

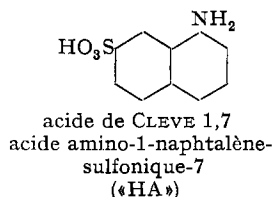
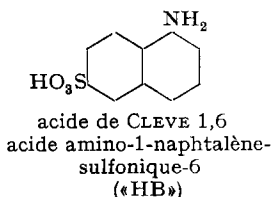
188. Contribution à l'étude des acides de CLEVE

Le système quaternaire Na^+ - Mg^{++} - amino-1-naphtalène-sulfonate-6 - amino-1-naphtalène - sulfonate - 7- H_2O à 0° , 25° et 50°

par R. Flatt et J. P. Flatt

(5 VI 62)

Parmi les dérivés du naphthalène utilisés dans la fabrication des colorants azoïques, les produits monosulfonés de l' α -naphtylamine occupent une place importante. On emploie tout particulièrement les composés sulfonés en position 6 ou 7. Ils sont connus sous le nom d'acides de CLEVE; leurs formules sont les suivantes:



Dans notre étude nous utilisons pour l'acide 1,7 le symbole HA et pour son anion A^- , pour l'acide 1,6 et son anion respectivement HB et B^- .

Ces acides sont fabriqués par réduction des composés nitrés correspondants, mais puisque la matière première utilisée contient les deux isomères 1,6 et 1,7, on obtient toujours un mélange des deux acides. Etant donné que les acides HA et HB ont des propriétés très voisines, leur séparation présente des difficultés considérables. Il est pourtant important d'obtenir, à partir du mélange des isomères, les deux constituants HA et HB à l'état pur avec des rendements aussi élevés que possible.

La séparation par un traitement à l'eau n'est guère possible, car ces acides sont très peu solubles. Par contre, certains sels se dissolvent facilement dans l'eau. Leur solubilité dépend des cations avec lesquels les anions A^- et B^- sont combinés et elle varie avec la température.

Nous avons pensé que l'étude des solubilités des sels des acides de CLEVE pourrait donner des indications utiles pour établir une suite d'opérations permettant la séparation des acides de CLEVE 1,6 et 1,7. On pourrait envisager des cycles comme on les emploie couramment en chimie minérale pour la séparation de plusieurs composés avec un rendement (théorique) de 100%, telle la séparation de NaCl et KCl dans la sylvinite, ou la conversion du salpêtre.

Dans une première série d'essais, nous avons déterminé la solubilité des sels de Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{++} et Ca^{++} dans l'eau à 0° , 25° et 50° afin de pouvoir établir des polythermes de saturation de systèmes binaires. Les sels de potassium et d'ammonium sont beaucoup plus solubles que les autres et ils se décomposent rapidement en donnant des masses de couleur foncée. La solubilité des deux sels de calcium est assez faible, même à 50° . Avec les cations Na^+ et Mg^{++} , les acides de CLEVE forment des sels dont les solubilités nous paraissaient favorables pour atteindre le but que nous nous

sommes proposé. En outre, nous avons observé que les sels de sodium et de magnésium cristallisés sont beaucoup plus faciles à filtrer que les sels de K^+ , NH_4^+ et Ca^{++} . C'est pourquoi nous avons décidé de faire l'étude du système $Na^+Mg^{++}A^-B^-H_2O$ et d'établir des diagrammes de solubilité à 0° , 25° et 50° pour ce système quaternaire et ses systèmes ternaires limites.

Préparation des sels purs. Nous disposions des acides de CLEVE 1,6 et 1,7 techniquement purs (HA à 99,6% ; HB à 97,6%).

Les sels de sodium, de potassium, d'ammonium, de magnésium et de calcium sont préparés par neutralisation des acides avec les hydroxydes correspondants, en proportions stœchiométriques. Les solutions ainsi obtenues sont filtrées à chaud, puis concentrées et finalement refroidies dans l'armoire frigorifique. Il se forme une masse compacte qu'on broie dans un mortier. On centrifuge la masse pâteuse, puis on lave avec un peu d'eau froide. Le produit est de nouveau broyé avec de l'eau, centrifugé et lavé.

Les sels de sodium et de magnésium ont été séchés à l'étuve, passés au tamis et séchés une deuxième fois. Nous avons ainsi obtenu des poudres blanchâtres ou légèrement roses qui accusaient la pureté requise pour notre étude :

NaA à 100% (sel anhydre)
 NaB à 100% (sel anhydre)
 MgA_2 à 92,9% (= $MgA_2 \cdot 2H_2O$ à 100%)
 MgB_2 à 80,2% (MgB_2 , env. $7H_2O$)

Méthodes d'analyse. Pour déterminer la composition des solutions saturées que nous avons obtenues lors de nos essais de solubilité, nous avons appliqué les méthodes de dosage suivantes :

A) *Détermination de la somme des sels dissous.* On évapore une prise de solution à sec, puis on sèche dans l'étuve à 115° jusqu'à poids constant. Il se forme : NaA anh. ; NaB anh. ; $MgA_2 \cdot 2H_2O$; $MgB_2 \cdot 1H_2O$.

B) *Dosage du radical $-NH_2$.* Titration par diazotation avec KNO_2 0,1M, indicateur : papier iodoamidonné.

C) *Dosage conductimétrique de la somme des ions A^- et B^- .* Titration par HCl 1N à l'aide d'un conductoscope METROHM, type E 165.

Remarque : La première partie de la courbe de titrage n'est pas linéaire ; c'est pourquoi le procédé graphique habituel pour la détermination du point d'équivalence est peu précis. Nous avons obtenu des résultats satisfaisants en appliquant la méthode d'interpolation proposée par GRUNWALD¹⁾.

