

Die Analysen der Verbindungen, die nicht mit Deuterium markiert waren, wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *W. Manser*) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von *Fr. E. Aeberli* aufgenommen.

### Zusammenfassung.

Das 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6) (III), das bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das 6-Hydroxy-cyclodecanon-(1) (I) entsteht, gibt mit 84-proz. Phosphorsäure das 6-Methyl-cyclodecanon-(1) (IV), dessen Konstitution durch Abbau zur  $\delta$ -Methylsebacin säure (VII) bestimmt wurde.

Durch Wiederholung dieser Reaktion mit 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6)-[6-D] (XI) wurde ein 6-Methyl-cyclodecanon-(1)-[6-D] (XII) erhalten, woraus geschlossen wird, dass bei der Reaktion eine 1,6-Hydrid- bzw. Deuterid-Verschiebung stattfindet.

Die beiden 1,6-Dimethyl-cyclodecandiole (XVIa und b), die durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Cyclodecandion-(1,6) (XIV) entstehen, geben bei der Behandlung mit 84-proz. Phosphorsäure einen und denselben Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  (wahrscheinlich XVII) und nicht das 6,6-Dimethyl-cyclodecanon-(1) (XVIII), welches bei einer transanularen Pinakolin-Umlagerung entstehen würde.

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

### 167. Contribution à l'étude

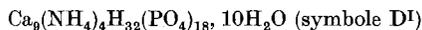
du système quinaire  $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$ .

**XIX. Les solutions saturées, à 25°, de phosphate double de calcium et d'ammonium  $Ca_9(NH_4)_4H_{32}(PO_4)_{18}, 10H_2O$**

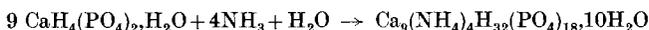
par **R. Flatt, G. Brunisholz et R. Hotz.**

(13 VI 56)

L'étude du système quaternaire  $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - PO_4^{---} - H_2O$ <sup>1)</sup> a montré qu'il existe un phosphate double de calcium et d'ammonium de la formule



Ce composé, qui renferme 54,4 %  $P_2O_5$  et 2,4 % N, peut être considéré comme un composé d'addition de phosphate monocalcique, d'ammoniac et d'eau:



<sup>1)</sup> Helv. **34**, 884 (1951).

Il est entièrement soluble dans la liqueur de *Petermann* (citrate d'ammonium ammoniacal).

Nous envisageons la préparation du sel double  $D^I$  à partir de phosphorite, d'acide nitrique et d'ammoniac. Afin de pouvoir établir les conditions les plus avantageuses pour l'obtention du sel  $D^I$ , nous nous sommes proposé d'étudier, à  $25^0$ , son domaine de saturation dans le diagramme de solubilité du système quinaire  $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-NO_3^--PO_4^{---}-H_2O$ .

Pour la construction du diagramme de solubilité, nous adoptons les coordonnées du «diagramme général» (voir *Helv.* **34**, 2364 (1951)), c'est-à-dire nous rapportons toutes les valeurs à 100 équivalents-g d'électrolytes contenus dans la phase liquide. La composition d'une solution saturée du système quinaire sera donc représentée de la façon suivante:

$$\left. \begin{array}{l} a \text{ équiv.-% } Ca^{++} \\ b \text{ équiv.-% } NH_4^+ \quad (= y) \\ c \text{ équiv.-% } H^+ \quad (= x) \\ d \text{ équiv.-% } PO_4^{---} \\ e \text{ équiv.-% } NO_3^- \quad (= z) \\ f \text{ mol.-g } H_2O \quad (= n) \end{array} \right\} \begin{array}{l} a + b + c = 100 \\ d + e = 100 \end{array}$$

Les valeurs de b et c sont portées sur les 2 axes horizontaux du diagramme (y et x), la valeur de e sur l'axe vertical (z). La teneur en eau f d'une solution saturée est sa «cote» (n). Elle indique le nombre de mol.-g d'eau nécessaire et suffisant pour dissoudre 100 équiv.-g d'un mélange d'électrolytes du système étudié, défini par les valeurs de x, y et z.

Le diagramme de solubilité du système quinaire, établi pour une température donnée ( $25^0$ ), se compose d'un certain nombre de «solides de saturation»<sup>2)</sup> dont chacun représente l'ensemble des solutions saturées d'une phase solide distincte du système.

La fig. 1 montre, en perspective, le solide de saturation du sel double  $D^I$  tel qu'il résulte des essais de solubilité que nous avons exécutés.

Les solutions saturées uniquement de sel  $D^I$  ont leur point figuratif à l'intérieur de ce solide allongé. Les surfaces qui le délimitent vers les autres régions du diagramme représentent des solutions saturées de sel double  $D^I$  et d'une deuxième phase solide. Les arêtes correspondent à des solutions saturées de 3 phases solides, et les points d'intersection des arêtes appartiennent à des solutions simultanément saturées de 4 phases solides.

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

Nos expériences ont permis de constater que le solide de saturation du  $D^I$  est entouré des solides de saturation des sels suivants:

phosphate monoammonique	$NH_4H_2PO_4$	(symbole $NH_4^I$ )
phosphate monocalcique	$CaH_4(PO)_2 \cdot H_2O$	(symbole $Ca^I$ )
phosphate bicalcique	$CaHPO_4$	(symbole $Ca^{II}$ )
nitrate d'ammonium	$NH_4NO_3$	(symbole $NH_4^0$ )

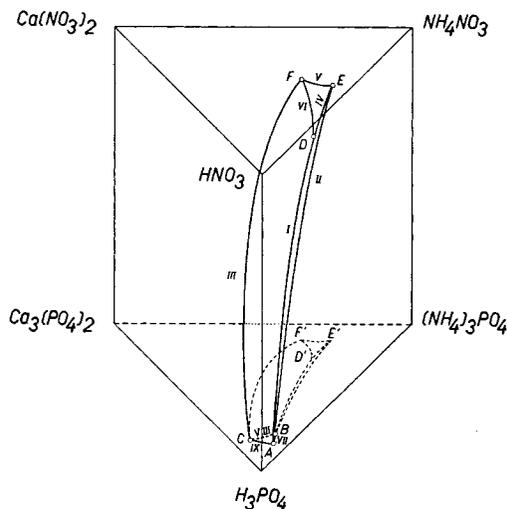


Fig. 1.

Système quinaire  $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-NO_3^--PO_4^{---}-H_2O$  à  $25^\circ$ .  
Solide de saturation du sel double  $D^I$ .

