

das Filtrat mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Man erhält aus dem Rückstand durch Umkristallisieren aus Essigester 50 mg 15,15'-Dehydro- β -carotin vom Smp. 154°. Das Präparat ist mit dem Zwischenprodukt der technischen β -Carotinsynthese⁵⁾ identisch und lässt sich durch Partialhydrierung und Isomerisierung in β -Carotin überführen.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Dr. H. Waldmann) ausgeführt. Die IR.-Spektren hat Dr. L. Chopard-dit-Jean in unserer physikalisch-chemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Kofler) mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-Spektrophotometer, Modell 21 mit NaCl-Optik, aufgenommen.

SUMMARY.

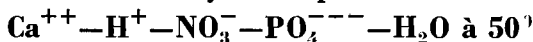
A simple and efficient synthesis of lycopene is described based on stepwise lengthening of a symmetrical C₁₀-dialdehyde as central component. This C₁₀-dialdehyde is lengthened at both ends, first with vinyl ether and then with propenyl ether, leading to a C₂₀-dialdehyde which is transformed into crocetin dialdehyde by partial hydrogenation of the central triple bond. By means of a new reaction devised by Wittig, crocetin dialdehyde is condensed at both ends with geranylidene-triphenylphosphorane and lycopene is obtained according to the scheme C₁₀ + C₂₀ + C₁₀ = C₄₀. This synthetic pigment is identical with pure natural lycopene isolated from tomato juice. The Wittig reaction also allows a new β -carotene synthesis using the components cyclogeranylidene-triphenylphosphorane and 8,8'-dehydro-crocetin dialdehyde.

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel.

55. Contribution à l'étude du système quinaire



XVI. Le système quaternaire



par R. Flatt, G. Brunisholz et A. Dénéreaz.

(26 I 56)

La désagrégation de la phosphorite par l'acide nitrique conduit à des solutions contenant les ions Ca⁺⁺, H⁺, NO₃⁻ et PO₄⁻⁻⁻. Ces solutions appartiennent au système quaternaire Ca⁺⁺ - H⁺ - NO₃⁻ - PO₄⁻⁻⁻ - H₂O.

Dans deux publications antérieures, nous avons communiqué les diagrammes de solubilité de ce système pour les températures de 25°¹⁾ et 0°²⁾.

¹⁾ R. Flatt, J. Wilhelm, G. Brunisholz & G. Fell, Helv. 37, 607 (1954).

²⁾ R. Flatt, G. Brunisholz & G. Fell, Helv. 37, 2363 (1954).

Il était intéressant de connaître également le diagramme de solubilité pour une température plus élevée. Nous nous sommes donc proposé d'étudier ce système quaternaire à 50°.

A 25°, 4 nitrates de calcium peuvent apparaître comme phases solides stables:

nitrate de calcium tétrahydraté	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca^4)
nitrate de calcium trihydraté	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca^3)
nitrate de calcium dihydraté	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca^2)
nitrate de calcium anhydre	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	(symbole Ca^0)

Le nitrate de calcium tétrahydraté fond à 42,7°³⁾. Ce composé ne peut donc pas exister comme phase solide du système quaternaire à 50°.

Puisque le sel trihydraté fond à 51,1°³⁾, ce composé doit apparaître comme phase solide stable à 50°. Nous avons cependant pu prévoir que sa surface de saturation ne pouvait être que peu étendue, car il suffit d'ajouter à $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ une faible quantité de corps étrangers (p. ex. HNO_3 ou H_3PO_4) pour abaisser son point de fusion à 50°.

Lorsqu'on chauffe le nitrate de calcium dihydraté, on observe à 48,4°³⁾ l'apparition d'une phase liquide. Il s'agit d'une fusion incongruente; le sel dihydraté se transforme en nitrate de calcium anhydre solide et en une solution de nitrate de calcium contenant plus de 2 mol.-g H_2O pour 1 mol.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. (Nous montrerons plus loin que cette phase liquide est sursaturée en nitrate de calcium trihydraté.)

Pour le nitrate de calcium anhydre, il était à prévoir que la surface de saturation, à 50°, serait très étendue.