D) *Dosage du cation Mg^{++} par titrage complexométrique* au complexon III 0,05M, indicateur : noir ériochrome T.

Remarque : Les solutions dans lesquelles il fallait doser le magnésium étaient toujours colorées en rouge-brun par certains produits de décomposition des acides de CLEVE. On peut décolorer ces solutions en les laissant passer à travers une colonne d'Amberlite IR 45 sous forme de chlorure. On obtient ainsi des solutions qui contiennent tout le magnésium et qui ne présentent qu'une légère fluorescence verte.

E) *Séparation des anions A^- et B^- .* Dans les solutions qui ne renferment qu'un seul des anions A^- et B^- , on peut doser cet anion par spectrophotométrie. L'anion A^- présente un maximum d'absorption à $335,5 \mu$, tandis que pour l'anion B^- on trouve un maximum à $324,5 \mu$.

Pour toutes nos analyses, nous avons utilisé un spectrophotomètre BECKMAN modèle DU. Nous avons mesuré la densité optique D de la solution dans une cuvette de quartz de 1 cm d'épaisseur. Les teneurs resp. en HA et en HB, en g par litre, se calculent par les formules

$$\begin{aligned} \text{g HA/litre} &= D/20,11 \quad (\text{pour } \lambda = 335,5 \mu), \\ \text{g HB/litre} &= D/20,60 \quad (\text{pour } \lambda = 324,5 \mu). \end{aligned}$$

Il n'est pas possible de doser par spectrophotométrie les ions A^- et B^- dans une solution contenant ces deux anions. La séparation se fait par chromatographie sur papier WHATMAN N° 4 (19×46 cm). Par élution, on obtient deux zones nettement séparées contenant, la première

¹⁾ E. GRUNWALD, Analytical Chemistry 28, 1112 (1956).

l'anion A^- , la deuxième l'anion B^- . On les reconnaît facilement à la lumière ultraviolette; l'anion A^- donne une fluorescence bleu-vert, l'anion B^- , une fluorescence bleue. La fig. 1 montre deux chromatogrammes de solutions contenant NaA et NaB dans la proportion de 1:3 (a) et 1:1 (b).

Après séparation, on découpe les plages contenant les anions A^- et B^- . L'anion à déterminer est extrait avec de l'eau, puis dosé par la méthode spectrophotométrique.

Remarque: Les analyses ont été effectuées le jour même de l'ouverture du tube de charge, afin d'éviter des erreurs dues à la décomposition des constituants à l'air et à la lumière.

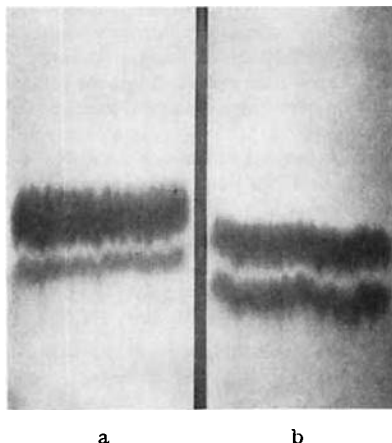


Fig. 1. Chromatogrammes de NaA + NaB (5 mg)
a) NaA : NaB = 1:3; b) NaA : NaB = 1:1

Examen des corps de fond. Dans le système étudié, nous n'avons pas rencontré de sels doubles. De ce fait, les corps de fond de nos essais de solubilité ne pouvaient contenir que les sels simples NaA, NaB, MgA_2 et MgB_2 (à des degrés d'hydratation différents).

Pour l'identification des phases solides, nous avons appliqué la méthode des restes. Puisque les points figuratifs de la solution saturée obtenue S , de la charge C (mélange des constituants utilisés pour l'essai de saturation) et du corps de fond F se trouvent alignés sur une droite, il suffisait de connaître les coordonnées de S et de C et d'établir l'intersection de la droite SC avec la base du diagramme de solubilité pour reconnaître si le corps de fond était constitué de 1, de 2 ou de 3 phases solides.

Dans l'étude du système quaternaire, les 3 cas pouvaient se présenter:

- La droite SC passe par un sommet du diagramme carré (voir fig. 6): 1 phase solide dans le corps de fond.
- La droite SC coupe un des 4 côtés du carré: 2 phases solides (les deux phases solides dont les points figuratifs se trouvent aux extrémités du côté du carré).
- La droite SC atteint la base à l'intérieur du carré: 3 phases solides.

Technique des essais de saturation. En solution, les sels des acides de CLEVE s'oxydent lentement à l'air et on obtient des solutions roses, puis brun-rouge. Pour empêcher cette altération, nous avons composé les charges avec de l'eau exempte d'oxygène, puis nous avons rempli les tubes de charge avec de l'azote avant de les sceller. Dans ces conditions, la décomposition est considérablement réduite.

Nous avons constaté que l'équilibre de saturation était atteint, dans le thermostat, en deux jours aux températures de 25° et 50°, et en une semaine à 0°.

Les phases solides. Les sels des acides de CLEVE peuvent former plusieurs hydrates. A la suite de nos essais de solubilité exécutés à 0°, 25° et 50°, nous attribuons aux divers sels, en équilibre avec leurs solutions saturées, les degrés d'hydratation suivants:

	à 0°	à 25°	à 50°
NaA	NaA,6H ₂ O	NaA,2H ₂ O	NaA,1H ₂ O
NaB	NaB,3H ₂ O	NaB,3H ₂ O	NaB,1/2H ₂ O
MgA ₂	MgA ₂ ,4H ₂ O	MgA ₂ ,4H ₂ O	MgA ₂ ,4H ₂ O
MgB ₂	MgB ₂ ,12H ₂ O	MgB ₂ ,12H ₂ O	MgB ₂ ,7H ₂ O

Les sels NaA,6H₂O, NaA,2H₂O, NaB,3H₂O, MgB₂,12H₂O, exposés à l'air à température ambiante, perdent une partie de leur eau de cristallisation (effritement).

