

dann auf Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und die Ätherschicht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die getrocknete organische Lösung lieferte nach dem Eindampfen 35 mg Kristalle, welche, zweimal aus Methylchlorid-Hexan umkristallisiert, konstant bei 197–198° schmolzen.  $[\alpha]_D = +98,5^\circ$  ( $c = 0,56$ ). IR.-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): Banden bei 3440 und 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Eine Mischprobe dieses Produktes mit der von BARAN<sup>24</sup>) beschriebenen Verbindung (Smp. 156–158°;  $[\alpha]_D = +103^\circ$ , in  $\text{CHCl}_3$ ) ergab eine Smp.-Erniedrigung. Auch waren die IR.-Spektren ( $\text{CHCl}_3$ ) beider Präparate nicht deckungsgleich.

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_4$  Ber. C 72,80 H 8,73% Gef. C 72,83 H 8,81%

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Herrn R. DOHNER, Org.-chem. Laboratorium der ETH, aufgenommen. Herrn H. GROSSMANN verdanken wir die Herstellung grösserer Mengen des Ausgangsketons I.

#### SUMMARY

1. A new two-step process for the functionalisation of the non-activated methyl group 19 of 5 $\alpha$ -steroids is described. In the first step UV.-irradiation of the 11-oxo-5 $\alpha$ -pregnane derivate I in ethanol gives rise to a preferential attack of the photochemically excited carbonyl on methyl group 19, leading to the formation of the tertiary cyclobutanol compound II in high yield. The latter, upon treatment with lead tetraacetate in benzene solution, undergoes selective fragmentation of the photochemically formed C-11 $\beta$ -C-19 bond furnishing the 19-hydroxy-11-oxo-5 $\alpha$ -pregnane compound V.

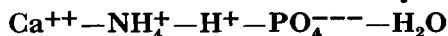
2. The O-mesyl derivative of V is cyclised by treatment with base to give the 11-oxo-5 $\alpha$ -9 $\beta$ ,19-cyclo-pregnane compound VII. The cyclopropyl ring of the latter is, in turn, hydrogenolytically cleaved in the course of the reduction with sodium and propanol giving the 11 $\alpha$ -hydroxy-5 $\alpha$ -pregnane derivative IX.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

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



#### XXI. Les solutions saturées à 0° et à 50° du système quaternaire



par R. Flatt, G. Brunisholz et R. Dagon

(6 X 61)

Dans une étude se rapportant au système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>), le diagramme de solubilité de ce système a été établi, à 25°, pour la région comprise entre les points figuratifs du phosphate monocalcique, du phosphate mono-ammonique et de l'acide phosphorique. L'existence des phases solides suivantes a été signalée:

<sup>1)</sup> S. CHAPUIS-GOTTREUX, thèse, Lausanne 1949.

<sup>2)</sup> R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & S. CHAPUIS-GOTTREUX, *Helv.* 34, 683, 884 (1951).

$\text{H}_3\text{PO}_4$ anhydre		
$2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$		
$\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$	(«sel de PARAVANO»)	(symbole $\text{NH}_4^{\text{I/IV}}$ )
$(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$		(symbole $\text{NH}_4^{\text{III/IX}}$ )
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$		(symbole $\text{NH}_4^{\text{I}}$ )
$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$		(symbole $\text{Ca}^{\text{I}}$ )
$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$		(symbole $\text{Ca}^{\text{II}}$ )
$5\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, 4\text{CaHPO}_4, 4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$		
(= $\text{Ca}_9(\text{NH}_4)_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18}, 10\text{H}_2\text{O}$ )		(symbole $\text{D}^{\text{I}}$ ).

Nous avons repris l'étude de ce système dans l'intention d'en construire les diagrammes correspondants pour les températures de  $0^\circ$  et  $50^\circ$ . La connaissance des isothermes de  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  et  $50^\circ$  devait permettre d'établir ensuite la polytherme de saturation pour l'intervalle de température de 0 à  $50^\circ$ .

Notre travail comprend l'établissement des diagrammes de solubilité suivants:

- I) Système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$
- II) Système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $50^\circ$
- III) Système ternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$
- IV) Système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$
- V) Système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $50^\circ$

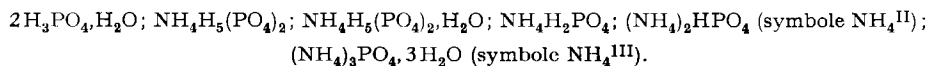
Le système ternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  a été étudié à  $50^\circ$  par DÉNÉRÉAZ<sup>3) 4)</sup>. Nous avons utilisé ses valeurs. Nous avons effectué quelques essais de contrôle concernant le système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à  $50^\circ$ , étudié par GERMOND<sup>5)</sup> et DÉNÉRÉAZ<sup>3) 6)</sup>.

Comme dans les travaux antérieurs concernant le système quinaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ , la composition des solutions saturées est calculée pour 100 équivalents-grammes d'électrolytes dissous. Nos isothermes de solubilité du système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  seront donc des diagrammes tri-dimensionnels ayant comme base un triangle dont les sommets sont les points figuratifs des composés  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (voir Helv. 34, 684, 892 (1951)). La coordonnée verticale est la «cote d'eau»; elle indique le nombre de moles  $\text{H}_2\text{O}$  nécessaire et suffisant pour dissoudre 100 équiv.-g de mélange d'électrolytes.

### I. Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ à $0^\circ$

MOUROMTZEV & NAZAROVA<sup>7)</sup> ont étudié de façon détaillée le système  $\text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$ . On trouve les valeurs numériques que ces auteurs ont obtenues dans une publication de WENDROW & KOBE<sup>8)</sup> concernant l'ensemble des travaux sur la solubilité des orthophosphates alcalins.

A la température de  $0^\circ$ , l'apparition des phases solides suivantes a été observée:



<sup>3)</sup> A. DÉNÉRÉAZ, thèse, Lausanne 1955.

<sup>4)</sup> R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & A. DÉNÉRÉAZ, Helv. 39, 473 (1956).

<sup>5)</sup> P. GERMOND, travail de diplôme, Lausanne 1949.

<sup>6)</sup> R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & A. DÉNÉRÉAZ, Helv. 39, 483 (1956).

<sup>7)</sup> B. A. MOUROMTZEV & L. A. NAZAROVA, Bull. Acad. Sci. URSS 7, 177 (1938).

<sup>8)</sup> B. WENDROW & K. A. KOBE, Chem. Reviews 54, 891 (1954).

En vue de compléter cette étude, nous avons effectué une série de déterminations de solubilité. Nos résultats sont consignés dans le tableau I. A l'aide des valeurs de ce tableau, nous avons construit le diagramme de solubilité du système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$  (fig. 1 et 2). Dans la fig. 1, nous avons également reporté les résultats de MOUROMTZEV & NAZAROVA (valeurs marquées par +). On

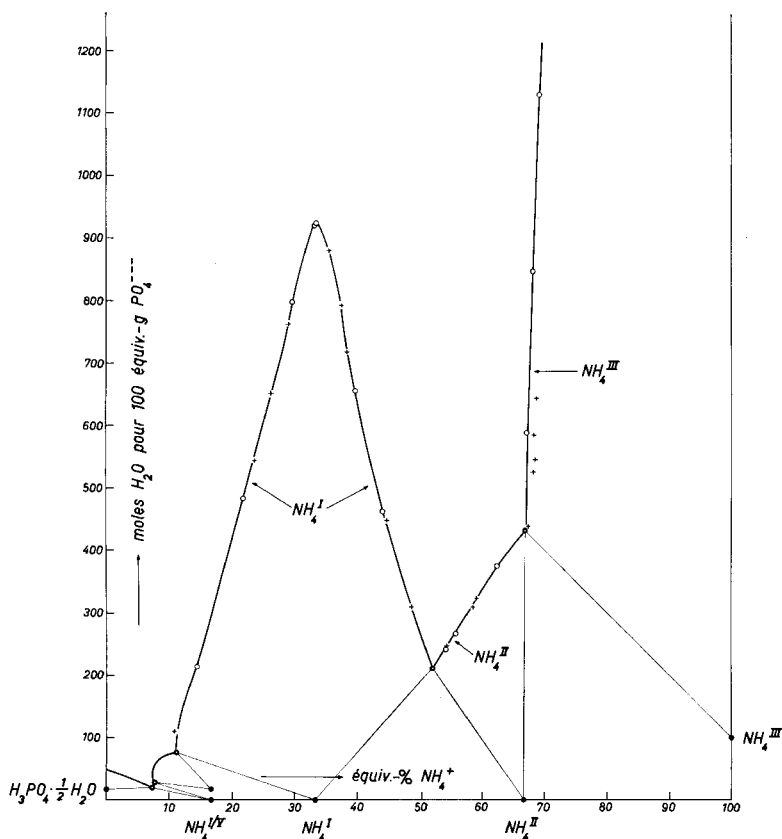


Fig. 1. Système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$

○ nos déterminations

+ déterminations de MOUROMTZEV & NAZAROVA

constate une bonne concordance dans les domaines de saturation des sels  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  et de l'acide phosphorique semi-hydraté. Par contre, il y a divergence en ce qui concerne les lignes de saturation des sels acides  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$  ainsi que du phosphate triammonique  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La fig. 2 représente le «côte acide» à une échelle agrandie. Les auteurs précités n'ont pas déterminé les coordonnées des points à 2 sels  $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2 + \text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>9)</sup> A. KOHLIK, thèse, Lausanne 1957.