A. Le système ternaire limite $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 50°.

On trouve dans la littérature quelques indications se rapportant à la solubilité à 50° du nitrate de calcium dans des mélanges d'eau et d'acide nitrique. *Belepol'ski & Ouroussoff*⁴⁾ communiquent un diagramme de solubilité pour cette température, selon lequel les phases solides $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre possèderaient des domaines de saturation entièrement séparés l'un de l'autre. Si cette indication était exacte, il devrait être possible de préparer, à 50°, des solutions aqueuses de nitrate de calcium, exemptes de HNO_3 , contenant moins de 3 mol.-g H_2O par mol.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Nous avons fait, dans le système binaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, de nombreux essais en vue d'obtenir de telles solutions; tous les mélanges de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de H_2O dont les points figuratifs étaient situés entre ceux de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ étaient entièrement solides à 50°. Par contre, nous avons constaté qu'il suffit d'ajouter à des mélanges de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ une très faible quantité d'acide ni-

³⁾ *H. Basset & H. S. Taylor*, *J. Chem. Soc.* **101**, 576 (1912).

⁴⁾ *A. P. Belepol'ski & V. V. Ouroussoff*, *Ž. prikl. Chim.* **10**, 1178 (1937).

trique pour obtenir une phase liquide simultanément saturée de ces deux nitrates. Dans le diagramme de solubilité du système ternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 50° , les courbes de saturation du nitrate trihydraté et du nitrate anhydre doivent donc se rencontrer en un point à 2 sels.

Pour nos essais de solubilité, nous avons préparé le nitrate de calcium anhydre par déshydratation du nitrate de calcium tétrahydraté chimiquement pur (exempt de magnésium).

On fond du nitrate de calcium tétrahydraté dans un bécber et on évapore l'eau jusqu'à consistance sirupeuse (agitation mécanique). La masse est ensuite transvasée dans une capsule de porcelaine et placée à l'étuve à $150-160^\circ$ pendant 24 heures. Le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ainsi préparé forme un bloc compact. On le broie pour obtenir une poudre fine et on le place de nouveau dans l'étuve à $150-160^\circ$ jusqu'à déshydratation complète.

Le nitrate de calcium trihydraté s'obtient facilement de la façon suivante: On fond du nitrate de calcium tétrahydraté et on évapore de l'eau jusqu'à ce que la masse ne renferme plus que 1,55 mol.-g H_2O pour 1 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (perte de poids par évaporation: 7,6% du poids initial). Par refroidissement au thermostat à 50° , il se forme une masse cristalline de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qu'on filtre sur un entonnoir à verre fritté placé dans le thermostat. Les cristaux sont séchés avec du papier filtre.

Les résultats de nos essais de saturation sont réunis dans le tableau I.

Tableau I.
Système ternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 50° .

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	mol.-g H_2O	Phases solides
1	2,6	97,4	100,0	93,8	} Ca^0
2	19,1	80,9	100,0	121,9	
3	36,6	63,4	100,0	131,4	
4	52,3	47,7	100,0	135,6	
5	52,6	47,4	100,0	134,1	
6	53,0	47,0	100,0	135,8	
7	62,2	37,8	100,0	139,3	
8	62,4	37,6	100,0	135,9	
9	69,2	30,8	100,0	137,9	
10	79,8	20,2	100,0	139,0	
11	87,5	12,5	100,0	140,4	
12	95,0	5,0	100,0	140,5	
13	98,0	2,0	100,0	139,2	
14	99,0	1,0	100,0	139,4	
15	98,5	1,5	100,0	139,8	
16	97,2	2,8	100,0	143,7	} Ca^3
17	96,8	3,2	100,0	145,6	
18	97,4	2,6	100,0	147,9	
19	97,2	2,8	100,0	153,0	
20	100,0	0,0	100,0	165,9	
21	100,0	0,0	100,0	165,9	

Le diagramme de solubilité du système ternaire (fig. 1) se compose de deux branches de courbes, qui se coupent au point à 2 sels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Les coordonnées de ce point sont: 99,0 *éq.*-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 1,0 *éq.*-% HNO_3 ; 139,4 *mol.*-g H_2O pour 100 *éq.*-g d'électrolytes dissous.