Le sel MgB₂,7H₂O cristallise en aiguilles, tous les autres sels forment des paillettes.

Résultats

Les résultats de 198 essais de solubilité, dont 137 concernent les 4 systèmes ternaires limites et 61 le système quaternaire, sont indiqués dans la thèse de doctorat de l'un de nous (J. P. F.²⁾). Dans les tableaux qui suivent, nous ne communiquons que les valeurs les plus importantes (solubilité des sels purs à 0°, 25° et 50°, points invariants des isothermes du système quaternaire Na⁺-Mg⁺⁺-A⁻-B⁻-H₂O et de ses systèmes ternaires limites).

Tableau I.

Solubilité des sels de sodium et de magnésium des acides de CLEVE 1,6 et 1,7 à 0°, 25° et 50°
Moyenne de plusieurs déterminations

Sel	Solubilité en g de sel anhydre par 1000 g d'eau			Cote d'eau (moles H ₂ O pour dissoudre 1 éq.-g de sel)		
	0°	25°	50°	0°	25°	50°
NaA	25,4	47,9	91,6	539	284	148,6
NaB	65,2	236	484	209	57,6	28,1
MgA ₂	71,8	76,2	87,8	181,1	170,7	148,2
MgB ₂	6,9	29,5	177	1888	441	73,6

Commentaires

1) *Les 4 systèmes binaires.* Le tableau I montre que l'élévation de la température provoque des effets très différents sur la solubilité des 4 sels.

De 0° à 50°, la solubilité du MgA₂ n'augmente que peu (proportion 1:1,22), tandis que le MgB₂ devient à 50° 25,6 fois plus soluble qu'à froid.

Dans le cas des sels de sodium, on trouve pour le NaA un rapport de 1:3,6 et pour le NaB 1:7,4.

A froid, le MgB₂ est de beaucoup le sel le moins soluble, mais à 50°, c'est le MgA₂ qui présente, parmi les 4 sels, la solubilité la plus faible.

2) *Le système ternaire Na⁺-Mg⁺⁺-A⁻-H₂O.* Dans la fig. 2, nous avons reporté toutes les valeurs que nous avons obtenues dans le système limite Na⁺-Mg⁺⁺-A⁻-H₂O. On voit, à gauche, les 3 isothermes de saturation du NaA, à droite, celles du MgA₂. Il est intéressant de constater que le point à 2 sels, qui à 0° se trouve à 81,3 éq.-% Mg⁺⁺ passe à 63,9 éq.-% Mg⁺⁺ à 25° et à 45,9 éq.-% Mg⁺⁺ pour 50°. Ce fort déplacement est dû au fait que le chauffage n'augmente que très peu la solubilité du MgA₂, mais fortement celle de NaA. On déduit de ce diagramme que le refroidissement à 0° d'une solution simultanément saturée, à 50°, de NaA et MgA₂ provoque la cristallisation de NaA seul, tout le MgA₂ restant dans la solution-mère. On pourrait donc

²⁾ J. P. FLATT, thèse, Lausanne 1959.

Tableau II. *Système Na⁺-Mg⁺⁺-A⁻-B⁻-H₂O à 0°, 25° et 50°*
 (Points remarquables)

Température	Composition de la solution pour 1 éq.-g de sels dissous					Phases solides
	éq.-% Na ⁺	éq.-% Mg ⁺⁺	éq.-% A ⁻	éq.-% B ⁻	moles H ₂ O	
0°	100	0	100.	0	539	NaA, 6H ₂ O
	18,7	81,3	100	0	155,6	NaA, 6H ₂ O + MgA ₂ , 4H ₂ O
	0	100	100	0	181,1	MgA ₂ , 4H ₂ O
	0	100	90,9	9,1	155,0	MgA ₂ , 4H ₂ O + MgB ₂ , 12H ₂ O
	0	100	0	100	1888	MgB ₂ , 12H ₂ O
	98,7	1,3	0	100	202	MgB ₂ , 12H ₂ O + NaB, 3H ₂ O
	100	0	0	100	209	NaB, 3H ₂ O
	100	0	27,9	72,1	165	NaB, 3H ₂ O + NaA, 6H ₂ O
	97,7	2,3	27,4	72,6	160,3	NaA, 6H ₂ O + NaB, 3H ₂ O + MgB ₂ , 12H ₂ O
	17,5	82,5	91,3	8,7	135,2	NaA, 6H ₂ O + MgA ₂ , 4H ₂ O + MgB ₂ , 12H ₂ O
25°	100	0	100	0	284	NaA, 2H ₂ O
	36,1	63,9	100	0	127,9	NaA, 2H ₂ O + MgA ₂ , 4H ₂ O
	0	100	100	0	170,7	MgA ₂ , 4H ₂ O
	0	100	69,5	30,5	99,6	MgA ₂ , 4H ₂ O + MgB ₂ , 12H ₂ O
	0	100	0	100	441	MgB ₂ , 12H ₂ O
	95,3	4,7	0	100	55,0	MgB ₂ , 12H ₂ O + NaB, 3H ₂ O
	100	0	0	100	57,6	NaB, 3H ₂ O
	100	0	12,7	87,3	50,6	NaB, 3H ₂ O + NaA, 2H ₂ O
	94,7	5,3	12,5	87,5	48,4	NaA, 2H ₂ O + NaB, 3H ₂ O + MgB ₂ , 12H ₂ O
	28,6	71,4	70,1	29,9	77,0	NaA, 2H ₂ O + MgA ₂ , 4H ₂ O + MgB ₂ , 12H ₂ O
50°	100	0	100	0	148,6	NaA, 1H ₂ O
	54,1	45,9	100	0	90,7	NaA, 1H ₂ O + MgA ₂ , 4H ₂ O
	0	100	100	0	148,2	MgA ₂ , 4H ₂ O
	0	100	39,2	60,8	40,2	MgA ₂ , 4H ₂ O + MgB ₂ , 7H ₂ O
	0	100	0	100	73,6	MgB ₂ , 7H ₂ O
	84,3	15,7	0	100	25,0	MgB ₂ , 7H ₂ O + NaB, 1/2 H ₂ O
	100	0	0	100	28,1	NaB, 1/2 H ₂ O
	100	0	10,8	89,2	25,8	NaB, 1/2 H ₂ O + NaA, 1H ₂ O
	82,7	17,3	11,4	88,6	22,9	NaA, 1H ₂ O + NaB, 1/2 H ₂ O + MgB ₂ , 7H ₂ O
	35,0	65,0	41,7	58,3	30,6	NaA, 1H ₂ O + MgA ₂ , 4H ₂ O + MgB ₂ , 7H ₂ O