<sup>10)</sup> E. LAVANCHY, thèse, Lausanne 1959.

*Commentaires.* -1. Parmi les divers phosphates d'ammonium, le phosphate triammonique est de beaucoup le moins soluble. D'après les essais de LAVANCHY<sup>10)</sup>, 100 g d'eau dissolvent à 0° 9,64 g  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ce qui correspond à une cote d'eau de 3900 moles  $\text{H}_2\text{O}$  pour 100 équiv.-g  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ .

Tableau I. Système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à 0°

N°	éq.-% $\text{NH}_4^+$	éq.-% $\text{H}^+$	moles $\text{H}_2\text{O}$	phases solides
a	0,0	100,0	48,2	} $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ } $\text{NH}_4^{\text{I/IV}}$ } $\text{NH}_4^{\text{I/IV}} + \text{NH}_4^{\text{I/IV}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ } $\text{NH}_4^{\text{I/IV}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ } $\text{NH}_4^{\text{I/IV}} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ } $\text{NH}_4^{\text{I}}$ } $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$ } $\text{NH}_4^{\text{II}}$ } $\text{NH}_4^{\text{II}} + \text{NH}_4^{\text{III}}$ } $\text{NH}_4^{\text{III}}$
b	0,0	100,0	48,7	
1	2,2	97,8	40,7	
2	3,8	96,2	34,6	
3	5,1	94,9	29,2	
4	6,1	93,9	24,1	
5	7,5	92,5	10,6	
6	7,3	92,7	20,1	
7	7,7	92,3	25,8	
8	7,3	92,7	33,0	
9	7,3	92,7	34,2	
10	7,2	92,8	43,8	
11	7,8	92,2	57,8	
12	8,7	91,3	66,3	
13	11,1	88,9	75,9	
14	11,1	88,9	77,2	
15	14,4	85,6	213	
16	21,8	78,2	483	
17	29,7	70,3	799	
18	33,1	66,9	920	
19	33,2	66,8	924	
20	39,8	60,2	656	
21	44,1	55,9	462	
22	51,9	48,1	211	
23	51,9	48,1	212	
24	52,4	47,6	212	
25	54,2	45,8	241	
26	55,8	44,2	267	
27	62,4	37,6	374	
28	66,8	33,2	432	
29	67,3	32,7	432	
30	67,2	32,8	589	
31	68,2	31,8	849	
32	69,1	30,9	1130	
c	100,0	0,0	3900	

a et b: valeurs obtenues par KOHLIK<sup>9)</sup>  
c: valeur obtenue par LAVANCHY<sup>10)</sup>

La ligne de saturation du phosphate triammonique descend vers le «côté acide» avec une très forte inclinaison, pour rencontrer celle du  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  aux coordonnées 67,1 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$  et 432 moles  $\text{H}_2\text{O}$ , donc très près du point figuratif de la solution qu'on obtient en saturant l'eau de phosphate diammonique seul (66,7 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$  et 428 moles  $\text{H}_2\text{O}$ ).

2. La courbe de saturation du phosphate diammonique descend vers le « côté acide » jusqu'au point à 2 sels  $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{II}}$  (52,1 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$  et 211 moles  $\text{H}_2\text{O}$ ). La solubilité du phosphate diammonique est de 57,1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/100$  g  $\text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$ .

Remarque: BUCHANAN & WINNER<sup>11)</sup> indiquent pour ce sel une solubilité de 42,9 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette valeur est inexacte sans aucun doute.

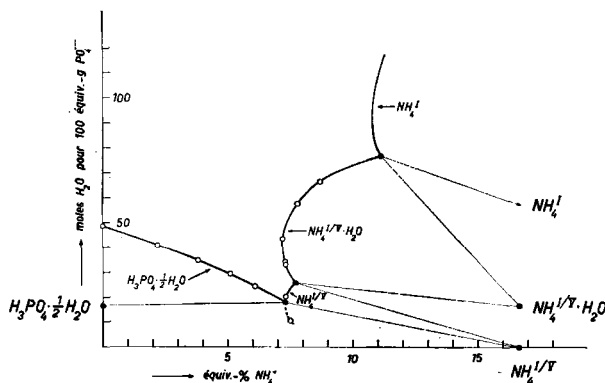


Fig. 2. Système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$   
 Domaines de saturation de  $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$

3. La courbe de saturation du phosphate monoammonique présente un maximum très accentué: 925 moles  $\text{H}_2\text{O}$  à l'abscisse 33,3 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$ . Des deux côtés du maximum, la pente est forte et presque constante. La partie rectiligne, du côté acide, prolongée jusqu'à l'abscisse, coupe cette dernière à la valeur 8,8 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$ . Expérimentalement, ce point ne peut être atteint, car, dans les solutions très concentrées d'acide phosphorique, le phosphate monoammonique se dissout entièrement et il se forme une nouvelle phase solide, le  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ .

La solubilité du phosphate monoammonique est de 23,0 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$  (SEIDELL<sup>12)</sup> donne 22,7 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ).

4. Les lignes de saturation du  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$  anhydre, qui présentent toutes deux un surplomb, se rencontrent au point à 2 sels  $\text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}$  anhydre (coordonnées: 7,7 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$  et 25,8 moles  $\text{H}_2\text{O}$ ).

5. La partie inférieure de la courbe du  $\text{NH}_4^{\text{I/V}}$  est métastable. Par extrapolation on trouve que la ligne de saturation du  $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$  coupe la ligne du  $\text{NH}_4^{\text{I/V}}$  aux valeurs suivantes: 7,3 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$  et 18,0 moles  $\text{H}_2\text{O}$ .

## II. Système ternaire $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ à $50^\circ$

Notre étude ne concerne que les domaines de saturation des phosphates monoammonique et diammonique.

Dans une publication antérieure<sup>6)</sup>, on trouve les résultats de 16 déterminations de solubilité appartenant à ces domaines. Nous avons fait 8 déterminations de

<sup>11)</sup> G. H. BUCHANAN & G. B. WINNER, Ind. Eng. Chemistry 12, 448 (1920).

<sup>12)</sup> A. SEIDELL, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 3<sup>e</sup> édit., New York 1940, p. 1116.

solubilité du phosphate monoammonique dans des mélanges d'eau et d'acide phosphorique. Nos valeurs sont consignées dans le tableau II. Le diagramme de la fig. 3 est construit à l'aide des valeurs de GERMOND et DÉNÉRÉAZ et des nôtres.

Tableau II. *Système ternaire  $NH_4^+-H^+-PO_4^{---}-H_2O$  à 50°*

N°	éq.-% $NH_4^+$	éq.-% $H^+$	moles $H_2O$	phases solides
33	14,5	85,5	29,7	} $NH_4^I$
34	15,1	84,9	50,1	
35	16,2	83,8	73,5	
36	17,6	82,4	95,9	
37	20,8	79,2	146	
38	24,4	75,6	200	
39	29,6	70,4	277	
40	31,5	68,5	302	

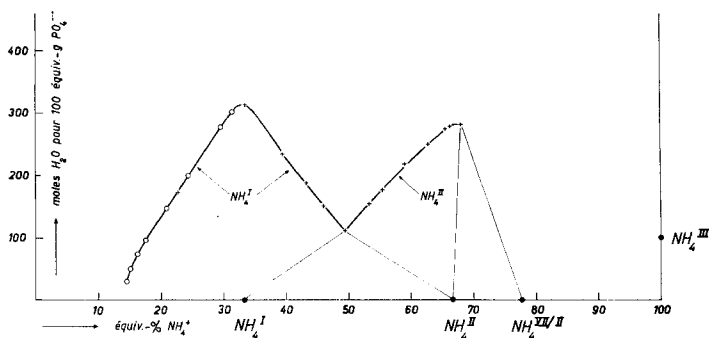


Fig. 3. *Système ternaire  $NH_4^+-H^+-PO_4^{---}-H_2O$  à 50°*

Domaines de saturation de  $NH_4H_2PO_4$  et  $(NH_4)_2HPO_4$

○ nos déterminations

+ déterminations de GERMOND et DÉNÉRÉAZ

*Commentaires.* A 50° les courbes de saturation des phosphates monoammonique et diammonique présentent la même allure qu'aux températures de 0° (voir fig. 1) et 25° (voir *Helv. 34*, 690 (1951)), mais les cotes d'eau sont fortement diminuées, les deux phosphates étant beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid.