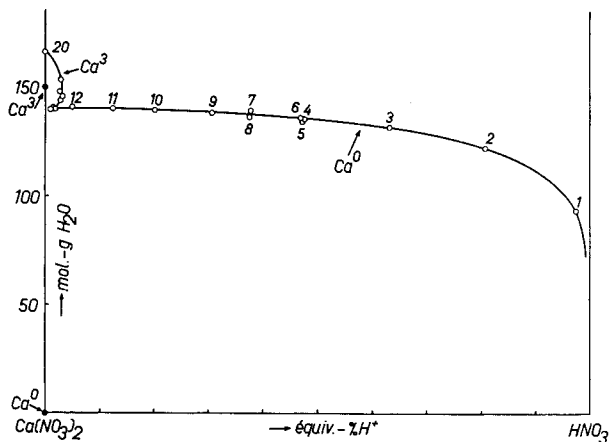


Fig. 1.

Système ternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.
Diagramme de solubilité à 50°.

La courbe de saturation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ est très courte; elle montre un «surplomb». Son allure rappelle donc celle du nitrate de calcium tétrahydraté aux températures de 25° et 20°⁵⁾.

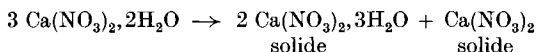
On constate que la courbe de saturation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est, dans sa première partie, presque horizontale. Dans ce domaine, le rapport *mol.*-g H_2O : *éq.*-g NO_3^- total est donc presque indépendant du rapport Ca^{++} : H^+ des diverses solutions saturées de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. La courbe s'abaisse, vers le côté droit du diagramme, avec une pente de plus en plus forte et atteint l'abscisse au voisinage immédiat du point figuratif de HNO_3 . Le nitrate de calcium anhydre est donc très peu soluble dans l'acide nitrique de haute concentration.

Par extrapolation de la courbe de saturation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ jusqu'à l'axe vertical représentant le système binaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, on trouve qu'une solution saturée de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ exempte de HNO_3 devrait contenir 139 *mol.*-g H_2O pour 100 *éq.*-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Le point figuratif de cette solution est situé dans le domaine de sursaturation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$. Cette solution serait par conséquent instable et se transformerait en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ solide + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre solide.

Puisqu'il ne peut exister, à la température de 50°, une solution saturée de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre exempte de HNO_3 , il ne peut pas non plus exister une telle solution à 48,4°. La phase liquide qu'on observe

⁵⁾ R. Flatt & P. Fritz, Helv. **33**, 2048 (1950).

au moment de la fusion incongruente du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $48,4^\circ$ est, par conséquent, métastable. Lorsque la cristallisation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ s'amorce, la phase liquide se transforme en un mélange de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solides. Il s'ensuit que le chauffage à $48,4^\circ$ du nitrate de calcium dihydraté conduit finalement à la réaction :



Etant donné qu'il y a, à $48,4^\circ$, d'abord formation d'une phase métastable, il faut conclure que la coexistence stable des 3 phases solides $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre exige une température inférieure à $48,4^\circ$ (point invariant du système binaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$).

La détermination de la solubilité à 50° a présenté, du point de vue technique, des difficultés considérables, surtout dans le domaine des solutions peu acides. Les solutions saturées sont très visqueuses et leur densité est sensiblement égale à celle des phases solides.

B. Le système ternaire limite $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50° .

Nos essais de solubilité concernent la courbe de saturation du phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (symbole Ca^{I}) et le domaine de saturation du phosphate bicalcique (symbole Ca^{II}) au voisinage immédiat du point à 2 sels $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$.

Les résultats sont consignés dans le tableau II. La fig. 2 montre le diagramme de solubilité de ce système pour 50° , ainsi que pour 25° ⁶⁾ (lignes pointillées).

Tableau II.
Système ternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50° .

N ^o	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% H ⁺	éq.-% PO ₄ ⁻⁻⁻	mol.-g H ₂ O	Phases solides
22	0,9	99,1	100,0	44,5	Ca ^I
23	4,1	95,9	100,0	106,3	
24	7,0	93,0	100,0	142,0	
25	7,8	92,2	100,0	153,9	
26	10,7	89,3	100,0	184,9	
27	11,3	88,7	100,0	192,8	
28	11,4	88,6	100,0	199,2	
29	15,2	84,8	100,0	239,6	
30	16,0	84,0	100,0	254,6	
31	17,0	83,0	100,0	263,2	
32	17,6	82,4	100,0	264,9	
33	16,2	83,8	100,0	292,9	Ca ^{II}
34	17,0	83,0	100,0	296,3	
35	18,1	81,9	100,0	455,2	
36	18,4	81,6	100,0	565,9	

⁶⁾ R. Flatt, G. Brunisholz & S. Chapuis-Gottreux, Helv. 34, 685 (1951).