séparer les deux constituants d'un mélange de NaA + MgA₂ par un procédé semblable à la séparation de KCl et NaCl de la sylvinite.

3) *Le système ternaire Mg⁺⁺-A⁻-B⁻-H₂O.* Le système Mg⁺⁺-A⁻-B⁻-H₂O est représenté à la fig. 3 à l'échelle de la fig. 2. Pour 0°, la courbe de saturation du MgB₂ atteint, à l'abscisse de 100 éq.-% B⁻, la cote d'eau de 1888. Relevons le très fort déplacement du point à 2 sels MgA₂ + MgB₂, qui va de 9,1 éq.-% B⁻ (0°) à 60,8 éq.-% B⁻ (50°). Cette particularité ouvre des perspectives très intéressantes au sujet de la séparation des acides de CLEVE 1,6 et 1,7.

4) *Le système ternaire Na⁺-Mg⁺⁺-B⁻-H₂O.* A toutes les températures, le NaB est beaucoup plus soluble que le MgB₂. Il s'ensuit que les points à 2 sels NaB + MgB₂ se trouvent du côté gauche du diagramme de la fig. 4. Une solution saturée simultanément

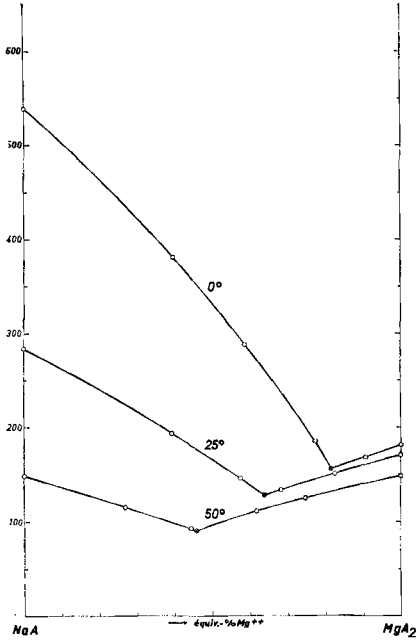


Fig. 2. Système ternaire $\text{Na}^+-\text{Mg}^{++}-\text{A}^- - \text{H}_2\text{O}$

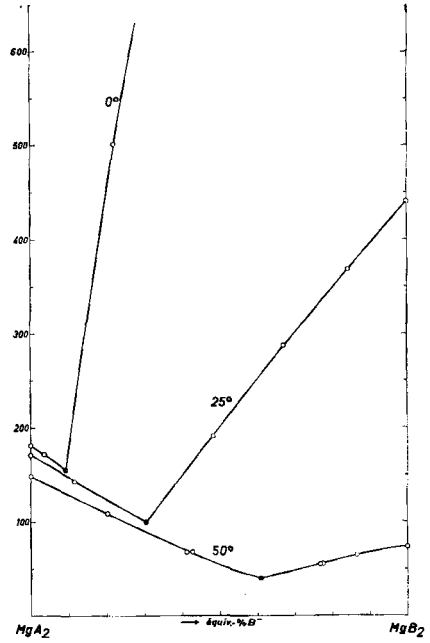


Fig. 3. Système ternaire $\text{Mg}^{++}-\text{A}^- - \text{B}^- - \text{H}_2\text{O}$

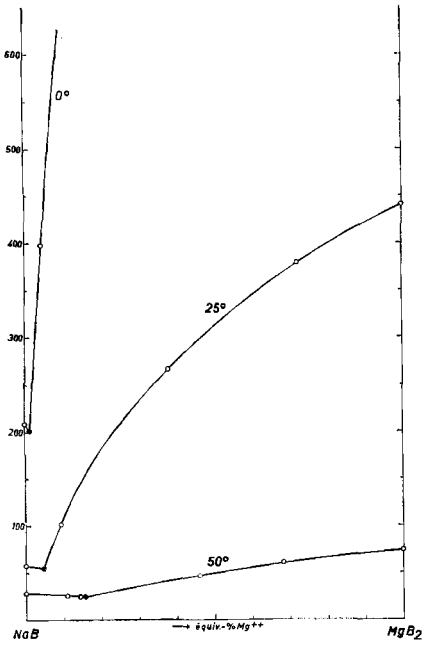


Fig. 4. Système ternaire $\text{Na}^+-\text{Mg}^{++}-\text{B}^- - \text{H}_2\text{O}$