On trouve pour la solubilité de ces sels dans l'eau les valeurs suivantes:

phosphate monoammonique	à 0°	: 23,0 g $NH_4HPO_4$ /100 g $H_2O$
phosphate monoammonique	à 25°	: 41,4 g $NH_4HPO_4$ /100 g $H_2O$
phosphate monoammonique	à 50°	: 68,3 g $NH_4HPO_4$ /100 g $H_2O$
phosphate diammonique	à 0°	: 57,1 g $(NH_4)_2HPO_4$ /100 g $H_2O$
phosphate diammonique	à 25°	: 70,2 g $(NH_4)_2HPO_4$ /100 g $H_2O$
phosphate diammonique	à 50°	: 87,8 g $(NH_4)_2HPO_4$ /100 g $H_2O$

### III. Système ternaire $Ca^{++}-H^+-PO_4^{---}-H_2O$ à 0°

Lors de l'établissement du diagramme de solubilité du système ternaire  $Ca^{++}-H^+-PO_4^{---}-H_2O$  à 0°, nous avons rencontré dans les corps de fond les phosphates de calcium suivants:

phosphate monocalcique monohydraté	$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
phosphate bicalcique dihydraté	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
phosphate bicalcique anhydre	$\text{CaHPO}_4$

Les phosphates bicalciques sont très peu solubles; le phosphate monocalcique se dissout facilement, mais sa solubilité est incongrue. Traité par de l'eau, il s'hydrolyse partiellement en formant un précipité de phosphate bicalcique.

Les résultats de nos essais sont consignés dans le tableau III. La fig. 4 en donne le diagramme.

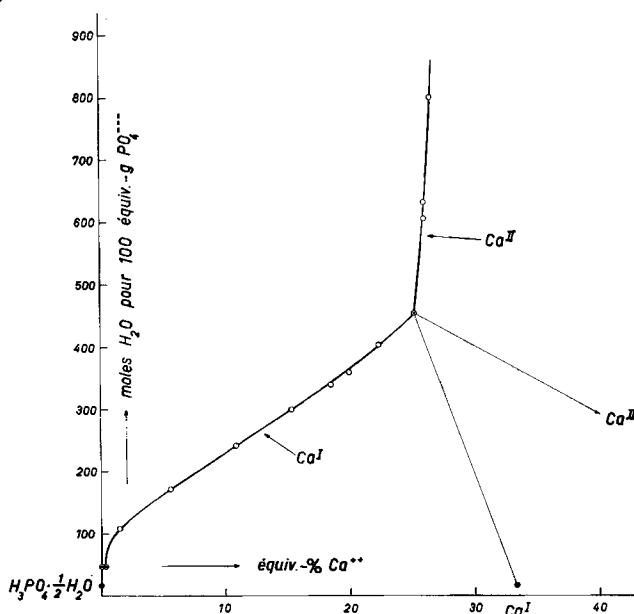


Fig. 4. Système ternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$

Tableau III. Système ternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$

N°	éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{H}^+$	moles $\text{H}_2\text{O}$	phases solides
a	0,0	100,0	48,2	} $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
b	0,0	100,0	48,7	
41	1,5	98,5	108	} $\text{Ca}^{\text{I}}$
42	5,5	94,5	171	
43	10,8	89,2	241	
44	15,3	84,7	300	
45	18,5	81,5	340	
46	19,9	80,1	359	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
47	22,3	77,7	404	
48	25,1	74,9	452	} $\text{Ca}^{\text{II}}$
49	25,8	74,2	631	
50	25,9	74,1	606	
51	26,4	73,6	799	

a et b: valeurs obtenues par KOHLIK<sup>9)</sup>

Tableau IV. *Système quaternaire  $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-PO_4^{---}-H_2O$  à  $0^\circ$* 

N°	éq.-% $Ca^{++}$	éq.-% $NH_4^+$	éq.-% $H^+$	moles $H_2O$	phases solides
<i>Points à 3 sels</i>					
52	9,1	11,1	79,8	214	} $Ca^I + NH_4^I + D^I$
53	9,1	11,1	79,8	215	
54	21,8	3,6	74,6	389	} $Ca^I + D^I + Ca^{II}$
55	21,9	3,5	74,6	391	
56	12,4	16,4	71,2	436	} $D^I + NH_4^I + Ca^{II}$
<i>Lignes à 2 sels</i>					
57	2,2	10,8	87,0	114	} $Ca^I + NH_4^I$
58	2,4	10,8	86,8	118	
59	5,6	10,9	83,5	170	
60	8,1	10,9	81,0	200	
61	8,8	11,0	80,2	211	} $Ca^I + D^I$
62	11,5	9,4	79,1	249	
63	15,1	7,1	77,8	304	} $Ca^I + Ca^{II}$
64	21,3	3,8	74,9	381	
65	24,1	1,2	74,7	427	} $NH_4^I + D^I$
66	9,6	11,1	79,3	225	
67	10,6	11,8	77,6	255	
68	11,7	12,8	75,5	305	
69	11,9	13,4	74,7	323	} $NH_4^I + Ca^{II}$
70	12,3	14,3	73,4	362	
71	12,4	15,8	71,8	416	
72	12,4	16,0	71,6	426	
73	3,0	29,6	67,4	825	} $NH_4^I + Ca^{II}$
74	7,0	24,1	68,9	666	
75	9,6	20,6	70,0	555	} $Ca^{II} + D^I$
76	14,8	13,0	72,2	435	
77	17,2	10,1	72,7	433	
78	17,5	9,6	72,9	443	
79	19,2	7,4	73,4	434	} $Ca^{II} + D^I$
80	19,9	6,0	74,1	408	
81	20,0	5,9	74,1	403	

*Commentaires.* – 1. Partant du point à 2 sels  $Ca^I + Ca^{II}$ , la ligne de saturation du  $Ca^I$  est d'abord presque droite, puis la pente s'accroît et, finalement, la courbe se dirige vers le point figuratif de la solution saturée de  $2H_3PO_4, H_2O$  du système binaire  $H_3PO_4-H_2O$ , avec une tangente presque verticale. Le diagramme montre que le phosphate monocalcique est pratiquement insoluble dans l'acide phosphorique de haute concentration.

2. Puisque la solubilité du  $Ca^I$  dans l'acide phosphorique concentré est très faible, le point à 2 sels  $Ca^I + 2H_3PO_4, H_2O$  se trouve au voisinage immédiat du point figuratif de la solution saturée de  $2H_3PO_4, H_2O$  du système binaire  $H_3PO_4-H_2O$ .

3. La ligne de saturation du  $Ca^{II}$  monte du point à 2 sels  $Ca^I + Ca^{II}$  (25,1 équiv.-%  $Ca^{++}$  et 452 moles  $H_2O$ ) avec une très forte inclinaison.

Nous ne pouvons indiquer avec certitude si, dans les essais concernant la saturation en phosphate bicalcique, le corps de fond stable est le sel dihydraté ou le sel



Tableau IV (suite)

N°	éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	éq.-% H <sup>+</sup>	moles H <sub>2</sub> O	phases solides
<i>Solutions saturées de 1 sel</i>					
82	1,3	4,9	93,8	99	} Ca <sup>I</sup>
83	3,9	4,8	91,3	149	
84	6,1	5,5	88,4	181	
85	7,4	4,8	87,8	200	
86	10,8	4,6	84,6	242	
87	11,0	2,4	86,6	243	
88	12,7	5,9	81,4	266	
89	12,7	2,2	85,1	269	
90	15,0	6,9	78,1	296	
91	15,4	6,6	78,0	305	
92	16,0	5,5	78,5	309	} NH <sub>4</sub> <sup>I</sup>
93	16,7	5,5	77,8	321	
94	17,5	2,6	79,9	328	
95	18,9	0,2	80,9	350	
96	1,4	28,5	70,1	777	
97	1,8	23,9	74,3	598	
98	2,7	26,0	71,3	689	
99	5,7	23,1	71,2	618	
100	6,1	14,6	79,3	304	
101	7,2	16,9	75,9	408	
102	8,2	12,7	79,1	262	} D <sup>I</sup>
103	14,0	10,2	75,8	330	
104	15,8	12,1	72,1	453	

anhydre. Sans aucun doute, la différence de solubilité des deux phosphates bicalciques ne peut être que très faible. Donc les deux courbes de saturation du CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O et du CaHPO<sub>4</sub> anhydre sont presque confondues<sup>13)</sup>.