La courbe de saturation du phosphate monocalcique est d'abord presque rectiligne, puis elle s'incurve et atteint l'abscisse, avec une tangente presque verticale, très près du point figuratif de H_3PO_4 . La solubilité du phosphate monocalcique dans l'acide phosphorique concentré est donc très faible.

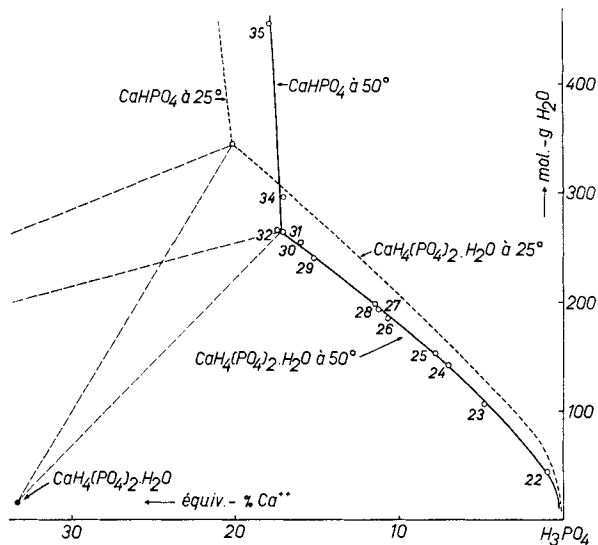


Fig. 2.

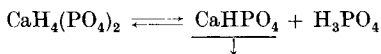
Système ternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
Solutions saturées de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 50° .

La courbe de saturation du phosphate bicalcique est presque verticale.

Il est intéressant de comparer les coordonnées du point à 2 sels $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$, établi pour 50° par nous-mêmes et, pour 25° , par *J. Wilhelm*⁷⁾.

Température	éq.-% Ca^{++}	éq.-% H^+	éq.-% PO_4	mol.-g H_2O	Phases solides
25°	20,1	79,9	100,0	344,0	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
50°	17,3	82,7	100,0	264,9	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$

Par élévation de la température, le point figuratif se déplace vers le « côté acide » du diagramme; l'hydrolyse du phosphate monocalcique selon l'équation



est favorisée par chauffage. En même temps, la cote d'eau diminue considérablement.

⁷⁾ Voir: *R. Flatt, G. Brunisholz & S. Chapuis-Gottreux, Helv. 34, 686 (1951).*

C. Le système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50° .

L'étude du système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ se limite aux domaines de saturation du nitrate de calcium anhydre et du phosphate monocalcique. Les tableaux III et IV donnent les résultats dont nous nous sommes servis pour l'établissement du diagramme de solubilité de la fig. 3.

Les diagrammes de solubilité du système quaternaire pour les températures de 0° ²⁾ et de 25° ¹⁾ montrent que le domaine de saturation du phosphate monocalcique est une surface fortement inclinée en direction du point figuratif de HNO_3 . Nous trouvons la même allure à 50° .

Nous avons tracé, dans la fig. 3, les lignes d'égales cotes d'eau («isohydrès») pour les valeurs de 50, 100, 150, 200, 250 et 300 mol.-g H_2O . La pente de la surface de saturation du Ca^{I} diminue légèrement avec l'abaissement des cotes d'eau.