Pour connaître l'étendue du solide de saturation du sel  $D^I$ , il fallait donc déterminer les «éléments» suivants du diagramme:

Surfaces à 2 sels:

- $D^I + NH_4^I$
- $D^I + Ca^{II}$
- $D^I + Ca^I$
- $D^I + NH_4^0$

Lignes à 3 sels:

- $D^I + Ca^I + NH_4^I$  (ligne I)
- $D^I + NH_4^I + Ca^{II}$  (ligne II)
- $D^I + Ca^I + Ca^{II}$  (ligne III)
- $D^I + NH_4^I + NH_4^0$  (ligne IV)
- $D^I + Ca^{II} + NH_4^0$  (ligne V)
- $D^I + Ca^I + NH_4^0$  (ligne VI)

Points à 4 sels:

- $D^I + Ca^I + NH_4^I + NH_4^0$  (point D)
- $D^I + NH_4^I + Ca^{II} + NH_4^0$  (point E)
- $D^I + Ca^I + Ca^{II} + NH_4^0$  (point F)

Les points A, B et C correspondent à des solutions saturées de 3 phases solides du système limite quaternaire  $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-PO_4^{---}-H_2O$ . De là, les lignes à 3 sels I, II et III conduisent aux points invariants D, E et F de l'isotherme pour lesquels la saturation en  $NH_4NO_3$  est atteinte.

Au début de notre étude, nous connaissons les lignes AB, AC et BC (déterminations exécutées par *S. Chapuis-Gottreux*<sup>1</sup>), ainsi que la ligne AD qui avait été établie par *E. Lauber*<sup>3</sup>). Il nous incombait donc d'étudier les autres éléments indiqués ci-dessus.

### *Identification des phases solides.*

Chaque essai de saturation a produit une phase liquide, dans laquelle nous avons dosé les constituants  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{PO}_4^{---}$ , et un corps de fond que nous avons examiné en vue de reconnaître les phases solides qui le constituaient.

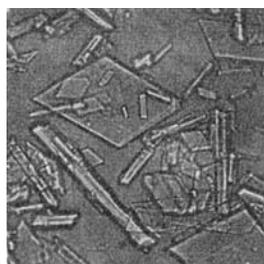
L'identification des phases solides se faisait selon différentes méthodes:

a) Analyse chimique du corps de fond humide et application de la méthode des restes pour établir la composition du corps de fond exempt de solution-mère.

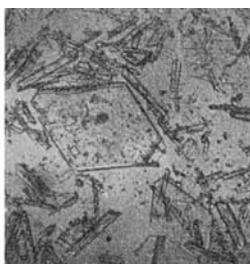
b) Examen microscopique.

c) Analyse röntgenographique.

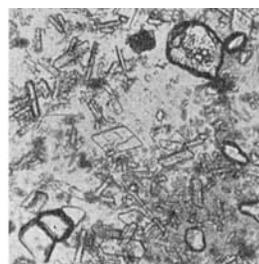
A titre d'exemples, nous reproduisons, à la fig. 2, des microphotographies de corps de fond composés respectivement de 2, 3 et 4 phases solides.



a

Surface à 2 sels  $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}}$ aiguilles:  $\text{D}^{\text{I}}$ plaques:  $\text{Ca}^{\text{I}}$ 

b

Ligne à 3 sels  $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ aiguilles:  $\text{D}^{\text{I}}$ plaques:  $\text{Ca}^{\text{I}}$ petits cristaux:  $\text{Ca}^{\text{II}}$ 

c

Point à 4 sels  $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4^0$ aiguilles:  $\text{D}^{\text{I}}$ plaques:  $\text{Ca}^{\text{I}}$ petits cristaux:  $\text{Ca}^{\text{II}}$ gros cristaux rongés:  $\text{NH}_4^0$ 

Fig. 2.

Corps de fond d'essais de saturation.

L'analyse röntgenographique nous a rendu de précieux services surtout pour l'identification du phosphate bicalcique, dont on connaît une forme anhydre et un dihydrate.

Les spectres de diffraction de la fig. 3 ont été obtenus à l'aide d'une caméra quadruple «Nonius» de 229,2 mm de diamètre\*). Ils

<sup>3</sup>) Helv. **36**, 1971 (1953).

\*) L'appareil de diffraction de rayons X a été acquis au moyen d'un subside du Fonds National Suisse pour la Recherche scientifique.

correspondent aux composés suivants:  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (I);  $\text{CaHPO}_4$  (II);  $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  (III); sel double  $\text{D}^{\text{I}}$  (IV).

En comparant les spectres des divers corps de fond avec les spectres étalons de la fig. 3, nous avons pu établir d'une façon très nette que, dans nos essais de saturation, le phosphate bicalcique apparaissait toujours sous sa forme anhydre et non pas à l'état du dihydrate.

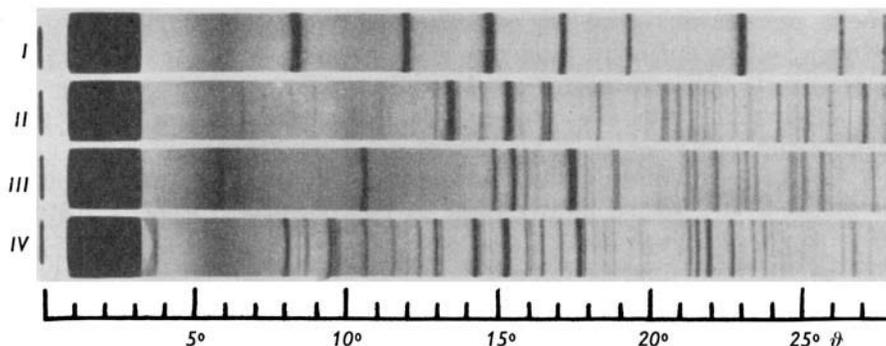


Fig. 3.

Spectres de diffraction de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  et sel double  $\text{D}^{\text{I}}$ .

### Résultats.

Dans les tableaux I à IV, nous indiquons la composition des solutions saturées qui ont été obtenues lors de l'étude du solide de saturation du sel double  $\text{D}^{\text{I}}$  à  $25^\circ$ .

Tableau I.

Système quinaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$ .  
Solutions saturées de 4 sels.

N°	éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{NH}_4^+$	éq.-% $\text{H}^+$	éq.-% $\text{NO}_3^-$	éq.-% $\text{PO}_4^{---}$	mol.-g $\text{H}_2\text{O}$	Phases solides
D*)	21,6	56,5	21,9	73,8	26,2	143,3	$\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^0$
1	21,0	68,3	10,7	86,4	13,6	173,8	
2	21,2	67,8	11,0	86,1	13,9	174,1	$\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4^0$
E (moy. 1—2)	21,1	68,0	10,9	86,3	13,7	174,0	
3	31,5	58,1	10,4	87,4	12,6	153,0	$\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4^0$
4	31,9	58,2	9,9	87,8	12,2	151,9	
F (moy. 3—4)	31,7	58,1	10,2	87,6	12,4	152,5	

\*) Valeurs établies par E. Lauber, thèse, Lausanne 1950<sup>3</sup>).