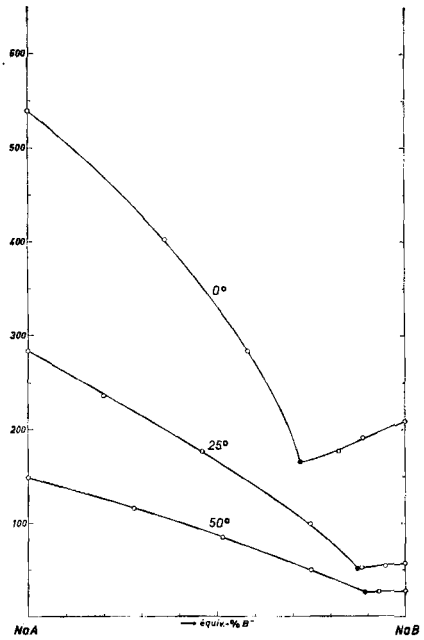


Fig. 5. Système ternaire $\text{Na}^+-\text{A}^- - \text{B}^- - \text{H}_2\text{O}$

ment, à 50°, de NaB et de MgB₂ contient 15,7% de l'anion B⁻ sous forme de sel de magnésium, mais à 0°, la teneur relative en MgB₂ n'est que 1,3 éq.-%.

A partir d'un mélange contenant des quantités équivalentes de NaB et MgB₂, on pourrait obtenir le MgB₂ pur par dissolution à chaud et cristallisation à 0°, avec un rendement dépassant 98% du MgB₂ engagé.

5) *Système ternaire Na⁺-A⁻-B⁻-H₂O*. Le sel NaA étant moins soluble que NaB à toutes les températures, les points figuratifs des solutions saturées simultanément en NaA et NaB se trouvent au voisinage du côté NaB du diagramme de solubilité (fig. 5). C'est donc l'inverse de ce qu'on a constaté dans le système correspondant des sels de magnésium (fig. 3).

Puisque l'abscisse du point à 2 sels varie assez fortement avec la température, on peut envisager des procédés de séparation des sels NaA et NaB, en opérant, dans une

Tableau III. *Système quaternaire Na⁺-Mg⁺⁺-A⁻-B⁻-H₂O à 25°*

éq.-% Na ⁺	éq.-% Mg ⁺⁺	éq.-% A ⁻	éq.-% B ⁻	moles H ₂ O	Phases solides
<i>Points à 3 sels</i>					
94,7	5,3	12,5	87,5	48,4	NaA, 2H ₂ O + NaB, 3H ₂ O + MgB ₂ , 12H ₂ O
28,6	71,6	70,1	29,9	29,9	NaA, 2H ₂ O + MgA ₂ , 4H ₂ O + MgB ₂ , 12H ₂ O
<i>Ligne à 2 sels NaA + MgA₂</i>					
36,1	63,9	100	0	127,9	} NaA, 2H ₂ O + MgA ₂ , 4H ₂ O
33,6	66,4	89,2	10,8	109,7	
<i>Ligne à 2 sels MgA₂ + MgB₂</i>					
0	100	69,5	30,5	99,6	} MgA ₂ , 4H ₂ O + MgB ₂ , 12H ₂ O
11,2	88,8	69,6	30,4	90,0	
23,0	77,0	70,1	29,9	84,3	
26,8	73,2	69,1	30,9	78,2	
<i>Ligne à 2 sels MgB₂ + NaB</i>					
95,3	4,7	0	100	55,0	MgB ₂ , 12H ₂ O + NaB, 3H ₂ O
<i>Ligne à 2 sels NaB + NaA</i>					
100	0	12,7	87,3	50,6	NaB, 3H ₂ O + NaA, 2H ₂ O
<i>Ligne à 2 sels NaA + MgB₂</i>					
88,0	12,0	23,9	76,1	80,1	} NaA, 2H ₂ O + MgB ₂ , 12H ₂ O
75,9	24,1	36,8	63,2	103,5	
53,3	46,7	54,7	45,3	106,4	
40,0	60,0	62,6	37,4	93,5	
<i>Surfaces de saturation</i>					
90,0	10,0	47,7	52,3	142,1	} NaA, 2H ₂ O
83,3	16,7	85,2	14,8	213	
80,2	19,8	81,7	18,3	201	
63,8	36,2	63,6	36,4	141,4	} MgA ₂ , 4H ₂ O
34,1	65,9	77,5	22,5	97,0	
18,1	81,9	83,1	16,9	113,2	} MgB ₂ , 12H ₂ O
66,8	33,2	13,0	87,0	208	
45,1	54,9	45,6	54,4	154,8	
27,6	72,4	27,1	72,9	267	
7,9	92,1	45,2	54,8	207	

première étape, à température élevée pour faire cristalliser le sel NaA, puis à froid pour provoquer la cristallisation du NaB.

6) *Le système quaternaire $Na^+-Mg^{++}-A^--B^- - H_2O$ à 25° .* Nous nous sommes proposé d'établir le diagramme de solubilité du système quaternaire pour 25° . Il fallait déterminer les coordonnées d'un certain nombre de points de repère situés sur des lignes à 2 sels et sur les diverses surfaces de saturation pour pouvoir construire le trajet des lignes à 2 sels et des lignes d'égaux cotes d'eau dans les surfaces (isohydes).

Dans le tableau III, nous avons réuni les résultats obtenus, à 25° , avec des charges composées des 4 ions du système quaternaire. A l'aide de ces valeurs et des indications dont nous disposons au sujet des 4 systèmes ternaires limites, nous avons établi, dans la fig. 6, l'isotherme de saturation du système quaternaire pour 25° . Les coordonnées sont calculées pour 1 équivalent-g de sels dissous. Le diagramme est du «type JÄ-NECKE» (diagramme carré d'une paire réciproque de sels).