Remarque: Le diagramme de solubilité du système ternaire Ca<sup>++</sup>-H<sup>+</sup>-PO<sub>4</sub><sup>---</sup>-H<sub>2</sub>O a été établi, pour la température de 50°, par DÉNÉRÉAZ<sup>3) 4)</sup>. Les valeurs de cette étude ont été employées pour la construction des isohydrés dans le diagramme du système quaternaire Ca<sup>++</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-H<sup>+</sup>-PO<sub>4</sub><sup>---</sup>-H<sub>2</sub>O à 50°.

#### IV. Système quaternaire Ca<sup>++</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-H<sup>+</sup>-PO<sub>4</sub><sup>---</sup>-H<sub>2</sub>O à 0°

Le diagramme de solubilité établi pour 25° par S. CHAPUIS-GOTTREUX<sup>14)</sup> montre que les sels CaH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et Ca<sub>9</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>H<sub>32</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>18</sub>·10H<sub>2</sub>O (sel double D<sup>I</sup>) possèdent des domaines de saturation étendus. Par contre, les phases solides H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>H<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H<sub>9</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ont des surfaces de saturation très étroites le long du côté H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> du diagramme.

Le but essentiel de notre étude à 0° était de connaître exactement l'étendue et la forme des trois surfaces principales, c'est-à-dire les surfaces de saturation de Ca<sup>I</sup>, NH<sub>4</sub><sup>I</sup> et D<sup>I</sup>.

Nous avons effectué 53 déterminations de solubilité (voir tableau IV) qui nous ont donné des solutions saturées contenant les trois cations Ca<sup>++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et H<sup>+</sup> du

<sup>13)</sup> J. D'ANS & R. KNÜTTER, *Angew. Chem.* 23, 578 (1953).

<sup>14)</sup> R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & S. CHAPUIS-GOTTREUX, *Helv.* 34, 892 (1951).

système quaternaire étudié. Leurs points figuratifs se trouvent donc à l'intérieur du triangle  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CaH}_4(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Pour la construction du diagramme, nous disposons encore des valeurs se rapportant aux deux systèmes limites  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}^{++}\text{-H}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-H}_2\text{O}$  décrits ci-dessus. Ce diagramme est représenté à la fig. 5.

*Commentaires.* - 1. Dans le triangle délimité par les points figuratifs de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  on trouve les surfaces de saturation de 7 phases solides qui sont celles de  $2\text{H}_3\text{PO}_4\text{,H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2\text{,H}_2\text{O}$  ( $\text{Ca}^{\text{I}}$ ),  $\text{CaHPO}_4$  ( $\text{Ca}^{\text{II}}$ ),  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$  anhydre ( $\text{NH}_4^{\text{I/V}}$ ),  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2\text{,H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4^{\text{I/V}}\text{,H}_2\text{O}$ ),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\text{NH}_4^{\text{I}}$ ) et sel double  $\text{D}^{\text{I}}$ . Les surfaces de  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ca}^{\text{II}}$ ,  $\text{NH}_4^{\text{I}}$  et  $\text{D}^{\text{I}}$  occupent la presque totalité de la surface du triangle. Les surfaces de  $2\text{H}_3\text{PO}_4\text{,H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^{\text{I/V}}$  et  $\text{NH}_4^{\text{I/V}}\text{,H}_2\text{O}$  sont très petites.

La fig. 5 montre, en traits gras, les lignes représentant des solutions saturées de 2 phases solides (lignes à 2 sels), et, en traits fins, des courbes d'égales cotes d'eau («isohydes») dans la projection des surfaces de  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ,  $\text{NH}_4^{\text{I}}$  et  $\text{D}^{\text{I}}$ .

2. 12 lignes à 2 sels séparent les surfaces de saturation mentionnées ci-dessus. Ce sont les lignes suivantes:

- |   |   |
|---|---|
| a) $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$                       | g) $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$                            |
| b) $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$                         | h) $\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$                           |
| c) $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$                      | i) $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$                         |
| d) $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}\text{,H}_2\text{O}$ | j) $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}\text{,H}_2\text{O}$   |
| e) $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}$                    | k) $\text{NH}_4^{\text{I/V}}\text{,H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}$ |
| f) $\text{Ca}^{\text{I}} + 2\text{H}_3\text{PO}_4\text{,H}_2\text{O}$   | l) $\text{NH}_4^{\text{I/V}} + 2\text{H}_3\text{PO}_4\text{,H}_2\text{O}$   |

Les lignes a, b, c, g, h et i ont été établies expérimentalement, les lignes d, e, f, j, k et l par interpolation.

3. La surface de saturation du phosphate monocalcique est délimitée par les lignes à 2 sels a à f. Le point figuratif du  $\text{Ca}^{\text{I}}$  solide se trouve en dehors de la projection de la surface de saturation de ce sel, la solubilité de ce dernier étant incongruente. Le point culminant de la surface de saturation de  $\text{Ca}^{\text{I}}$  (cote 452 moles  $\text{H}_2\text{O}$ ; point F du tableau V) correspond à la solution saturée en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ , exempte de cation  $\text{NH}_4^+$ . De là, la surface s'abaisse vers le plan du système ternaire limite  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-H}_2\text{O}$ . La pente est d'abord régulière (isohydes presque équidistantes), puis s'accroît dans le domaine des faibles cotes d'eau et se termine presque verticalement. Le point à 3 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I/V}} + 2\text{H}_3\text{PO}_4\text{,H}_2\text{O}$  est le point le plus bas de la surface de saturation du  $\text{Ca}^{\text{I}}$  (cote 18 moles  $\text{H}_2\text{O}$ ; point H du tableau V). Dans le domaine des solutions contenant  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en forte proportion, la surface du  $\text{Ca}^{\text{I}}$  se termine à très petite distance de la face du système ternaire  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-H}_2\text{O}$ .

4. Le phosphate monoammonique a une solubilité congruente; par conséquent, son point figuratif se trouve dans la projection de la surface de saturation du  $\text{NH}_4^{\text{I}}$ . Le point culminant de la surface est à la verticale du point figuratif du  $\text{NH}_4^{\text{I}}$  solide. Sa cote est de 925 moles  $\text{H}_2\text{O}$  (point E du tableau V), ce qui correspond à une solubilité de 23,0 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dans 100 g d'eau ou à 18,7 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dans 100 g de solution saturée.

Le phosphate bicalcique est très peu soluble dans une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  exempte de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  libre. C'est pourquoi, dans la fig. 5, la ligne à 2 sels  $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$  passe très près du point figuratif du  $\text{NH}_4^{\text{I}}$ .

La surface du  $\text{NH}_4^I$  s'abaisse ensuite fortement en direction du point figuratif du  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour atteindre une cote de 76,5 moles  $\text{H}_2\text{O}$  le long de la ligne à 2 sels  $\text{NH}_4^I + \text{NH}_4^{I/V}, \text{H}_2\text{O}$  (point D du tableau V).

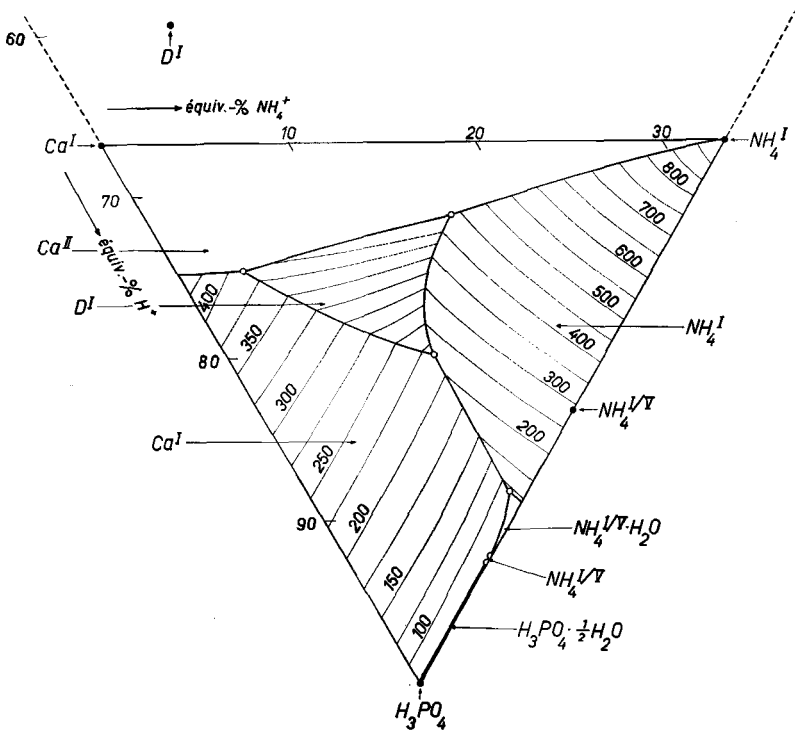


Fig. 5. Système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4---\text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$

Lignes à 2 sels et isohydrés.

