

## 142. Contribution à l'étude du système quaternaire

### KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O :

#### II. L'isotherme de 25 °C<sup>1)</sup>

par A. Merbach et J. Gonella

Institut de Chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(17 V 71)

*Summary.* The experimental study at 25°C of the system KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O has shown the existence of a new type of quaternary system with formation of mixed crystals. – The solubility diagram is characterized by the presence of one univariant line and one binary miscibility gap. Two types of solid solutions are present: (K, Rb, Cs)Cl and (K, Rb, Cs)Cl; the incorporation in the latter is small.

Dans une communication antérieure [2], nous avons décrit les isothermes de solubilité de 25°C des trois systèmes ternaires limites appartenant au système quaternaire de solubilité KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O. Le système ternaire limite KCl–RbCl–H<sub>2</sub>O comporte une série continue de cristaux mixtes, alors que les deux autres systèmes limites (RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O et KCl–CsCl–H<sub>2</sub>O) présentent une grande lacune de miscibilité. Dans ce mémoire, nous donnons les résultats de la première étude à 25°C du système quaternaire; comme le laissait prévoir l'allure des diagrammes des systèmes ternaires limites, ce système comporte une ligne univariante et une lacune binaire de miscibilité. On constate que le domaine d'existence des cristaux mixtes du type chlorure de césium est très limité.

**1. Etablissement des diagrammes de solubilité.** – 1.1. *Représentation du système.* Pour décrire entièrement un système quaternaire AX–BX–CX–H<sub>2</sub>O avec formation de cristaux mixtes, il faut établir à la fois l'isotherme de solubilité et le réseau de lignes d'égale incorporation.

L'isotherme de solubilité est représentée par un prisme à base triangulaire: la composition saline est reportée dans le triangle de base (moles-% de sels), et la solubilité, verticalement (cote d'eau = moles de H<sub>2</sub>O/100 moles de chlorures alcalins); par commodité on utilise de préférence le diagramme des isohydes (lignes d'égale cote d'eau), qui permet de déterminer la teneur en eau de n'importe quelle solution saturée.

Le réseau de lignes d'égale incorporation [3] permet d'établir par interpolation la composition des cristaux mixtes en équilibre avec n'importe quelle solution saturée. Les limites d'incorporation des phases solides sont établies habituellement, soit à partir du réseau de lignes d'égale incorporation lorsqu'il est suffisamment bien connu dans la région proche de la ligne univariante, soit par estimation entre les points figuratifs des corps de fond constitués d'une seule phase solide et de ceux constitués de plus d'une phase solide. Ci-après, nous décrivons un procédé nouveau d'établissement des limites d'incorporation, nécessitant la connaissance d'un «réseau de lignes isoparamétriques».

<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de J. Gonella [1].

1.2. *Réseau de lignes isoparamétriques.* Pour établir ce réseau on détermine tout d'abord expérimentalement par diffraction des rayons X un paramètre cristallographique convenable (par exemple: une distance interréticulaire, une dimension de maille, etc.) pour chaque solution solide d'un type donné. Il sera donc attribué 1 paramètre à chaque corps de fond constitué d'une phase solide, 2 paramètres à un corps de fond situé dans une lacune binaire de miscibilité, et, s'il y a lieu, 3 paramètres à un corps de fond situé dans une lacune ternaire de miscibilité. La composition saline des corps de fond est reportée dans le triangle base; on reporte verticalement le ou les paramètres cristallographiques, puis construit par interpolation la ou les surfaces paramétriques correspondantes. Par commodité on utilise de préférence le diagramme des lignes isoparamétriques (lignes d'égal paramètre).

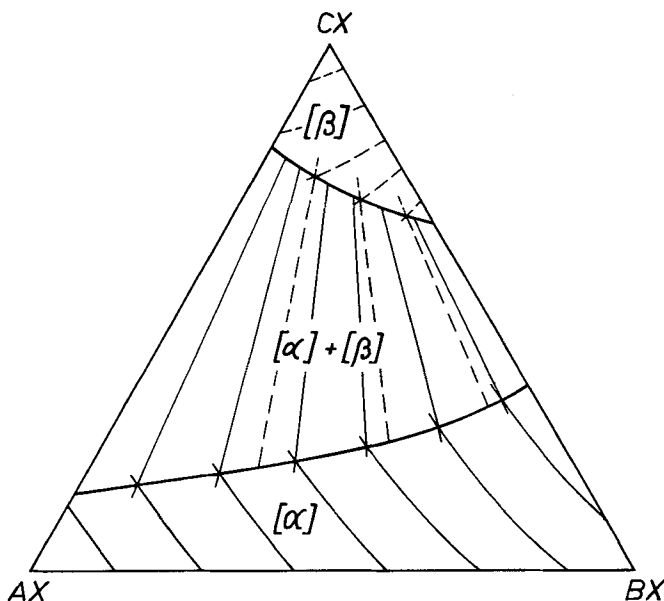


Fig. 1. Détermination des limites d'incorporation des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , dans un système AX-BX-CX-H<sub>2</sub>O, à l'aide du réseau de lignes isoparamétriques

A titre d'exemple, la Fig. 1 représente le réseau de lignes isoparamétriques d'un système quaternaire AX-BX-CX-H<sub>2</sub>O comportant une ligne univariante et une lacune binaire de miscibilité. A chaque domaine de corps de fond constitué d'une seule phase solide ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) correspond une surface paramétrique quelconque; par conséquent, les lignes isoparamétriques sont également quelconques dans ces domaines. Par contre, dans la lacune binaire de miscibilité, les projections des lignes isoparamétriques sont des droites coïncidant avec la base des triangles de repères; les deux surfaces paramétriques ( $\alpha$  et  $\beta$ ) d'une lacune binaire sont donc des surfaces réglées. Dans le cas d'une lacune ternaire de miscibilité, les surfaces paramétriques sont constituées par trois plans horizontaux.