Remarque: Dans notre publication précédente<sup>4</sup>), nous avons indiqué, pour le point F, des coordonnées qui diffèrent des valeurs ci-dessus. A plusieurs reprises, nous avons observé que les équilibres de saturation en phosphate bicalcique ne s'établissent que très difficilement. La divergence entre ces valeurs peut provenir du fait que l'état de saturation stable en  $\text{Ca}^{\text{II}}$  n'était pas entièrement atteint.

<sup>4</sup>) Helv. 39, 1130 (1956).

Tableau II.

Système quinaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  à 25°.  
Solutions saturées de 3 sels.

N°	éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{NH}_4^+$	éq.-% $\text{H}^+$	éq.-% $\text{NO}_3^-$	éq.-% $\text{PO}_4^{---}$	mol.-g $\text{H}_2\text{O}$	Phases solides
I. Ligne à 3 sels $\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}}$							
A*)	5,6	13,8	80,6	—	100,0	137,8	} $\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}}$
5*)	10,0	21,1	68,9	14,6	85,4	158,6	
6*)	14,9	31,6	53,5	34,4	65,6	175,4	
7*)	17,6	38,8	43,6	46,9	53,1	173,8	
8*)	19,8	45,6	34,6	57,9	42,1	169,6	
9*)	21,2	54,0	24,8	70,6	29,4	147,5	
II. Ligne à 3 sels $\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$							
B**)	8,0	17,7	74,3	—	100,0	245,0	} $\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
10	10,0	23,3	66,7	10,9	89,1	276,7	
11	11,4	25,9	62,7	16,7	83,3	277,0	
12	11,8	26,9	61,3	18,9	81,1	282,2	
13	12,3	28,0	59,7	21,2	78,8	281,5	
14	12,6	29,3	58,1	23,2	76,8	286,9	
15	13,8	34,1	52,1	30,7	69,3	315,1	
16	14,6	35,6	49,8	34,1	65,9	310,8	
17	14,9	36,7	48,4	35,9	64,1	311,1	
18	18,6	48,4	33,0	56,7	43,3	305,1	
19	18,7	48,4	32,9	57,1	42,9	293,2	
20	19,2	50,8	30,0	60,8	39,2	291,0	
21	19,4	50,9	29,7	61,4	38,6	288,7	
22	19,4	52,1	28,5	62,9	37,1	289,2	
23	20,3	58,4	21,3	72,2	27,8	272,8	
24	20,5	60,8	18,7	75,4	24,6	265,6	
25	20,7	67,5	11,8	84,8	15,2	208,1	
III. Ligne à 3 sels $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$							
C**)	14,6	7,5	77,9	—	100,0	263,0	} $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
26	15,1	8,3	76,6	1,7	98,3	264,4	
27	16,3	9,4	74,3	5,0	95,0	270,8	
28	17,5	9,5	73,0	6,4	93,6	279,9	
29	17,7	9,4	72,9	6,5	93,5	283,1	
30	19,0	10,6	70,4	10,2	89,8	289,8	
31	20,4	11,4	68,2	13,1	86,9	298,4	
32	20,8	12,7	66,5	15,5	84,5	295,4	
33	23,7	13,8	62,5	20,8	79,2	296,0	
34	23,4	16,5	60,1	24,1	75,9	294,2	
35	26,7	20,9	52,4	34,4	65,6	298,6	
36	31,9	29,4	38,7	51,8	48,2	293,8	
37	34,8	42,7	22,5	72,2	27,8	244,2	
38	33,2	53,8	13,0	84,0	16,0	178,5	
IV. Ligne à 3 sels $\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{0}}$							
39	21,6	58,2	20,2	75,9	24,1	149,2	} $\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{0}}$
40	21,8	62,1	16,1	80,4	19,6	159,9	
41	21,4	66,6	12,0	85,1	14,9	168,2	
V. Ligne à 3 sels $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{0}}$							
42	28,6	60,6	10,8	86,7	13,3	157,9	} $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{0}}$

\*) Valeurs établies par E. Lauber, thèse, Lausanne 1950<sup>3</sup>).

\*\*\*) Valeurs établies par S. Chapuis-Gottreux, thèse, Lausanne 1949<sup>1</sup>).

Tableau II (suite).

N°	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>-</sup>	mol.-g H <sub>2</sub> O	Phases solides
VI. Ligne à 3 sels D <sup>I</sup> + Ca <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>0</sup>							
43	22,0	57,0	21,0	75,0	25,0	146,4	} D <sup>I</sup> + Ca <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>0</sup>
44	21,6	57,4	21,0	74,9	25,1	147,4	
45	22,0	57,5	20,5	75,5	24,5	147,6	
46	23,0	57,6	19,4	76,9	23,1	148,1	
47	26,9	58,6	14,5	82,5	17,5	153,4	
48	28,8	58,7	12,5	84,7	15,3	149,7	

Tableau III.

Système quinaire Ca<sup>++</sup>—NH<sub>4</sub><sup>+</sup>—H<sup>+</sup>—NO<sub>3</sub><sup>-</sup>—PO<sub>4</sub><sup>-</sup>—H<sub>2</sub>O à 25°.

Solutions saturées de 2 sels.

N°	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>-</sup>	mol.-g H <sub>2</sub> O	Phases solides
a) Surface à 2 sels D <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup>							
49	7,9	17,0	75,1	—	100,0	223,9	} D <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup>
50*)	8,5	18,0	73,5	5,3	94,7	200,2	
51*)	10,0	21,5	68,5	15,3	84,7	160,6	
52*)	12,6	26,7	60,7	22,1	77,9	228,0	
53*)	13,6	28,5	57,9	28,6	71,4	179,4	
54*)	15,7	33,4	50,9	37,8	62,2	177,4	
55*)	16,7	37,3	46,0	41,5	58,5	237,6	
56	17,2	37,6	45,2	42,3	57,7	244,6	
57	18,1	38,6	43,3	46,2	53,8	198,4	
58*)	20,2	51,8	28,0	63,6	36,4	267,8	
59	21,8	57,7	20,5	74,8	25,2	186,3	
60	21,9	62,1	16,0	80,2	19,8	182,7	
b) Surface à 2 sels D <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup>							
61	12,2	10,3	77,5	—	100,0	243,0	} D <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup>
62	11,2	11,9	76,9	—	100,0	244,1	
63	10,2	13,6	76,2	—	100,0	240,8	
64	9,1	15,4	75,5	—	100,0	238,8	
65	18,1	17,1	64,8	17,6	82,4	279,2	
66	16,3	26,0	57,7	25,2	74,8	287,8	
67	26,1	36,2	37,7	51,9	48,1	303,6	
68	28,7	55,3	16,0	80,0	20,0	217,5	
c) Surface à 2 sels D <sup>I</sup> + Ca <sup>I</sup>							
69*)	7,1	16,0	76,9	4,8	95,2	145,0	} D <sup>I</sup> + Ca <sup>I</sup>
70*)	11,1	12,8	76,1	4,9	95,1	200,0	
71	19,3	13,2	67,5	14,5	85,5	278,4	
72	16,4	17,5	66,1	17,5	82,5	233,9	
73	16,6	17,5	65,9	17,7	82,3	235,6	
74*)	15,7	20,2	64,1	20,0	80,0	216,0	
75	23,0	16,6	60,4	23,7	76,3	293,8	
76	20,5	22,8	56,7	29,6	70,4	248,0	
77*)	18,0	30,0	52,0	35,8	64,2	201,7	
78	17,2	31,7	51,1	37,8	62,2	193,0	
79*)	22,5	40,3	37,2	54,4	45,6	195,8	
80	32,6	40,1	27,3	66,4	33,6	250,4	
81*)	24,9	48,6	26,5	67,9	32,1	183,5	
d) Surface à 2 sels D <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>0</sup>							
82	27,6	59,6	12,8	84,3	15,7	155,2	} D <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>0</sup>
83	24,5	62,3	13,2	83,7	16,3	162,5	

\*) Valeurs établies par E. Lauber, thèse, Lausanne 1950<sup>3</sup>).