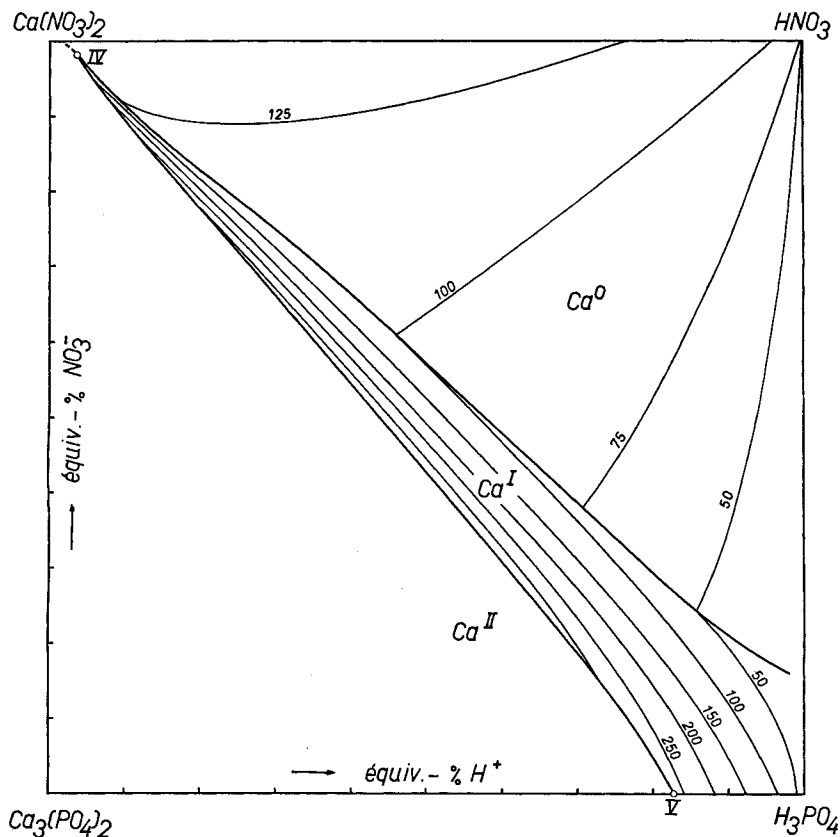


Fig. 3.
Système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$.
Diagramme de solubilité à 50° .

Tableau III.Système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ à 50° .

Lignes à 2 sels.

N ^o	éq.-% Ca ⁺⁺	éq.-% H ⁺	éq.-% NO ₃ ⁻	éq.-% PO ₄ ⁻⁻⁻	mol.-g H ₂ O	Phases solides
a) Ligne à 2 sels Ca ^I + Ca ^{II}						
37	96,2	3,8	98,7	1,3	131,7	} Ca ^I + Ca ^{II} + Ca ⁰
38	88,2	11,8	87,2	12,8	249,3	
39	85,9	14,1	84,4	15,6	274,3	
40	85,0	15,0	83,6	16,4	280,6	
41	82,9	17,1	81,2	18,8	292,9	
42	77,0	23,0	74,3	25,7	322,6	
43	77,0	23,0	74,4	25,6	319,3	
44	74,5	25,5	71,1	28,9	333,3	
45	70,3	29,7	66,4	33,6	336,3	
46	67,4	32,6	63,3	36,7	339,3	
47	63,5	36,5	58,7	41,3	348,2	} Ca ^I + Ca ^{II}
48	58,5	41,5	52,4	47,6	352,5	
49	48,8	51,2	41,2	58,8	347,1	
50	47,5	52,5	39,3	60,7	349,0	
51	44,5	55,5	36,4	63,6	340,4	
52	42,6	57,4	33,6	66,4	335,9	
53	35,2	64,8	24,7	75,3	324,2	
54	32,8	67,2	21,7	78,3	316,2	
55	29,3	70,7	17,6	82,4	305,5	
56	25,8	74,2	13,5	86,5	300,0	
57	25,3	74,7	12,3	87,7	300,8	} Ca ^I + Ca ⁰
58	20,3	79,7	5,3	94,7	276,1	
31/32	17,3	82,7	—	100,0	264,0	
b) Ligne à 2 sels Ca ^I + Ca ⁰						
59	84,6	15,4	86,2	13,8	118,2	} Ca ^I + Ca ⁰
60	82,9	17,1	85,3	14,7	117,6	
61	82,0	18,0	84,9	15,1	116,5	
62	79,5	20,5	82,2	17,8	116,0	
63	78,7	21,3	81,6	18,4	116,4	
64	69,0	31,0	74,5	25,5	110,6	
65	68,1	31,9	73,7	26,3	107,3	
66	66,4	33,6	71,6	28,4	109,2	
67	54,5	45,5	60,9	39,1	102,5	
68	42,3	57,7	49,8	50,2	88,6	
69	39,8	60,2	47,3	52,7	89,2	
70	39,4	60,6	47,0	53,0	84,4	
71	36,9	63,1	45,1	54,9	84,7	
72	35,5	64,5	43,2	56,8	83,4	
73	32,7	67,3	40,3	59,7	80,1	
74	23,3	76,7	30,4	69,6	79,8	
75	22,1	77,9	31,8	68,2	64,0	
76	17,6	82,4	25,5	74,5	61,9	
77	15,8	84,2	25,3	74,7	52,4	
78	14,8	85,2	25,3	74,7	51,0	
79	13,2	86,8	23,4	76,6	51,2	
80	1,4	98,6	15,8	84,2	10,9	

Tableau IV.
Système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50° .
Surfaces à 1 sel.