Projection du diagramme spatial sur le triangle de base

La largeur de la surface du  $\text{NH}_4^I$  augmente jusqu'au point à 3 sels  $\text{D}^I + \text{NH}_4^I + \text{Ca}^{II}$  (point M), puis diminue pour atteindre d'abord le point  $\text{Ca}^I + \text{NH}_4^I + \text{D}^I$  (point K), puis le point  $\text{Ca}^I + \text{NH}_4^I + \text{NH}_4^{I/V}, \text{H}_2\text{O}$  (point J).

5. Le triangle intercalé entre les surfaces de saturation du  $\text{Ca}^I$ , du  $\text{Ca}^{II}$  et du  $\text{NH}_4^I$  appartient aux solutions saturées du sel double  $\text{D}^I$ . La surface s'abaisse vers le «côté acide». Comparativement au diagramme du système quaternaire établi pour  $25^\circ$ <sup>14)</sup>, on constate un déplacement de la surface du  $\text{D}^I$  vers la gauche. L'hydrolyse du sel double  $\text{D}^I$  étant moins forte à  $0^\circ$  qu'à  $25^\circ$ , la surface du  $\text{D}^I$  augmente à cause du recul de la surface du  $\text{Ca}^{II}$  vers le «côté basique».

6. A cause de la très faible solubilité du phosphate monocalcique dans les solutions contenant  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en forte proportion, les surfaces de saturation du  $\text{NH}_4^{I/V}, \text{H}_2\text{O}$ , du  $\text{NH}_4^{I/V}$  et du  $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$  sont représentées par des bandes très étroites

Tableau V. *Système quaternaire*  $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$   
 Points invariants dans le domaine délimité par les points figuratifs de  
 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$

	éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{NH}_4^+$	éq.-% $\text{H}^+$	moles $\text{H}_2\text{O}$	phases solides
A	—	—	100,0	48,4	$2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$
B	—	7,3	92,7	18,0	$2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}$
C	—	7,7	92,3	25,8	$\text{NH}_4^{\text{I/V}} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O}$
D	—	11,1	88,9	76,5	$\text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I}}$
E	—	33,3	66,7	925	$\text{NH}_4^{\text{I}}$
F	25,1	—	74,9	452	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
G	0,2	—	99,8	48,4	$\text{Ca}^{\text{I}} + 2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$
H	traces	7,3	92,7	18	$\text{Ca}^{\text{I}} + 2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}$
I	traces	7,7	92,3	26	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I/V}} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O}$
J	1,0	10,8	88,2	76	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I/V}}, \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^{\text{I}}$
K	9,1	11,1	79,8	215	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$
L	21,9	3,5	74,6	390	$\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
M	12,4	16,4	71,2	436	$\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$

A: système binaire  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ²).  
 E: système binaire  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .  
 B, C, D: système ternaire  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$ .  
 F, G: système ternaire  $\text{Ca}^{++}\text{-H}^+\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$ .  
 H, I, J, K, L, M: système quaternaire  $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$ .  
 Valeurs expérimentales: A, C, D, E, F, K, L, M.  
 Valeurs interpolées: B, G, H, I, J.

situées entre la surface du  $\text{Ca}^{\text{I}}$  et la face verticale représentant le système ternaire limite  $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$ .

7. Nous avons réuni dans le tableau V les coordonnées des points invariants de l'isotherme de  $0^\circ$  pour le système quaternaire  $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$  et des systèmes ternaires et binaires limites.

#### V. Système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$ à $50^\circ$

Nous avons établi le diagramme de solubilité du système quaternaire  $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$  à la température de  $50^\circ$  à l'aide de 60 déterminations concernant l'intérieur du triangle représentatif (tableau VI) et des valeurs se rapportant aux systèmes limites (tableau II et valeurs de DÉNÉRÉAZ³)⁴). Le diagramme représenté dans la fig. 6 montre les domaines de saturation des trois phases solides principales, soit  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ,  $\text{NH}_4^{\text{I}}$  et  $\text{D}^{\text{I}}$  (lignes à 2 sels et isohydrés).

*Commentaires.* — 1. Par rapport aux diagrammes établis pour  $0^\circ$  et  $25^\circ$ , on observe un déplacement des lignes à 2 sels  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ ,  $\text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$  et  $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$  dans la direction du point figuratif de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  car, à  $50^\circ$ , l'hydrolyse des sels de calcium solubles est plus forte, ce qui augmente le domaine des solutions saturées en phosphate bicalcique.

2. Ce déplacement provoque la diminution des surfaces de saturation de  $\text{Ca}^{\text{I}}$ ,  $\text{D}^{\text{I}}$  et  $\text{NH}_4^{\text{I}}$ . Ce fait est particulièrement sensible pour la surface du sel double. En effet, on trouve que la surface de saturation du  $\text{D}^{\text{I}}$  couvre:

à 0° 8% de la surface du triangle  $H_3PO_4-Ca^I-NH_4^I$

à 25° 4% de la surface du triangle  $H_3PO_4-Ca^I-NH_4^I$

à 50° 0,4% de la surface du triangle  $H_3PO_4-Ca^I-NH_4^I$

On en conclut que la surface de saturation du  $D^I$  doit disparaître entre 50° et 60°.

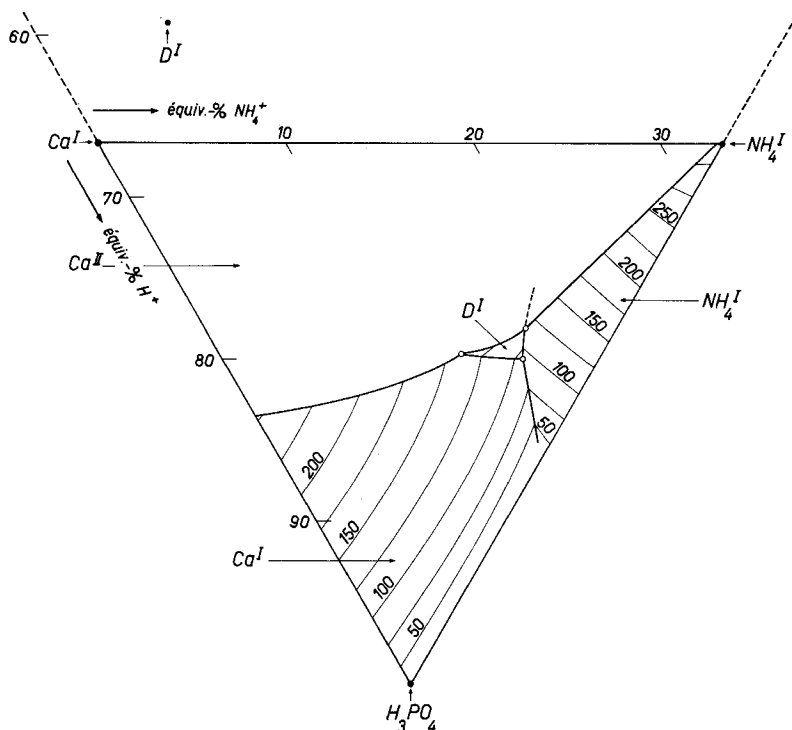


Fig. 6. Système quaternaire  $Ca^{++}-NH_4^+-H^+-PO_4^{---}-H_2O$  à 50°

Surfaces de saturation du phosphate monocalcique, du phosphate monoammonique et du sel double  $D^I$

3. En comparant les diagrammes établis pour 0°, 25° et 50°, on voit que la ligne de saturation  $Ca^I + NH_4^I$  est déplacée de gauche à droite par l'élévation de la température. Ceci provient du fait que l'augmentation de la solubilité par chauffage est plus forte pour le  $NH_4^I$  que pour le  $Ca^I$ .

La cote d'eau  $f$  des solutions saturées de  $Ca^I$  contenant 85 équiv.-%  $H^+$  et 15 équiv.-%  $Ca^{++}$  (système ternaire limite  $Ca^{++}-H^+-PO_4^{---}-H_2O$ ) varie de la façon suivante:

0°	$f_0 = 296$	}	diminution: 8,4% de $f_0$
25°	$f_{25} = 271$		
50°	$f_{50} = 238$	}	diminution: 12,2% de $f_{25}$

Par contre, la variation de solubilité du  $NH_4H_2PO_4$  dans l'eau est donnée par les valeurs suivantes:

0°	$f_0 = 925$	}	diminution: 43,7% de $f_0$
25°	$f_{25} = 520$		
50°	$f_{50} = 313$	}	diminution: 39,8% de $f_{25}$

4. La surface de saturation du  $\text{Ca}^{\text{I}}$  est, à  $50^\circ$ , du même type qu'à  $0^\circ$  et  $25^\circ$ . Le point culminant a une cote d'eau de 253 moles  $\text{H}_2\text{O}$ . La pente est d'abord presque constante, puis l'inclinaison s'accroît en direction des solutions fortement acides.