Tableau IV.

Système quinaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  à 25°. Solutions saturées de sel double  $\text{D}^{\text{I}}$ .

N°	éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{NH}_4^+$	éq.-% $\text{H}^+$	éq.-% $\text{NO}_3^-$	éq.-% $\text{PO}_4^{---}$	mol.-g $\text{H}_2\text{O}$	Phase solide
84	23,4	20,1	56,5	29,1	70,9	289,8	} $\text{D}^{\text{I}}$
85	19,3	24,7	56,0	31,0	69,0	243,3	
86	18,2	30,3	51,5	35,5	64,5	245,5	
87	17,1	36,3	46,6	39,0	61,0	291,2	
88	29,3	38,7	32,0	59,2	40,8	303,4	

## Diagrammes.

Nous avons choisi pour le diagramme de solubilité un prisme à base triangulaire dont les deux axes horizontaux (éq.-%  $\text{H}^+ = x$ ; éq.-%  $\text{NH}_4^+ = y$ ) forment un angle de 90°. La fig. 4 montre les projections du solide de saturation sur la base (I) et sur la paroi verticale postérieure du prisme (II).

Les diverses lignes à 3 sels ont été construites à l'aide des essais N° 1 à 48 des tableaux I et II. Ces courbes nous renseignent sur l'étendue des diverses surfaces à 2 sels.

Le tableau III fournit des indications quant à la forme des diverses surfaces à 2 sels. A l'aide des valeurs de ce tableau, nous avons construit, dans la projection I, les «isonitrates» pour respectivement 10, 20, ..., 80 éq.-%  $\text{NO}_3^-$ .

Par exemple, l'isonitrate 30 est la surface en forme de triangle qui résulte d'une coupe à travers le solide de saturation du  $\text{D}^{\text{I}}$  par un plan horizontal au niveau correspondant à 30 éq.-%  $\text{NO}_3^-$ . Elle est délimitée par les 3 lignes d'intersection de ce plan avec les surfaces à 2 sels  $\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ ,  $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$  et  $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}}$ . On reconnaît, dans la fig. 4 I, que la surface à 2 sels  $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{I}}$  (surface ADFC) est légèrement bombée vers l'extérieur du solide de saturation du  $\text{D}^{\text{I}}$  tandis que la surface à 2 sels  $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$  (surface BEFC) est incurvée vers l'intérieur. La surface à 2 sels  $\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$  (surface ADEB) est également légèrement incurvée vers l'intérieur.

La fig. 4 ne fournit aucun renseignement quant à la teneur en eau des diverses solutions saturées de sel  $\text{D}^{\text{I}}$ . Pour établir les cotes d'eau de ces solutions, on utilise la fig. 5 dans laquelle nous avons tracé des projections d'«isohydes» dans les plans de projection I et II.

Par exemple, toutes les solutions saturées de  $\text{D}^{\text{I}}$  qui renferment 250 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$  pour 100 éq.-g d'électrolytes dissous, ont leur point figuratif sur une surface (courbée), qui traverse le solide de saturation du  $\text{D}^{\text{I}}$  du diagramme spatial. Cette surface («isohyde 250») coupe les

diverses surfaces à 2 sels du solide de saturation. Nos essais de solubilité permettent de construire les lignes d'intersection de l'isohyde 250 avec ces surfaces.

La fig. 5 I, montre, en trait plein, la ligne d'intersection de l'isohyde 250 avec la surface à 2 sels  $D^I + Ca^I$  (surface ADFC). Elle

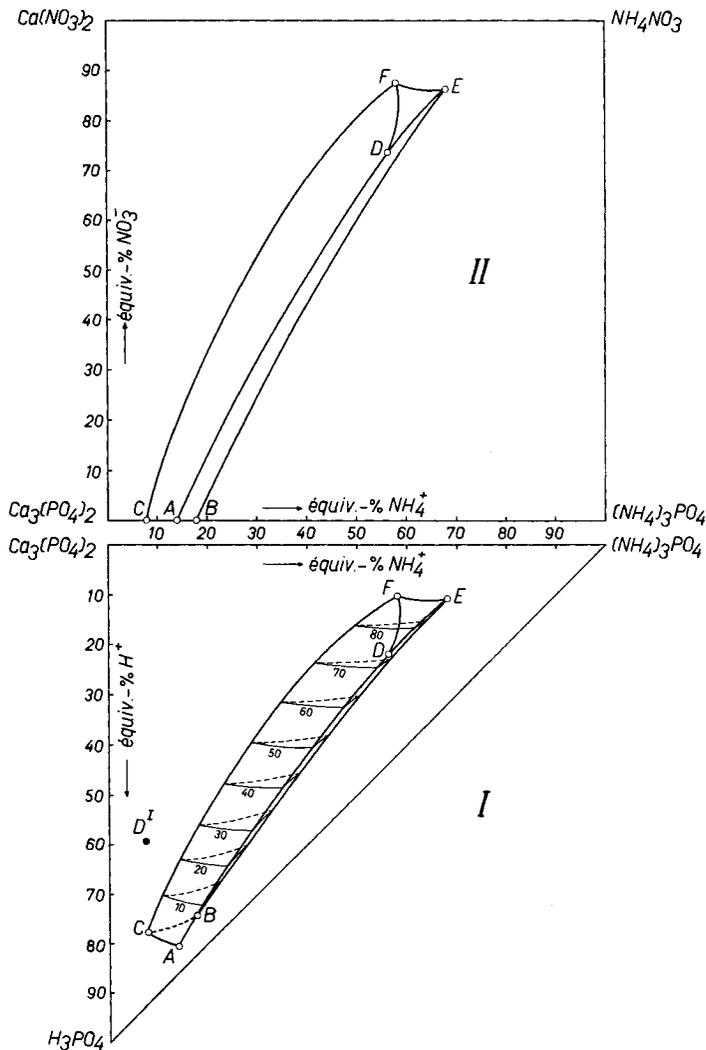


Fig. 4.

