO_3$.

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

38. Über eine biologische Bedeutung der Gallenfarbstoffe. Bilirubin und Biliverdin als Antioxydantien für das Vitamin A und die essentiellen Fettsäuren

von Karl Bernhard, Günther Ritzel und K. U. Steiner.

(14. XII. 53.)

Die Abbauprodukte des Hämoglobins, die Gallenfarbstoffe, gelangen normalerweise in den Darm und werden grösstenteils ausgeschieden. Man ist im allgemeinen geneigt, in diesen vier oder zwei Pyrrolringe aufweisenden Verbindungen lediglich Endprodukte des Blutfarbstoffes zu erblicken, denen keine weiteren Aufgaben im Organismus zufallen.

Unsere Untersuchungen¹⁾ über die Resorption lipoidlöslicher Anteile der Nahrung bei Ratten mit Ductus-thoracicus-Fistel liessen erkennen, dass Gaben von etwa 1000 γ Axerophthol auf Grund der Analyse der Lymphe im Ausmasse von etwa 50–60 % resorbiert werden. Eine kleine Menge des Vitamines A ist im Darm nach 24 Stunden

¹⁾ K. Bernhard, E. Scheitlin & G. Ritzel, Helv. **35**, 1914 (1952).