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% H^+	éq.-% NO_3^-	éq.-% PO_4^{---}	mol.-g H_2O	Phases solides
c) Surface du Ca^0						
81	83,6	16,4	92,0	8,0	131,8	} Ca^0
82	70,7	29,3	85,4	14,6	119,5	
83	70,6	29,4	85,5	14,5	119,1	
84	54,2	45,8	77,3	22,7	108,2	
85	39,7	60,3	70,0	30,0	99,0	
86	24,9	75,1	61,9	38,1	85,6	
d) Surface du Ca^I						
87	41,4	58,6	40,0	60,0	196,7	} Ca^I
88	46,7	53,3	51,6	48,4	101,7	
89	54,6	45,4	57,9	42,1	118,6	
90	56,7	43,3	55,8	44,2	219,1	
91	68,4	31,6	67,1	32,9	248,8	
92	65,1	34,9	69,3	30,7	114,9	
93	80,5	19,5	80,9	19,1	158,3	
94	83,0	17,0	83,3	16,7	160,6	

Du «côté basique», la surface du Ca^I est délimitée par la ligne à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{Ca}^{II}$. Celle-ci part du système ternaire limite $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à la cote 264,0 mol.-g H_2O (point invariant V de l'isotherme de 50°), s'élève à un maximum de 354,0 mol.-g H_2O (entre les points figuratifs des essais 47 et 48) et redescend en direction du point figuratif du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Elle se termine au point invariant IV qui représente la solution simultanément saturée en $\text{Ca}^I + \text{Ca}^{II} + \text{Ca}^0$ (coordonnées: 96,2 éq.-% Ca^{++} ; 3,8 éq.-% H^+ ; 98,7 éq.-% NO_3^- ; 1,3 éq.-% PO_4^{---} ; 131,7 mol.-g H_2O). La projection de la ligne à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{Ca}^{II}$ sur le carré de base est presque rectiligne (voir fig. 3).

Vers le «côté acide», la surface de saturation du phosphate monocalcique s'arrête à la ligne à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{Ca}^0$. Cette ligne part du point à 3 sels $\text{Ca}^I + \text{Ca}^{II} + \text{Ca}^0$ (point IV) à la cote de 131,7 mol.-g H_2O et s'abaisse, avec une pente faible et sensiblement constante, vers le sommet H_3PO_4 du carré.

La surface de saturation du nitrate de calcium anhydre, qui couvre, dans la fig. 3, toute la région à droite de la ligne à 2 sels $\text{Ca}^I + \text{Ca}^0$, est très peu inclinée dans le domaine des solutions peu acides. Les isohydrés de 50, 75, 100 et 125 montrent que la pente ne s'accroît qu'au voisinage immédiat du côté droit du carré.

D'après nos essais de solubilité, il n'existe pas, à 50° , de solutions simultanément saturées de phosphate monocalcique et de nitrate de

calcium trihydraté. En effet, la surface de saturation du Ca^{I} ne s'étend pas jusqu'à la surface du Ca^{3} . Par contre, on peut obtenir des solutions simultanément saturées de Ca^{II} et de Ca^{0} .

Dans la fig. 4, nous avons dessiné schématiquement, en perspective, la partie du diagramme tridimensionnel dans laquelle se rencontrent les surfaces de saturation des sels Ca^{I} , Ca^{II} , Ca^{0} et Ca^{3} .