Système quinaire  $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-NO_3^--PO_4^{---}-H_2O$  à  $25^\circ$ .  
 Solutions saturées de sel double  $D^I$ .  
 (Surfaces à 2 sels et isonitrates.)

part de la ligne AC très près du point C et atteint la ligne à 3 sels  $D^I + Ca^I + Ca^{II}$  (ligne CF) environ aux  $\frac{3}{4}$  de cette ligne.

D'autre part, l'isohydre 250 coupe la surface à 2 sels  $D^I + Ca^{II}$  (surface BEFC). L'intersection est marquée en pointillé dans la fig. 5 I. Partant de la ligne CF, elle atteint la ligne à 3 sels  $D^I + Ca^{II} + NH_4^I$  (ligne BE) à petite distance du point E.

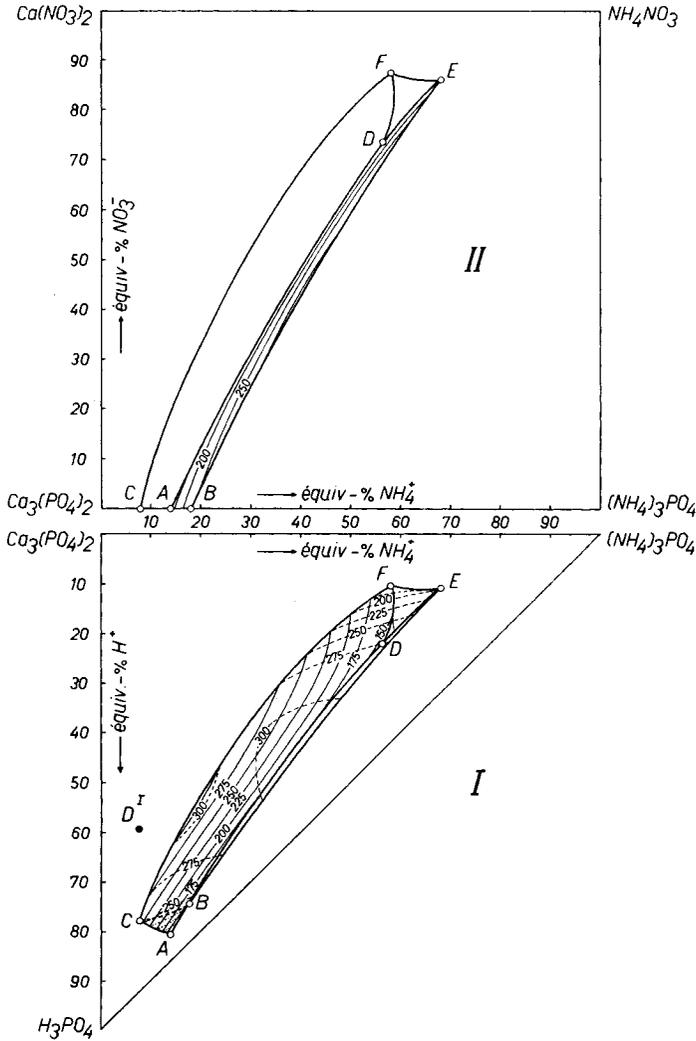


Fig. 5.

Système quinaire  $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-NO_3^--PO_4^{---}-H_2O$  à  $25^\circ$ .  
 Solutions saturées de sel double  $D^I$ .  
 (Surfaces à 2 sels et isohydres.)

Puisque les projections des lignes à 3 sels AD et BE sont presque confondues dans la fig. 5 I, nous avons préféré projeter la ligne d'intersection de l'isohydre 250 avec la surface à 2 sels  $D^I + NH_4^I$  (surface ADEB) sur le plan de projection vertical. On voit, dans la fig. 5 II, l'isohydre 250 de la surface à 2 sels  $D^I + NH_4^I$ . Elle quitte la ligne BE au voisinage du point E, passe vers le milieu de la surface ADEB et revient à la ligne à 3 sels EB qu'elle atteint tout près du point B.

L'isohydre 250 coupe ensuite une deuxième fois la surface à 2 sels  $D^I + Ca^{II}$  (ligne pointillée marquée 250 dans la fig. 5 I, entre les points B et C).

Finalement, l'isohydre 250 atteint le triangle de base ABC représentant le système quaternaire  $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - PO_4^{---} - H_2O$ . L'intersection conduit, très près du point C, de la ligne BC à la ligne AC.

Dans la fig. 5 I, nous avons construit l'intersection des isohydres 150, 175, 200, 225, 250, 275 et 300 avec les surfaces à 2 sels  $D^I + Ca^I$  et  $D^I + Ca^{II}$ , tandis que, dans la fig. 5 II, seules les isohydres 150, 200, 250 et 300 sont marquées dans la surface à 2 sels  $D^I + NH_4^I$ .

Signalons les particularités suivantes:

1° L'isohydre 150 coupe les surfaces à 2 sels  $D^I + Ca^I$ ,  $D^I + NH_4^I$  et  $D^I + NH_4^I$  au voisinage immédiat du point à 4 sels D (voir fig. 5 I). Elle coupe les surfaces à 2 sels  $D^I + Ca^I$  et  $D^I + NH_4^I$  une deuxième fois très près du point A (voir fig. 5 I et 5 II).

2° L'isohydre 175 produit également 2 coupes en forme de triangles allongés; ces triangles se rapprochent le long de la ligne à 3 sels  $D^I + Ca^I + NH_4^I$ .

3° Les coupes des isohydres 200, 225, 250 et 275 sont des surfaces ininterrompues qui s'étendent de la région des points A, B et C vers celle des points à 4 sels D, E et F.

4° Finalement, l'isohydre 300 donne 2 régions d'intersection distinctes. Une première fois, elle coupe les surfaces à 2 sels  $D^I + Ca^{II}$  et  $D^I + NH_4^I$  dans la partie postérieure du solide de saturation; la deuxième région, très peu étendue, se trouve au premier tiers de la ligne CF et concerne les surfaces à 2 sels  $D^I + Ca^I$  et  $D^I + Ca^{II}$ .

#### *Emploi des diagrammes.*

A l'aide des diagrammes des fig. 4 et 5, on peut résoudre de nombreux problèmes concernant la solubilité du sel double  $D^I$  et la préparation de ce composé. L'exemple numérique suivant montre la manière d'utiliser les diagrammes.