La fig. 6 montre les particularités suivantes.

Le diagramme est divisé en 4 régions qui représentent les domaines de saturation des sels suivants: NaA, $2H_2O$ (39,0% de la surface du carré); NaB, $3H_2O$ (0,8%), MgA_2 , $4H_2O$ (9,8%) et MgB_2 , $12H_2O$ (50,4%).

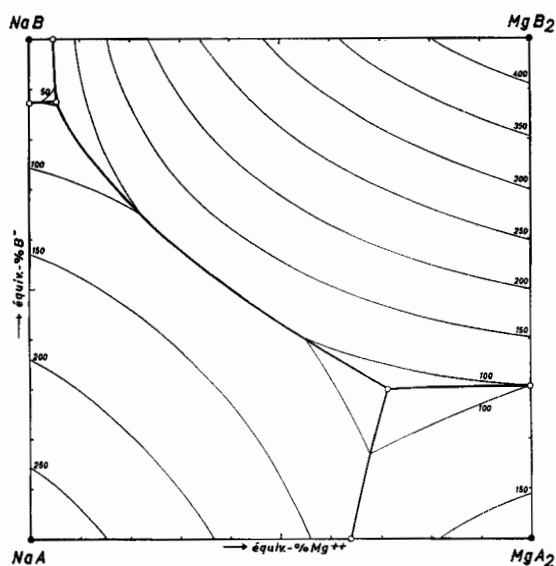


Fig. 6. Système quaternaire $Na^+-Mg^{++}-A^--B^- - H_2O$ à 25°

NaA et MgB_2 constituent la paire stable, NaB et MgA_2 la paire instable du système. Il n'existe donc pas de solutions simultanément saturées en NaB, $3H_2O$ et MgA_2 , $4H_2O$. Les deux points à 3 sels sont à saturation congruente (points de fin de cristallisation). La ligne à 2 sels NaA, $2H_2O$ + MgB_2 , $12H_2O$, qui relie les deux points à 3 sels, présente une cote maxima de 106,4 au passage par la diagonale NaA- MgB_2 du carré.

La forme des surfaces de saturation dans le diagramme spatial est donnée par les isohydes. Toutes les surfaces sont convexes.

7) *Le système quaternaire $Na^+-Mg^{++}-A^- - B^- - H_2O$ à 0° et 50° .* Nous avons étudié, d'une manière semblable, le système quaternaire à 0° et à 50° . Dans la thèse précitée, on trouve les tableaux des résultats et les figures représentant les isothermes de 0° et 50° . Ces diagrammes sont du même type que celui de 25° . Les sels NaA et MgB_2 forment toujours la paire stable, et les deux points à 3 sels restent congruents.

8) *Polytherme du système quaternaire $Na^+-Mg^{++}-A^- - B^- - H_2O$ de 0° à 50° .* Disposant des isothermes pour 0° , 25° et 50° , nous sommes à même de construire la polytherme de saturation du système quaternaire pour l'intervalle de température allant de 0° à 50° . Le diagramme est tétradimensionnel.

En renonçant à la représentation des cotes d'eau, on obtient un diagramme tri-dimensionnel. Des coupes par des plans perpendiculaires à l'axe de la température fournissent des isothermes.

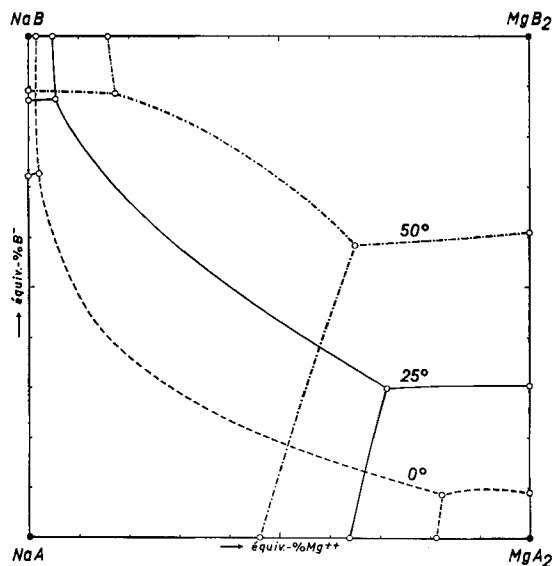


Fig. 7. *Système quaternaire $Na^+-Mg^{++}-A^- - B^- - H_2O$*
Polytherme de 0° à 50°

Dans la fig. 7, nous avons projeté sur le carré de base les coupes correspondant aux températures de 0° , 25° et 50° . On en tire les conclusions suivantes:

a) A 0° , la surface de saturation du MgB_2 est de beaucoup la plus étendue. La région du NaB est une bande très étroite qui longe le côté $NaA-NaB$ du carré. La surface du MgA_2 est également très petite.

b) L'élévation de la température de 0° à 50° provoque un recul considérable des lignes à 2 sels qui délimitent la surface de saturation du MgB_2 . Cette surface, qui fait 75,1% du carré à 0° , n'occupe, à 50° , que 25,6% de ce dernier. Ce recul provoque l'augmentation des autres domaines de saturation, soit pour le NaA de 22,8% à 46,0%, pour le NaB de 0,4% à 1,9% et pour le MgA_2 de 1,7% à 26,5%.

c) Le point à 3 sels $NaA + MgA_2 + MgB_2$, qui se trouve à 0° au voisinage du sommet MgA_2 , s'éloigne de ce sommet lorsque la température augmente et se dirige,

le long d'une ligne légèrement courbée, vers la diagonale $\text{NaA}-\text{MgB}_2$. Par extrapolation, on trouve que cette courbe atteint cette diagonale sensiblement aux coordonnées 64,5 éq.-% Mg^{++} et 64,5 éq.-% B^- à environ 55° . Au-delà de cette température, ce point à 3 sels est donc incongruent.