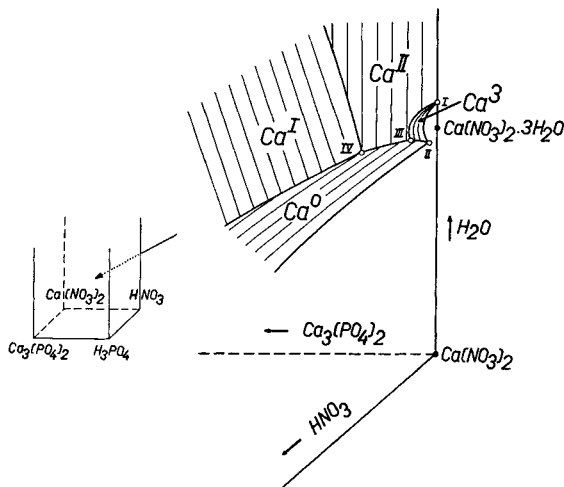


Fig. 4.

Représentation schématique d'une partie du diagramme de solubilité du système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$ à 50° .

Point invariant I du système binaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$:

saturation en Ca^{3}

Point invariant II du système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{H}_2\text{O}$:

saturation en $\text{Ca}^{\text{0}}+\text{Ca}^{\text{3}}$

Point invariant III du système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$:

saturation en $\text{Ca}^{\text{0}}+\text{Ca}^{\text{3}}+\text{Ca}^{\text{II}}$

Point invariant IV du système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$:

saturation en $\text{Ca}^{\text{0}}+\text{Ca}^{\text{II}}+\text{Ca}^{\text{I}}$

La ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{II}}+\text{Ca}^{\text{0}}$ part du point invariant IV (saturation en $\text{Ca}^{\text{I}}+\text{Ca}^{\text{II}}+\text{Ca}^{\text{0}}$) et se dirige vers le point invariant III qui représente la solution simultanément saturée de $\text{Ca}^{\text{II}}+\text{Ca}^{\text{0}}+\text{Ca}^{\text{3}}$. Ce dernier point se trouve au voisinage immédiat du point invariant II du système ternaire limite $\text{Ca}^{++}-\text{H}^{+}-\text{NO}_3^{-}-\text{H}_2\text{O}$ (saturation en $\text{Ca}^{\text{0}}+\text{Ca}^{\text{3}}$ en absence d'ions PO_4^{---}). La ligne à 2 sels $\text{Ca}^{\text{0}}+\text{Ca}^{\text{3}}$, très courte, relie les points invariants II et III. Elle se trouve sous le «surplomb» de la surface de saturation du Ca^{3} .

Finalement, il y a une ligne à 2 sels qui correspond à la saturation en phosphate bicalcique et en nitrate de calcium trihydraté. Elle part du point invariant III et se dirige vers le point figuratif de la solution saturée de Ca^{3} du système binaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ (point invariant I).

RÉSUMÉ.

1. Nous avons établi le diagramme de solubilité du système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ pour la température de 50° . Le diagramme se compose de deux courbes représentant respectivement des solutions saturées de nitrate de calcium trihydraté et des solutions saturées de nitrate de calcium anhydre. Les deux courbes se rencontrent en un point à 2 sels.

2. Le nitrate de calcium dihydraté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fond à $48,4^\circ$ en produisant du nitrate de calcium anhydre solide et une phase liquide, qui est sursaturée en nitrate de calcium trihydraté. Il existe, à une température légèrement inférieure à $48,4^\circ$, un point invariant du système binaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ auquel correspond la coexistence des 3 phases solides $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3. Dans le système ternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$, nous avons étudié, à 50° , la ligne de saturation du phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

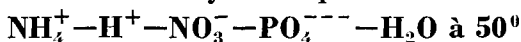
4. A l'aide de 94 essais de saturation, nous avons construit le diagramme de solubilité du système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à 50° dans les régions représentant les solutions saturées de phosphate monocalcique et les solutions saturées de nitrate de calcium anhydre.

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

56. Contribution à l'étude du système quinaire



XVII. Le système quaternaire



par R. Flatt, G. Brunisholz et A. Dénéreaz.

(26 I 56)

Dans une étude antérieure¹⁾ concernant le système quaternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$, nous avons décrit le diagramme de solubilité de ce système établi pour la température de 25° . Nous communiquons, dans le présent mémoire, les résultats des essais de solubilité que nous avons exécutés en vue de construire le diagramme de solubilité pour 50° dans les domaines de saturation des composés suivants: NH_4NO_3 (symbole NH_4^0), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (symbole NH_4^{I}) et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (symbole NH_4^{II}).

¹⁾ R. Flatt, G. Brunisholz & O. Blumer, Helv. **38**, 753 (1955).