Admettons qu'on dispose d'une solution  $L_0$  de la composition suivante:

21 équiv.-g $\text{Ca}^{++}$	=	421 g $\text{Ca}^{++}$	}	=	100 équiv.-g de mélange d'électrolytes M	}	=	Solution $L_0$
28 équiv.-g $\text{NH}_4^+$	=	505 g $\text{NH}_4^+$						
51 équiv.-g $\text{H}^+$	=	51 g $\text{H}^+$						
35 équiv.-g $\text{NO}_3^-$	=	2170 g $\text{NO}_3^-$						
65 équiv.-g $\text{PO}_4^{---}$	=	2058 g $\text{PO}_4^{---}$						
400 mol.-g $\text{H}_2\text{O}$	=	7206 g $\text{H}_2\text{O}$						
		12411 g						

*1<sup>er</sup> problème: Cette Solution  $L_0$  est-elle non saturée, saturée ou sursaturée à la température de 25°?*

On établit, dans le diagramme de la fig. 4, la position du point figuratif de cette solution (sans tenir compte de la cote d'eau). Etant donné que la Solution  $L_0$  renferme 35 équ.-%  $\text{NO}_3^-$ , son point figuratif se trouve dans le plan horizontal de l'isonitrate 35 (voir fig. 6a).

On construit, par interpolation dans la fig. 4 I, l'isonitrate du solide de saturation du sel  $\text{D}^{\text{I}}$  (intersection du plan horizontal au niveau de 35 équ.-%  $\text{NO}_3^-$  avec le solide de saturation). La fig. 4 fournit directement la position des points d'intersection des trois lignes à 3 sels (points  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  et  $\gamma_1$ ) d'abord dans la projection II, puis dans la projection I. Les lignes  $\alpha_1\beta_1$ ,  $\beta_1\gamma_1$  et  $\gamma_1\alpha_1$  de l'intersection des trois surfaces à 2 sels ont pratiquement la même faible courbure qu'aux niveaux voisins de 30 et 40 équ.-%  $\text{NO}_3^-$ . L'isonitrate  $\alpha_1\beta_1\gamma_1$  est dessinée dans la fig. 6b à une échelle 6 fois plus grande que dans la fig. 6a.

On remarque que le point figuratif de la Solution  $L_0$  (qui est en même temps le point figuratif du mélange M) se trouve à l'intérieur de la surface triangulaire  $\alpha_1\beta_1\gamma_1$ . On en conclut que, si la Solution  $L_0$  était saturée, elle serait saturée en sel double  $\text{D}^{\text{I}}$  seul.

Il s'agit de savoir si les 400 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$  de la Solution  $L_0$  dépassent la quantité d'eau nécessaire pour la dissolution intégrale des 100 équ.-g d'électrolytes du mélange M.

La fig. 5 permet de construire, sur les côtés  $\alpha_1\beta_1$ ,  $\beta_1\gamma_1$  et  $\gamma_1\alpha_1$  de l'isonitrate 35, des points de repère pour le passage des isohydrés 200, 225, 250, 275 et 300. Les lignes d'intersection de ces isohydrés avec l'isonitrate 35 sont pratiquement des droites; elles sont tracées dans la fig. 6b.

Le point figuratif du mélange d'électrolytes M se trouve entre les isohydrés 275 et 300. L'interpolation exacte donne pour le point M (= point  $L_0$ ) une cote d'eau de 285 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$ , ce qui signifie que les 100 équ.-g d'électrolytes de la composition M exigent, à 25°, 285 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$  pour la dissolution complète (Solution  $L_1$ ). Puisque la Solution  $L_0$  renferme 400 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$ , on conclut qu'il s'agit d'une solution non saturée.

*2<sup>e</sup> problème: Combien d'eau de la Solution  $L_0$  doit-on évaporer, à 25°, pour atteindre l'état de saturation en sel double  $\text{D}^{\text{I}}$  (Solution  $L_1$ ).*

Il y a dans la Solution  $L_0$  400 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$  (= 7206 g  $\text{H}_2\text{O}$ ). L'état de saturation est atteint lorsque la solution ne renferme que 285 mol.-g  $\text{H}_2\text{O}$  (= 5135 g  $\text{H}_2\text{O}$ ). Il faut donc évaporer

$$400 - 285 = 115 \text{ mol.-g } \text{H}_2\text{O} = 2071 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$$

ce qui représente 16,7% du poids de la solution initiale  $L_0$ .

*3<sup>e</sup> problème: Combien de sel double  $\text{D}^{\text{I}}$  pur (c'est-à-dire exempt d'autres sels du système) peut-on obtenir en évaporant, à 25°, la Solution  $L_1$  saturée de  $\text{D}^{\text{I}}$ ? Quelle est la quantité d'eau qu'on doit évaporer à cet effet?*

L'évaporation d'eau de la Solution  $L_1$  provoque la cristallisation de  $\text{D}^{\text{I}}$ . Le point figuratif de la solution restante se déplace, dans le diagramme de la fig. 4, sur une droite qui passe par le point figuratif du sel  $\text{D}^{\text{I}}$  solide et par celui de la Solution de départ  $L_1$ .

Il faut arrêter l'évaporation au moment où la solution restante devient saturée d'une deuxième phase solide, c'est-à-dire lorsque le point figuratif de la solution atteint une surface à 2 sels délimitant le solide de saturation du  $D^I$ .

Pour résoudre le problème, on doit construire la trajectoire d'évaporation de la Solution  $L_1$ . Celle-ci suit une droite  $g$  qui passe par les points figuratifs de  $D^I$  et de  $L_1$ . Il faut établir la position du point  $L_2$  où cette droite quitte le solide de saturation du  $D^I$ .