5. Il en est de même pour la surface de saturation du  $\text{NH}_4^{\text{I}}$  (point culminant au point figuratif de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  à la cote de 313 moles  $\text{H}_2\text{O}$ ).

6. Dans le tableau VII, nous indiquons les coordonnées des points invariants que nous avons rencontrés dans les parties étudiées du diagramme de  $50^\circ$ .

Tableau VI. *Système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  à  $50^\circ$*

N°	éq.-% $\text{Ca}^{++}$	éq.-% $\text{NH}_4^+$	éq.-% $\text{H}^+$	moles $\text{H}_2\text{O}$	phases solides
<i>Points à 3 sels</i>					
a	4,1	16,1	79,8	92,6	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$ } $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ } $\text{D}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
105	4,0	16,0	80,0	93,0	
106	7,5	12,9	79,6	141	
107	4,8	17,1	78,1	114	
108	4,9	17,1	78,0	115	
<i>Lignes à 2 sels</i>					
109	0,9	14,4	84,7	37,7	} $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ } $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$ } $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$ } $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$
110	1,5	14,8	83,7	53,3	
111	2,4	15,2	82,3	69,5	
112	3,4	15,6	81,0	82,8	
113	4,1	15,9	80,0	92,9	
114	3,9	15,9	80,2	90,2	
115	4,7	15,3	80,0	101	
116	5,7	13,7	80,6	132	
117	6,1	14,2	79,7	121	
118	6,8	13,5	79,7	131	
119	7,3	13,1	79,6	139	
120	7,7	12,9	79,4	142	
121	8,1	11,5	80,4	160	
122	8,8	10,3	80,9	160	
123	10,3	8,4	81,3	178	
124	11,3	6,9	81,8	196	
125	12,1	5,6	82,3	205	
126	13,0	4,4	82,6	214	
127	14,7	2,2	83,1	234	
128	16,5	0,0	83,5	253	
129	4,2	16,1	79,7	96,8	
130	4,2	16,1	79,7	97,0	
131	4,5	16,4	79,1	103	
132	4,8	16,9	78,3	111	
133	5,1	17,4	77,5	120	
134	5,2	17,7	77,1	125	
135	5,6	18,6	75,8	141	
a: Valeur de LAUBER <sup>15)</sup> .					

<sup>15)</sup> R. FLATT, G. BRUNISHOLZ & E. LAUBER, *Helv.* 36, 1971 (1953).

Tableau VI (suite)

N°	éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	éq.-% H <sup>+</sup>	moles H <sub>2</sub> O	phases solides	
136	0,5	32,4	67,1	302	} NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup>	
137	1,1	30,2	68,7	284		
138	2,0	27,1	70,9	246		
139	2,9	24,1	73,0	206		
140	3,8	21,1	75,1	169		
141	3,9	20,7	75,4	165		
142	4,3	18,7	77,0	136		
143	4,6	18,2	77,2	130		
144	5,4	15,8	78,8	121		
145	6,0	15,0	79,0	122		
<i>Solutions saturées de 1 sel</i>						
146	1,0	4,0	95,0	51,8		} Ca <sup>I</sup>
147	1,1	9,9	89,0	52,5		
148	3,6	5,1	91,3	102		
149	3,6	10,0	86,4	102		
150	4,7	14,9	80,4	109		
151	7,2	4,8	88,0	150		
152	7,3	9,7	83,0	148		
153	8,0	12,5	79,5	145		
154	9,2	9,7	81,1	163		
155	11,1	4,9	84,0	194		
156	15,2	1,0	83,8	238		
157	0,9	17,2	81,9	97		
158	0,9	20,8	78,2	152		
159	1,5	24,1	74,4	202		
160	2,8	17,5	79,7	111		
161	3,2	19,6	77,2	146		
162	6,4	13,9	79,7	128		
163	5,6	16,1	78,3	145		
					} NH <sub>4</sub> <sup>I</sup>	
					} D <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup>	
					} Ca <sup>I</sup>	
					} NH <sub>4</sub> <sup>I</sup>	
					} D <sup>I</sup>	
					} Ca <sup>II</sup>	

Tableau VII. Points invariants de l'isotherme de 50° du système quaternaire  
Ca<sup>++</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-H<sup>+</sup>-PO<sub>4</sub><sup>----</sup>-H<sub>2</sub>O

	éq.-% Ca <sup>++</sup>	éq.-% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	éq.-% H <sup>+</sup>	moles H <sub>2</sub> O	phases solides
E	—	33,3	66,7	313	NH <sub>4</sub> <sup>I</sup>
F	16,5	—	83,5	253	Ca <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup>
K	4,0	16,0	80,0	92,8	Ca <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> + D <sup>I</sup>
L	7,5	12,9	79,6	141	Ca <sup>I</sup> + D <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup>
M	4,8	17,1	78,1	115	D <sup>I</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>I</sup> + Ca <sup>II</sup>

## VI. Les polythermes

La connaissance des isothermes de saturation de 0°, 25° et 50° permet la construction des polythermes de 0° à 50° du système quaternaire Ca<sup>++</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-H<sup>+</sup>-PO<sub>4</sub><sup>----</sup>-H<sub>2</sub>O et de ses systèmes ternaires limites.

A. *Système ternaire*  $\text{Ca}^{++}\text{-H}^+\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$ . Le domaine de saturation du phosphate monocalcique est représenté par un diagramme tridimensionnel, dont les coordonnées sont:

$$\begin{aligned} a &= \text{équiv.}\% \text{Ca}^{++} \\ f &= \text{cote d'eau} \\ t &= \text{température} \end{aligned}$$

Les points figuratifs de toutes les solutions saturées de  $\text{Ca}^{\text{I}}$  sont situées sur une surface dans ce diagramme spatial. On obtient un diagramme plan par projection,

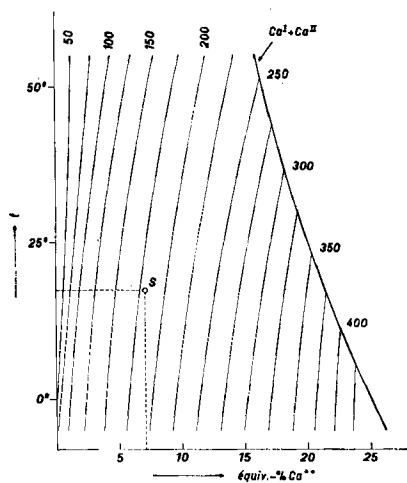


Fig. 7. *Polytherme de saturation en phosphate monocalcique de 0° à 50°*  
Isohydes de 50, 75, 100, ... 425 moles  $\text{H}_2\text{O}$  pour 100 équiv.-g d'électrolytes

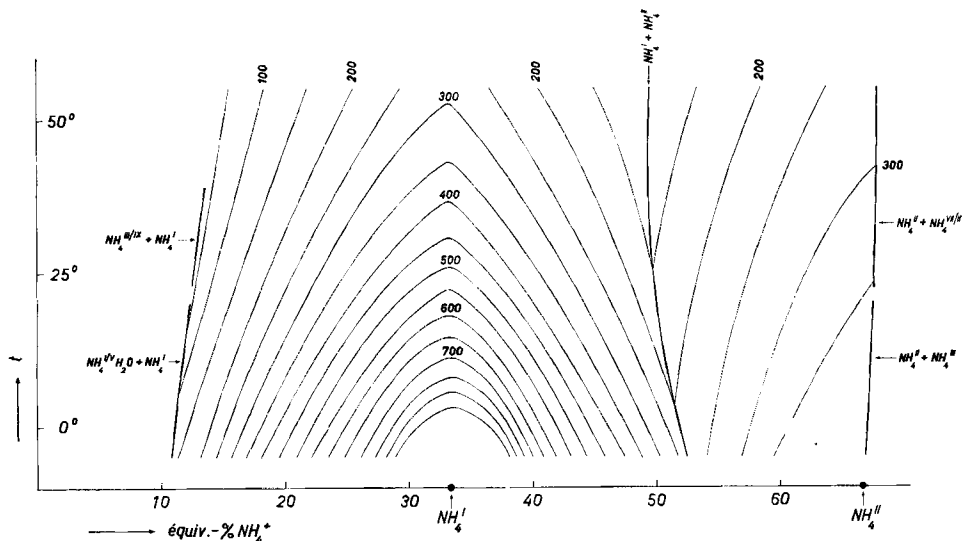


Fig. 8. *Polytherme de saturation en phosphate monoammonique et en phosphate diammonique de 0° à 50°*



dans la direction des cotes d'eau sur le plan  $(a, t)$ , de coupes parallèles aux axes  $a$  et  $t$ . Les lignes d'intersection de la surface du  $\text{Ca}^I$  avec ces plans sont des isohydes. La fig. 7 montre ce diagramme.