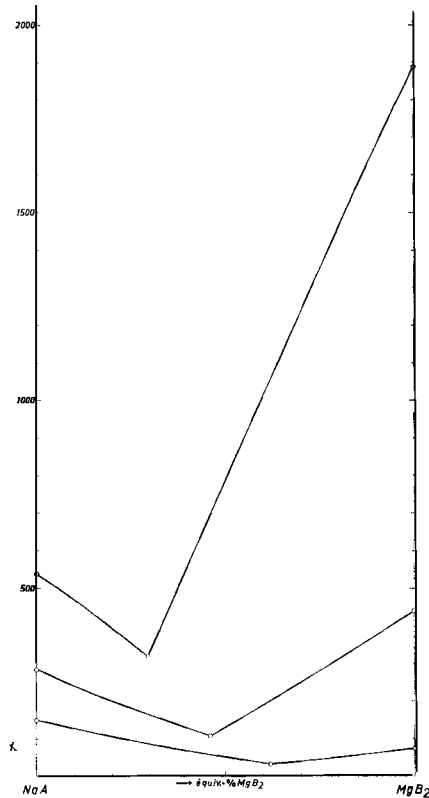


Fig. 8. Système ternaire $\text{NaA}-\text{MgB}_2-\text{H}_2\text{O}$

d) Aux températures inférieures à 55° , la diagonale $\text{NaA}-\text{MgB}_2$ se trouve entièrement dans les domaines de saturation des deux sels constituant la paire stable du système quaternaire. C'est pourquoi, au-dessous de 55° , tous les mélanges composés de NaA , MgB_2 et H_2O appartiennent à un système ternaire. Pour construire le diagramme de ce système $\text{NaA}-\text{MgB}_2-\text{H}_2\text{O}$, on fait une coupe à travers les diagrammes spatiaux des 3 isothermes du système quaternaire par un plan perpendiculaire au carré de base et passant par les points figuratifs des sels NaA et MgB_2 .

La fig. 8 représente ce système; elle montre les isothermes de saturation pour 0° , 25° et 50° . Les abscisses du point à 2 sels sont respectivement 29,5, 46,0 et 62,1 éq.-% MgB_2 et leurs cotes d'eau 321, 106,4 et 30,6.

A l'aide de ce diagramme, on peut trouver, par un rabattement, que la solution saturée à 32° des deux sels contient des quantités équivalentes de NaA et MgB_2 .

Ce diagramme peut offrir un grand intérêt pour la séparation des anions isomères A^- et B^- au cas où l'on dispose d'un mélange contenant des quantités équivalentes d'ions Na^+ et A^- d'une part, et des quantités équivalentes de Mg^{++} et B^- d'autre part.

Applications des diagrammes

Les diagrammes de solubilité que nous avons établis pour les systèmes ternaires et le système quaternaire permettent de conclure qu'il est possible de séparer les anions A^- et B^- avec des rendements élevés.

On peut déduire de ces diagrammes des données numériques pour des cycles d'opérations utilisant n'importe quel mélange de sels de sodium et de magnésium des acides de CLEVE 1,6 et 1,7.

Voici, à titre d'exemple, quelques cycles qu'on pourrait envisager.

1) *Cycle des sels de sodium.* Admettons qu'on dispose d'une solution-mère E (provenant d'une opération précédente) saturée, à 0° , des deux constituants NaA et NaB .

On introduit dans cette solution E une certaine quantité de mélange M (trajectoire $E \rightarrow A$), on chauffe à ébullition et évapore une partie de l'eau de cette solution ($A \rightarrow B$). On laisse refroidir à 50° pour provoquer la cristallisation de NaA seul ($B \rightarrow C$). Ce sel est éliminé par filtration. Le filtrat est additionné d'eau ($C \rightarrow D$), puis refroidi à 0° . Il en résulte la cristallisation de NaB seul ($D \rightarrow E$), qu'on sépare par filtration. On obtient ainsi une solution résiduaire E de la même composition que la solution qu'on a utilisée pour la dissolution du mélange M .

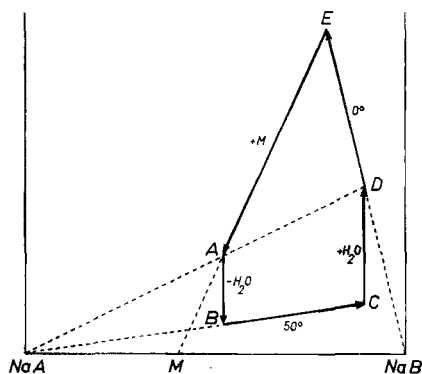


Fig. 9. Cycle des sels de sodium

E : point à 2 sels $NaA + NaB$ à 0° ,

C : point à 2 sels $NaA + NaB$ à 50° ,

D : intersection de la droite $NaB-E$ avec la verticale par C ,

A : intersection de la droite $NaA-D$ avec la droite $E-M$,

B : intersection de la droite $NaA-C$ avec la verticale par A .