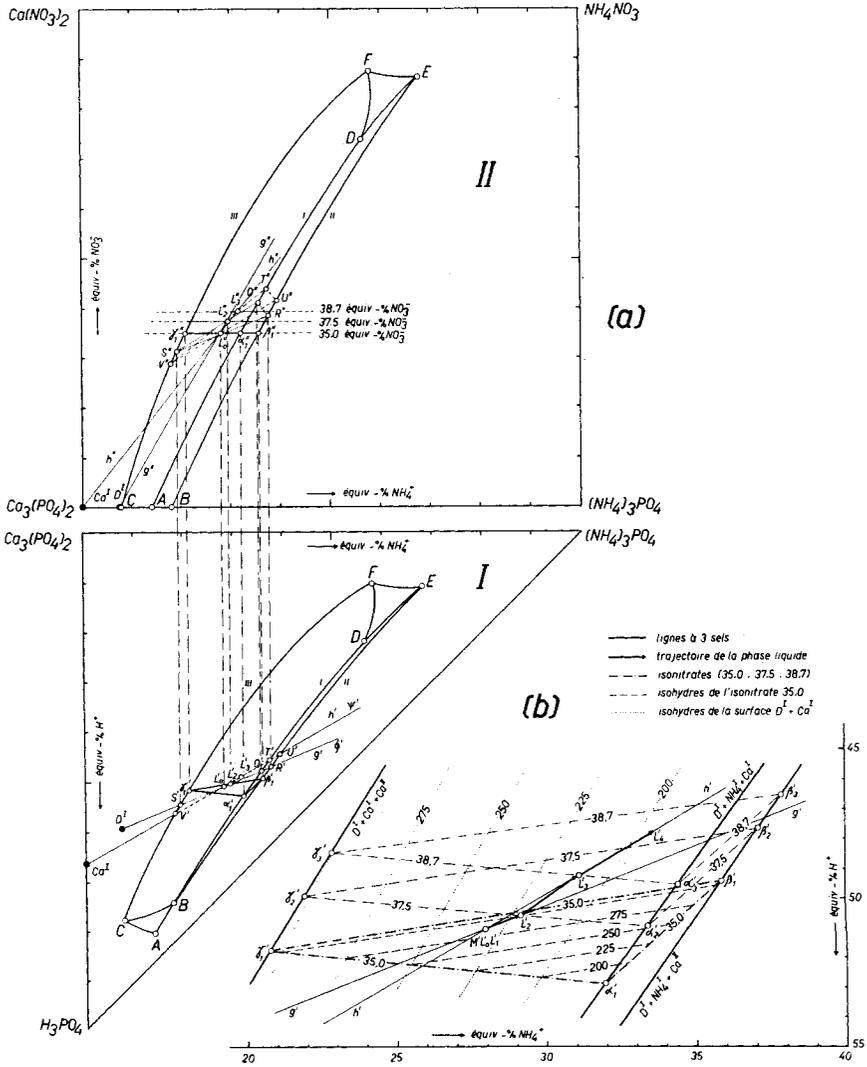


Fig. 6.

Système quinaire  $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-NO_3^--PO_4^{--}-H_2O$  à  $25^\circ$ .  
Construction d'une trajectoire d'évaporation.

Cette construction se fait à l'aide d'un plan  $\Phi$  dans lequel est située la droite  $g$  et qui est perpendiculaire au triangle de base. La fig. 6 montre les projections  $g'$  et  $g''$  de cette droite, ainsi que la trace du plan  $\Phi$  dans la première projection. On établit l'intersection des lignes à 3 sels AD, BE et CF avec le plan  $\Phi$  (points Q, R et S). En reliant, dans la 2<sup>e</sup> projection, les points Q'', R'' et S'' par des droites, on obtient, avec une précision suffisante, la surface d'intersection du plan  $\Phi$  avec le solide de saturation du D<sup>I</sup>.

La droite  $g$  atteint la ligne SQ au point L<sub>2</sub>. Ce point L<sub>2</sub> est le point figuratif de la solution saturée de D<sup>I</sup> + Ca<sup>I</sup> obtenue par évaporation de la Solution L<sub>1</sub> et cristallisation du sel D<sup>I</sup> seul.

La construction exacte de la position de L<sub>2</sub> donne, pour la coordonnée verticale, la valeur de 37,5 éq.-% NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; on en déduit la composition suivante de la Solution L<sub>2</sub>: 20,1 éq.-% Ca<sup>++</sup>; 29,5 éq.-% NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 50,4 éq.-% H<sup>+</sup>; 37,5 éq.-% NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 62,5 éq.-% PO<sub>4</sub><sup>---</sup>.

Pour obtenir la cote d'eau de cette solution, on utilise les isohydrés de la surface à 2 sels D<sup>I</sup> + Ca<sup>I</sup> construites, pour les valeurs de 150, 175, 200, 225, 250, 275 et 300, dans la fig. 5 I. Ces isohydrés sont représentées, à une échelle 6 fois plus grande, dans la fig. 6b. L'interpolation fournit pour le point L<sub>2</sub>, qui se trouve à l'intersection de la droite  $g$  avec l'isonitrate 37,5 de la surface à 2 sels D<sup>I</sup> + Ca<sup>I</sup>, une cote d'eau de

$$221 \text{ mol.-g H}_2\text{O}$$

Connaissant la composition de la Solution initiale L<sub>1</sub> et de la Solution finale L<sub>2</sub>, on peut maintenant calculer la quantité de sel précipité et la quantité d'eau à évaporer.

On avait utilisé sous forme de Solution L<sub>1</sub> 100 éq.-g d'électrolytes contenant 35,0 éq.-g NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et 65,0 éq.-g PO<sub>4</sub><sup>---</sup>.

La Solution finale L<sub>2</sub> contient

$$\text{pour } 37,5 \text{ éq.-g NO}_3^- \rightarrow 62,5 \text{ éq.-g PO}_4^{---}$$

$$\text{donc pour } 35,0 \text{ éq.-g NO}_3^- \rightarrow 62,5 \cdot 35,0/37,5 = 58,3 \text{ éq.-g PO}_4^{---}$$

Il y a, par conséquent, élimination, sous forme de sel D<sup>I</sup>, de

$$65,0 - 58,3 = 6,7 \text{ éq.-g PO}_4^{---}$$

Puisque 1 mol.-g de sel D<sup>I</sup> (poids moléculaire 2355) renferme 54 éq.-g PO<sub>4</sub><sup>---</sup>, il y a cristallisation de

$$6,7/54 = 0,124 \text{ mol.-g de sel double D}^{\text{I}},$$

ce qui correspond à

$$0,124 \cdot 2355 = 292 \text{ g de sel double D}^{\text{I}} \text{ cristallisé.}$$

Partant de 100 éq.-g d'électrolytes sous forme de Solution L<sub>1</sub>, on a obtenu

$$100 - 6,7 = 93,3 \text{ éq.-g d'électrolytes dans la Solution L}_2$$

qui renferment

$$221 \cdot 93,3/100 = 206 \text{ mol.-g H}_2\text{O.}$$

Pour passer de la Solution L<sub>1</sub> à la Solution L<sub>2</sub>, il faut éliminer

$$285 - 206 = 79 \text{ mol.-g H}_2\text{O.}$$

Avec les 0,124 mol.-g de sel D<sup>I</sup> solide, on élimine  $10 \cdot 0,124 = 1,2$  mol.-g H<sub>2</sub>O sous forme d'eau de cristallisation.

La quantité d'eau à évaporer, à 25°, est donc

$$79 - 1,2 = 77,8 \text{ mol.-g H}_2\text{O}$$

ou

$$77,8 \cdot 18 = 1400 \text{ g H}_2\text{O.}$$

*4<sup>e</sup> problème: Quelle est l'évolution du corps de fond et de la phase liquide lorsqu'on évapore la solution au-delà du point L<sub>2</sub>?*

La Solution L<sub>2</sub> est saturée des deux phases solides D<sup>I</sup> et Ca<sup>I</sup>. L'élimination d'eau provoque la cristallisation d'une certaine quantité de Ca<sup>I</sup>, mais la trajectoire de la phase liquide ne peut pas quitter le domaine de saturation simultanée en D<sup>I</sup> + Ca<sup>I</sup> et pénétrer à l'intérieur du solide de saturation du Ca<sup>I</sup> aussi longtemps que le corps de fond renferme

du  $D^I$ . La cristallisation de  $Ca^I$  est donc accompagnée d'une redissolution du  $D^I$  primitivement précipité (la saturation en  $D^I$  est incongruente).

Pour établir la composition de la phase liquide (Solution  $L_3$ ) qui est obtenue au moment où tout le  $D^I$  est redissous, on opère de la façon suivante.