On voit, par exemple, qu'il faut ajouter à 100 équiv.-g d'un mélange de phosphate de calcium et d'acide phosphorique contenant 7,1 équiv.-g  $\text{Ca}^{++}$  et 92,9 équiv.-g  $\text{H}^+$  180 moles  $\text{H}_2\text{O}$  pour obtenir à 17,5° la dissolution intégrale de ce mélange (point S de la fig. 7).

B. *Système ternaire  $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$* . Le diagramme de la fig. 8 est construit selon les mêmes principes que celui de la fig. 7. L'abscisse indique les équiv.-%  $\text{NH}_4^+$  d'un mélange de phosphate d'ammonium et d'acide phosphorique. Dans le domaine de saturation du phosphate monoammonique, on a construit les isohydes de 50 à 850 moles  $\text{H}_2\text{O}$  pour 100 équiv.-g de phosphates. Dans la surface de saturation du phosphate diammonique, on trouve les isohydes de 150, 200, 250, 300 et 350. Les deux domaines sont séparés par la polytherme de saturation simultanée en  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

D'après ce diagramme, on trouve, par exemple, qu'un mélange de phosphates d'ammonium contenant 40 équiv.-g  $\text{NH}_4^+$  et 300 moles  $\text{H}_2\text{O}$  pour 100 équiv.-g d'électrolytes doit être chauffé à 35° pour la dissolution intégrale des sels.

C. *Système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$* . – a) *Solutions saturées d'une seule phase solide*. Une solution appartenant au système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  est définie par 4 valeurs:

1° température =  $t$ ,

2° teneur relative en  $\text{Ca}^{++}$  = équiv.-%  $\text{Ca}^{++}$  =  $a$ ,

3° teneur relative en  $\text{NH}_4^+$  = équiv.-%  $\text{NH}_4^+$  =  $b$ ,

4° teneur relative en  $\text{H}_2\text{O}$  = « cote d'eau » = moles  $\text{H}_2\text{O}$  pour 100 équiv.-g d'électrolytes =  $f$ .

La teneur relative en  $\text{H}^+$  est donnée par la relation: équiv.-%  $\text{H}^+$  =  $100 - a - b$ .

S'il s'agit de solutions saturées d'une seule phase solide, il n'y aura que 3 variables indépendantes, une des 4 coordonnées étant définie lorsque les 3 autres sont données.

Un diagramme représentant toutes les solutions saturées en  $\text{Ca}^I$  dans un certain intervalle de température et donnant, par exemple,  $f$  en fonction de  $a$ ,  $b$  et  $t$ , serait par conséquent tétradimensionnel.

Les diagrammes de solubilité dont nous disposons pour les températures de 0°, 25° et 50° permettent toutefois d'établir, avec une précision suffisante, les cotes d'eau de solutions saturées en  $\text{Ca}^I$  à n'importe quelle température comprise entre 0° et 50°.

L'exemple suivant illustre la manière d'opérer: On désire connaître, pour la température de 35°, la cote d'eau (valeur de  $f$ ) d'un mélange contenant 10 équiv.-%  $\text{Ca}^{++}$ , 7 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$ , 83 équiv.-%  $\text{H}^+$ , 100 équiv.-%  $\text{PO}_4^{---}$ . On établira les cotes d'eau de ce mélange pour les températures de 0°, 25° et 50° en utilisant les fig. 5 (0°) et 6 (50°) de ce mémoire, ainsi que la fig. 4 de l'étude antérieure se rapportant à la température de 25°<sup>14</sup>). L'interpolation dans ces 3 isothermes donne:

pour 0°  $f_0 = 230$  moles  $\text{H}_2\text{O}$

pour 25°  $f_{25} = 212$  moles  $\text{H}_2\text{O}$

pour 50°  $f_{50} = 183$  moles  $\text{H}_2\text{O}$

On construit ensuite une figure auxiliaire (fig. 9) sur laquelle on porte les cotes d'eau en fonction de la température. Les 3 valeurs  $f_0$ ,  $f_{25}$  et  $f_{50}$  permettent de tracer la courbe  $g$  (valable uniquement pour un mélange de phosphate à 10 équiv.-%  $\text{Ca}^{++}$  et 7 équiv.-%  $\text{NH}_4^+$ ). L'interpolation pour  $t = 35^\circ$  donnera pour cette température la cote d'eau cherchée de

$$f_{35} = 202 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}.$$

C'est donc la quantité d'eau nécessaire et suffisante pour dissoudre à 35° 100 équiv.-g de mélange de la composition indiquée ci-dessus.

b) *Solutions saturées de 2 phases solides.* Une solution du système quaternaire  $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^+\text{-H}^+\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$  saturée de 2 phases solides est définie par 4 variables dont 2 seulement sont indépendantes. Dans le domaine de saturation simultanée en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ , on ne peut choisir, dans certaines limites, que 2 valeurs, par exemple les équiv.-%  $\text{NH}_4^+$  ( $b$ ) et les équiv.-%  $\text{H}^+$  ( $c$ ). Les 2 valeurs  $b$  et  $c$  étant données, il n'existe qu'une seule température et une seule cote d'eau pour lesquelles la solution peut être saturée en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ .

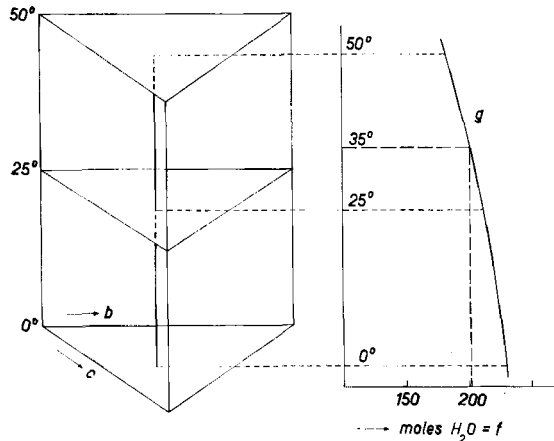


Fig. 9. Méthode d'interpolation

Dans le diagramme de la fig. 10, construit en perspective avec les 3 coordonnées  $b$ ,  $c$  et  $t$ , le domaine de saturation en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$  est une surface. Celle-ci coupe les plans horizontaux des isothermes de 0°, 25° et 50°. Les lignes d'intersection sont les lignes de saturation de  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$  de ces isothermes.

Pour représenter la polytherme de saturation simultanée en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ , on peut opérer de la façon suivante.

On projette la surface  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$  sur un plan vertical perpendiculaire à la face postérieure du diagramme spatial (voir fig. 10). On obtient un diagramme plan avec les axes de coordonnées suivants:

axe horizontal (de droite à gauche): équ.-%  $\text{H}^+ = c$

axe horizontal (de gauche à droite): équ.-%  $\text{Ca}^{++} + \text{équ.-% NH}_4^+ = a + b = 100 - c$

axe vertical: température =  $t$

Le domaine de saturation en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$  est délimité, vers le côté «basique», par la polytherme de saturation simultanée en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$ . Vers le côté «acide», la limite est donnée par des lignes à 3 sels représentant des solutions saturées en  $\text{Ca}^{\text{I}}$ , en  $\text{NH}_4^{\text{I}}$  et en un phosphate d'ammonium plus acide que  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (donc en  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$  ou en  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ou en  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$ ).

A chaque point de la surface  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$  dans la projection correspondent 2 cotes; la première concerne les quantités relatives de  $\text{Ca}^{++}$  ( $a$ ) et de  $\text{NH}_4^+$  ( $b$ ), la

deuxième se rapporte à la teneur en eau des solutions saturées en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$  (valeur de  $f$ ).

Pour définir la composition ionique de ces solutions, on peut choisir, comme première cote, la valeur de  $a$  (équiv.-%  $\text{Ca}^{++}$ ) et construire des lignes d'égale cote  $a$ .