Si, en opérant entre 0° et 50° , on veut réaliser les meilleures conditions, il y a lieu de choisir les proportions de manière qu'on obtienne les coordonnées suivantes pour les points remarquables du cycle (voir fig. 5 et fig. 9):

2) *Cycle des sels de magnésium.* Lorsque les acides de CLEVE 1,6 et 1,7 sont disponibles sous forme d'un mélange des sels de magnésium, on peut opérer d'après un

cycle analogue. Le diagramme de la fig. 3 permet de construire les diverses trajectoires. La fig. 10 montre les étapes du cycle:

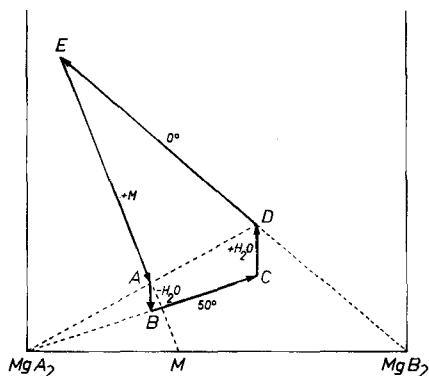


Fig. 10. Cycle des sels de magnésium

- $E \rightarrow A$ dissolution à chaud de M dans la solution-mère E ,
 $A \rightarrow B$ évaporation partielle d'eau,
 $B \rightarrow C$ cristallisation de MgA_2 à 50° ,
 $C \rightarrow D$ addition d'eau à la solution C ,
 $D \rightarrow E$ cristallisation de MgB_2 à 0° .

3) Cycle avec des mélanges de sels de sodium et de magnésium. A partir d'un mélange donné des acides de CLEVE 1,6 et 1,7, il est toujours possible de préparer un mélange des sels de sodium et de magnésium contenant les cations Na^+ et Mg^{++} dans n'importe quelle proportion. Pour cela, il suffirait d'utiliser un mélange des sels de magnésium et de précipiter une partie adéquate de Mg^{++} sous forme de $MgCO_3$ par addition de Na_2CO_3 .

D'après les diagrammes dont nous disposons, il paraît avantageux d'isoler l'anion A^- sous forme de sel de sodium et l'anion B^- à l'état de sel de magnésium. C'est pourquoi un mélange de sels de CLEVE qui contient autant d'équivalents de Na^+ que de A^- et autant d'équivalents de Mg^{++} que de B^- (qu'on peut donc considérer comme un mélange de $NaA + MgB_2$) offre un intérêt particulier.

Avec un tel mélange, on peut établir un cycle qui correspond aux deux cycles exposés précédemment. On travaillera, par exemple, avec le diagramme de la fig. 8 qui représente le système ternaire $NaA-MgB_2-H_2O$ (coupe en diagonale du diagramme carré).

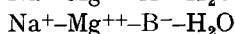
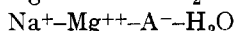
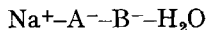
Signalons toutefois qu'on n'est pas obligé d'opérer avec des solutions-mères ayant leur point figuratif dans cette coupe diagonale. Nos diagrammes du système quaternaire permettent de calculer de nombreux autres cycles avec des solutions n'appartenant pas à ce plan. Dans le cas qui nous occupe ici (élimination des sels NaA et MgB_2), il est seulement nécessaire qu'on introduise, dans l'ensemble, les cations Na^+ et Mg^{++} dans la même proportion que les anions A^- et B^- , pour qu'on puisse sortir le A^- à l'état de NaA et tout le Mg^{++} comme MgB_2 .

La Société J. R. GEIGY S.A., Bâle, a mis gracieusement à notre disposition tous les produits dont nous avons besoin pour notre étude. Nous lui exprimons nos plus vifs remerciements.

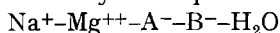
RÉSUMÉ

1. La solubilité des sels de sodium et de magnésium des acides amino-1-naphtalène-sulfonique-6 (acide de CLEVE 1,6; symbole HB) et amino-1-naphtalène-sulfonique-7 (acide de CLEVE 1,7; symbole HA) est déterminée à 0°, 25° et 50°.

2. Les diagrammes de solubilité des systèmes ternaires suivants sont établis à 0°, 25° et 50°:



3. L'étude de la solubilité dans le système quaternaire



a conduit à l'établissement des diagrammes de solubilité de ce système pour 0°, 25° et 50°.

4. Quelques exemples montrent l'utilité des diagrammes pour l'élaboration de procédés de séparation des acides de CLEVE 1,6 et 1,7.

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

189. Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe

34. Mitteilung¹⁾

Pyrazolo-pyrimidine V²⁾

Eine neue Synthese von Pyrazolo[3,4-d]pyrimidinen mit coronar-erweiternden Eigenschaften

von P. SCHMIDT, K. EICHENBERGER und M. WILHELM

(6. VI. 62)

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Strukturanalogen der Purine³⁾ haben wir das Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin-Ringsystem eingehend bearbeitet. Neuerdings sind wir bei der Kondensation von Nitrilen mit 3-Amino-4-carbäthoxy-pyrazolen auf eine variationsfähige Synthese von 6-C-substituierten Pyrazolo[3,4-d]pyrimidinen gestossen. Wir haben deshalb diese neue Synthese untersucht und die erhaltenen Reaktionsprodukte zur Sicherstellung ihrer Konstitution auch auf anderem Wege hergestellt.

Die Lage der funktionellen Gruppen in 3-Amino-4-carbäthoxy-pyrazolen lässt diese Verbindungen als Ausgangsstoffe für den Anbau von weiteren Ringen als geeignet erscheinen. In früheren Arbeiten wurden durch Kondensation mit Amidinen und Isocya-

¹⁾ 33. Mitteilung, s. J. DRUEY, Kd. MEIER & A. STAEHELIN, *Helv.* 45, 1485 (1962).

²⁾ Pyrazolo-pyrimidine IV, s. P. SCHMIDT, K. EICHENBERGER, M. WILHELM & J. DRUEY, *Helv.* 42, 763 (1959).

³⁾ P. SCHMIDT, K. EICHENBERGER & M. WILHELM, *Angew. Chem.* 73, 15 (1961).