Le point figuratif de la Solution  $L_3$  est situé d'une part sur la surface à 2 sels  $D^I + Ca^I$ , d'autre part sur la droite  $h$  qui passe par le point figuratif de la phase solide (donc du phosphate monocalcique) et le point  $L_0$  de la solution d'électrolytes initiale. La construction se fait selon le même procédé que pour l'intersection de la droite  $g$  avec cette même surface à 2 sels.

On établit donc l'intersection du solide de saturation du  $D^I$  avec un plan vertical  $\mathcal{P}$  passant par  $h$ . Dans la projection  $\Pi$ , on obtient un triangle dont les sommets  $T$ ,  $U$  et  $V$  correspondent au passage des trois lignes à 3 sels par le plan  $\mathcal{P}$ . L'intersection de la droite  $h$  avec le côté du triangle représentant des solutions simultanément saturées de  $D^I + Ca^I$  est le point figuratif de la Solution  $L_3$ .

Dans le cas de notre exemple numérique, on trouve pour le point  $L_3$  une coordonnée verticale de 38,7 éq.-%  $NO_3^-$ .

La position de  $L_3$  étant ainsi connue, on peut encore établir sa cote d'eau à l'aide des isohydes de la fig. 5 selon le procédé décrit précédemment (voir fig. 6b).

La composition de la Solution  $L_3$  devient ainsi 19,7 éq.-%  $Ca^{++}$ ; 31,0 éq.-%  $NH_4^+$ ; 49,3 éq.-%  $H^+$ ; 38,7 éq.-%  $NO_3^-$ ; 61,3 éq.-%  $PO_4^{---}$ ; 212 mol.-g  $H_2O$ .

On peut en déduire que le point  $L_3$  sera atteint lorsqu'on a évaporé, dans l'étape  $L_2 \rightarrow L_3$ , 14 mol.-g  $H_2O$  (= 252 g  $H_2O$ ). Il y aura, dans ce cas, cristallisation de 1,6 mol.-g de phosphate monocalcique (= 403 g  $CaH_4(PO_4)_2, H_2O$ ).

Par l'évaporation de la Solution  $L_3$ , le  $Ca^I$  continue à cristalliser. Les données numériques de cette dernière opération pourraient être obtenues au moyen des diagrammes de solubilité se rapportant au solide de saturation du phosphate monocalcique (voir nos publications antérieures concernant le domaine de saturation du  $Ca^I$ ).

En résumé, les phénomènes suivants se produisent lors de l'évaporation, à 25°, de la Solution  $L_0$ :

	Trajectoire		Quantité totale d'eau évaporée	Quantité de $P_2O_5$ précipité en % du $P_2O_5$ total
1 <sup>re</sup> étape	$L_0 \rightarrow L_1$	aucune cristallisation.	115 mol.-g $H_2O$	—
2 <sup>e</sup> étape	$L_1 \rightarrow L_2$	crist. de $D^I$	78 mol.-g $H_2O$	10,3 (à l'état de $D^I$ )
3 <sup>e</sup> étape	$L_2 \rightarrow L_3$	crist. de $Ca^I$ , dissol. de $D^I$	14 mol.-g $H_2O$	14,8 (à l'état de $Ca^I$ )
4 <sup>e</sup> étape	$L_3 \rightarrow L_4$	crist. de $Ca^I$ seul		

### RÉSUMÉ.

1° Le présent mémoire concerne le domaine de saturation du phosphate double de calcium et d'ammonium  $Ca_9(NH_4)_4H_{32}(PO_4)_{18}, 10H_2O$  («sel double  $D^I$ ») dans le diagramme de solubilité du système quinaire  $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$  établi pour la température de 25°.

2° Le solide de saturation de ce sel est délimité par les surfaces à 2 sels suivantes:

- sel double  $D^I$  + phosphate monoammonique  $NH_4H_2PO_4$ ,
- sel double  $D^I$  + phosphate monocalcique  $CaH_4(PO_4)_2, H_2O$ ,
- sel double  $D^I$  + phosphate bicalcique  $CaHPO_4$ ,
- sel double  $D^I$  + nitrate d'ammonium  $NH_4NO_3$ .

3° Nous communiquons les résultats de 88 essais de saturation qui ont conduit à des solutions saturées à 25° de sel double D<sup>I</sup>. Ces valeurs ont été utilisées pour la construction d'un diagramme de solubilité du domaine de saturation du sel D<sup>I</sup>.

4° A l'aide d'un exemple numérique, nous discutons la manière d'employer le diagramme pour l'établissement des trajectoires d'évaporation.

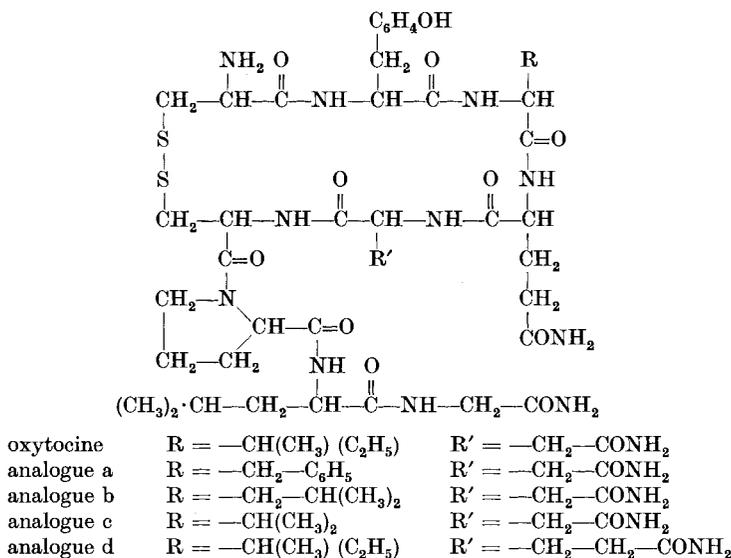
Laboratoire de Chimie minérale et analytique  
de l'Université de Lausanne.

### 168. Synthèse d'analogues structuraux de l'oxytocine

par R. A. Boissonnas, St. Guttman, P.-A. Jaquenoud et J.-P. Waller.

(12 VI 56)

Les travaux de *du Vigneaud* et coll. ont montré que les deux hormones posthypophysaires, l'oxytocine et la vasopressine, n'ont pas une spécificité absolue dans leur action physiologique, la vasopressine ayant une certaine activité oxytocique intrinsèque<sup>1)2)</sup> et l'oxytocine possédant une faible activité vasopressique<sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> E. A. Popenoe, J. C. Pierce, V. du Vigneaud & H. B. Van Dyke, Proc. Soc. Experimental Biology and Medicine **81**, 506 (1952).

<sup>2)</sup> H. C. Lawler & V. du Vigneaud, Proc. Soc. Experimental Biology and Medicine **84**, 114 (1953).

<sup>3)</sup> V. du Vigneaud, Experientia, Supplementum II, 14 (1955).