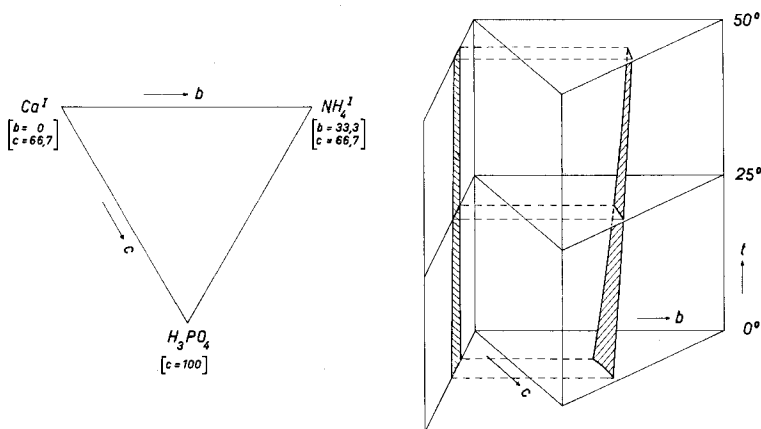


Fig. 10. Projection de la surface de saturation  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$

Dans la fig. 11, nous avons tracé les lignes représentant les solutions saturées en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$  contenant respectivement 1, 2, ... 9 équ.-%  $\text{Ca}^{++}$ . A l'aide de ces lignes («isocalciques»), on peut trouver par interpolation la teneur en  $\text{Ca}^{++}$  (et en  $\text{NH}_4^+$ ) pour toute solution saturée de  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$  dont on connaît la teneur relative en  $\text{H}^+$  (valeur  $c$ ) et la température.

D'autre part, on construit, dans la même figure, des lignes représentant des solutions ayant une même cote d'eau. Ces «isohydres» sont établies pour des valeurs de 50, 75, ... 200 moles  $\text{H}_2\text{O}$ . Par interpolation, on trouve la cote d'eau de n'importe quelle solution saturée de  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$  définie par les 2 coordonnées  $c$  et  $t$ .

Exemple: Une solution appartenant au système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  contient 85 équ.-%  $\text{H}^+$ ; sa température est  $15^\circ$  et elle est saturée en phosphate monocalcique et en phosphate monoammonique.

Il s'agit d'établir la composition de cette solution à l'aide de la fig. 11.

On trouve aux coordonnées de  $c = 85,0$  et  $t = 15^\circ$ , par interpolation entre les «isocalciques», une teneur relative en calcium de 2,6 équiv.-%  $\text{Ca}^{++}$ . On en conclut que la teneur en ammonium sera de  $100 - 85,0 - 2,6 = 12,4$  équiv.-%  $\text{NH}_4^+$ .

L'interpolation entre les isohydres donne pour la cote d'eau la valeur de 104 moles  $\text{H}_2\text{O}$ .

Il est évident que le diagramme de la fig. 11 permet de résoudre de nombreux autres problèmes se rapportant aux solutions saturées simultanément en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ . Il suffit que 2 des 4 valeurs qui définissent une telle solution soient connues pour qu'on puisse établir les 2 autres.

Nous avons construit des diagrammes semblables concernant la saturation simultanée des phases solides suivantes:

- Saturation en  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$
- $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$
- $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{D}^{\text{I}}$
- $\text{NH}_4^{\text{I}} + \text{Ca}^{\text{II}}$

Ces diagrammes sont reproduits dans la thèse de doctorat de l'un de nous (R. D.). On les utilise pour la détermination des 4 coordonnées d'une solution lorsque 2 de ces valeurs sont données, en appliquant les mêmes principes que pour la surface de saturation  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$ .

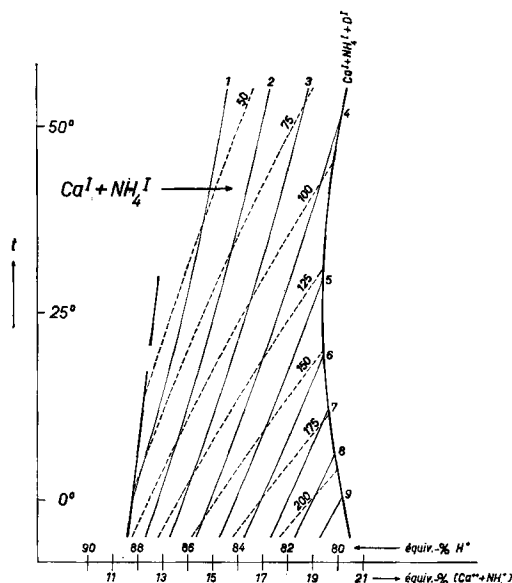


Fig. 11. Solutions saturées de  $\text{Ca}^{\text{I}} + \text{NH}_4^{\text{I}}$

- lignes à 3 sels
- - - - - lignes d'égal teneur en  $\text{Ca}^{++}$  («isocalciques»)
- · - · - · - - lignes d'égal cote d'eau («isohydrés»)

#### RÉSUMÉ

1) Le diagramme de solubilité du système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$  est établi pour la température de  $0^\circ$ . Il est composé des lignes de saturation des phases solides suivantes:  $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ ;  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ .

2) Nous avons complété une étude antérieure se rapportant au système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$  à  $50^\circ$ , par une série d'essais de solubilité dans le domaine de saturation du  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

3) Nous avons déterminé à  $0^\circ$  la solubilité du phosphate monocalcique dans le système ternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ .

4) L'étude de la solubilité à  $0^\circ$  dans le système quaternaire  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$  a conduit à l'établissement du diagramme de solubilité valable pour toutes les solutions saturées qui, à  $0^\circ$ , contiennent, outre les phosphates monocalcique et monoammonique, une certaine quantité d'acide phosphorique libre. Dans ce diagramme on rencontre des surfaces de saturation étendues des phosphate monocalcique, phosphate bicalcique, phosphate monoammonique et phosphate double de calcium et d'ammonium  $\text{Ca}_9(\text{NH}_4)_4\text{H}_{32}(\text{PO}_4)_{18}, 10\text{H}_2\text{O}$  (sel double  $\text{D}^{\text{I}}$ ). Les domaines

de cristallisation des composés  $2\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  sont très petits.

5) Le diagramme de solubilité du même système a été établi à  $50^\circ$  pour les domaines de saturation du phosphate monocalcique, du phosphate monoammonique et du sel double D<sup>1</sup>.

6) Les isothermes de saturation du système quaternaire  $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$  étant connues pour  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  et  $50^\circ$ , il devient possible de construire la polytherme de saturation de ce système pour l'intervalle de  $0^\circ$  à  $50^\circ$ . Cette polytherme comprend les domaines de saturation de  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et du sel double D<sup>1</sup>.

7) Un procédé est décrit qui permet de déterminer les 4 coordonnées d'une solution saturée d'un ou de deux de ces sels. Un diagramme représentant, pour l'intervalle de  $0^\circ$  à  $50^\circ$ , l'ensemble des solutions saturées simultanément de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique est construit.

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

## 271. Über isomere 1:2-Chrom- und Kobaltkomplexe der o-Hydroxy-o'-carboxyazoreihe

von **Guido Schetty** und **Werner Kuster**

(13. IX. 61)

Über die chemische Zusammensetzung von 1:2-Chromkomplexen von o,o'-Di-hydroxy- und o-Hydroxy-o'-carboxyazo-Farbstoffen haben erstmals DREW & FAIRBAIRN<sup>1)</sup> publiziert, und zwar bereits mit einem Vorschlag für ihre räumliche Anordnung, wonach die beiden Azofarbstoffreste senkrecht zueinander stehend an das im Zentrum eines Oktaeders sitzende Metallatom koordiniert sein sollten: «...the medium planes of the two azo-residues being inclined perpendicularly to one another.» Heute ist diese Anschauung über den sterischen Aufbau dieser Ende der vierziger Jahre technisch wichtig gewordenen Komplextypen<sup>2)</sup> allgemein anerkannt. Schon vor der DREW'schen Veröffentlichung hatte H. PFITZNER<sup>3)</sup> das gleiche Postulat ausgesprochen, und er hat es auch später nochmals vertreten<sup>4)</sup>. PFEIFFER & SAURE<sup>5)</sup> konnten den 1:2-Chromkomplex aus Anthranilsäure → Phenylmethyl-pyrazolon in zwei optisch aktive Antipoden spalten, was die räumliche (nicht planare) Anordnung der Farbstoffreste bewies. Sie diskutierten auch die verschiedenen Möglichkeiten ihrer räumlichen Anordnung im Komplex.

Immer Oktaeder-Valenzstruktur des koordinativ 6-wertigen Metallatoms voraussetzend, kamen sie auf 5 theoretische Möglichkeiten, wobei sie seltsamerweise die von

1) H. D. K. DREW & R. E. FAIRBAIRN, J. chem. Soc. 1939, I, 829.

2) Vgl. dazu G. SCHETTY, Soc. Dyers & Colour. 71, 705 (1955).

3) IG-FARBENINDUSTRIE, 13. wissenschaftliche Aka vom 8. 9. 1938 (nach dem Krieg veröffentlichter interner Bericht der IG-FARBENINDUSTRIE).

4) H. PFITZNER, Angew. Chem. 62, 244 (1950).

5) P. PFEIFFER & S. SAURE, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 935 (1941).