Nous proposons d'utiliser les réseaux de lignes isoparamétriques pour l'établissement des limites d'incorporation. La méthode consiste à construire pour chacune des phases du système l'intersection de la surface paramétrique du domaine de miscibilité avec celles du ou des domaines de non-miscibilité adjacents. Pratiquement cela revient

à construire dans le réseau de la Fig. 1 les intersections des lignes isoparamétriques (— phase  $\alpha$ , ---- phase  $\beta$ ), puis à tracer les limites d'incorporation par interpolation.

1.3. *Techniques de travail.* La technique d'obtention des équilibres stables de saturation et de composition [4], ainsi que les méthodes d'analyse des solutions et des corps de fond (analyse

Tableau I. *Isotherme de solubilité de 25°C du système KCl-RbCl-CsCl-H<sub>2</sub>O*

No	solution saturée			corps de fond				
	moles% RbCl	moles% CsCl	cote d'eau	humide			sec	
				moles% RbCl	moles% CsCl	cote d'eau	moles% RbCl	moles% CsCl
a) Solutions saturées en cristaux mixtes du type I								
1	12,6	60,9	620	6,1	3,0	20	5,8	1,0
2	13,6	16,0	978	2,6	0,9	2	2,5	0,9
3	14,9	44,6	754	4,1	0,8	3	4,0	0,6
4	17,2	27,6	872	4,0	0,6	0	4,0	0,6
5	19,3	70,2	429	39,1	4,1	3	39,2	3,6
6	22,5	66,5	457	36,6	2,9	15	37,0	0,7
7	26,8	69,2	418	73,1	15,4	9	74,1	14,2
8	28,9	55,0	531	31,4	2,5	9	31,4	1,5
9	35,9	52,5	513	58,4	4,7	10	58,8	3,8
10	37,5	40,8	627	32,1	3,0	0	32,1	3,0
11	38,2	56,4	490	74,9	10,0	4	75,2	9,6
12	40,1	18,2	803	14,3	2,1	0	14,3	2,1
13	43,2	24,9	712	21,6	0,9	0	21,6	0,9
14	63,8	18,7	657	68,4	1,4	2	68,4	1,3
15	70,6	7,4	703	58,3	0,2	3	58,3	0,2
b) Solutions saturées en cristaux mixtes des types I et II								
16	8,1	79,3	442	8,0	9,8	-3	8,0	9,8
17	8,2	79,4	438	2,4	82,8	0	2,4	82,8
18	13,0	75,2	424	3,0	96,2	10	2,8	96,7
19	13,3	75,6	429	4,0	82,1	8	3,9	82,2
20	13,6	75,6	437	15,8	2,4	2	15,9	2,1
21	14,0	75,9	436	16,5	3,2	0	16,5	3,2
22	17,6	72,4	425	27,1	6,8	-1	27,1	6,8
23	19,4	71,6	421	11,8	75,9	0	11,8	75,9
24	20,0	70,4	445	38,2	5,1	0	38,2	5,1
25	20,0	70,9	425	3,3	96,2	1	3,2	96,3
26	23,1	69,5	417	54,1	14,5	-4	54,1	14,5
27	24,0	68,9	416	9,7	87,5	0	9,7	87,5
28	24,1	69,8	423	65,2	12,1	-2	65,2	12,1
29	24,2	70,0	413	64,5	13,4	0	64,5	13,4
30	24,7	70,0	414	4,9	94,6	0	4,9	94,6
31	25,3	69,7	420	26,4	69,4	-5	26,4	69,4
32	25,6	69,0	414	71,1	12,7	-3	71,1	12,7
33	26,7	70,1	414	66,9	21,5	11	68,0	20,1
34	27,3	69,3	418	4,8	94,9	1	4,8	94,9
35	28,3	70,5	416	74,4	22,9	1	74,4	22,9
36	29,2	69,2	431	70,3	27,0	0	70,3	27,0
37	29,7	69,4	420	5,3	94,0	4	5,1	94,2

Tableau I (suite)

No	solution saturée			corps de fond				
	moles% RbCl	moles% CsCl	cote d'eau	humide			sec	
				moles% RbCl	moles% CsCl	cote d'eau	moles% RbCl	moles% CsCl
c) Solutions saturées en cristaux mixtes du type II								
38	3,5	90,6	474	0,5	99,2	2	0,5	99,2
39	5,3	93,9	450	0,8	98,5	0	0,8	98,5
40	8,6	87,1	455	1,2	98,6	0	1,2	98,6
41	10,0	79,9	439	1,3	96,1	13	1,0	97,7
42	16,2	78,1	444	1,9	97,9	2	1,9	98,0
43	20,1	73,0	420	3,1	96,6	-4	3,1	96,6
44	26,5	70,7	436	4,0	95,5	-3	4,0	95,5

moles% KCl = 100 – (moles% RbCl + moles% CsCl)

phase solide I (système cubique à faces centrées), (K, Rb, Cs) Cl, de teneur élevée en K et Rb  
 phase solide II (système cubique centré), (K, Rb, Cs) Cl, de teneur élevée en Cs

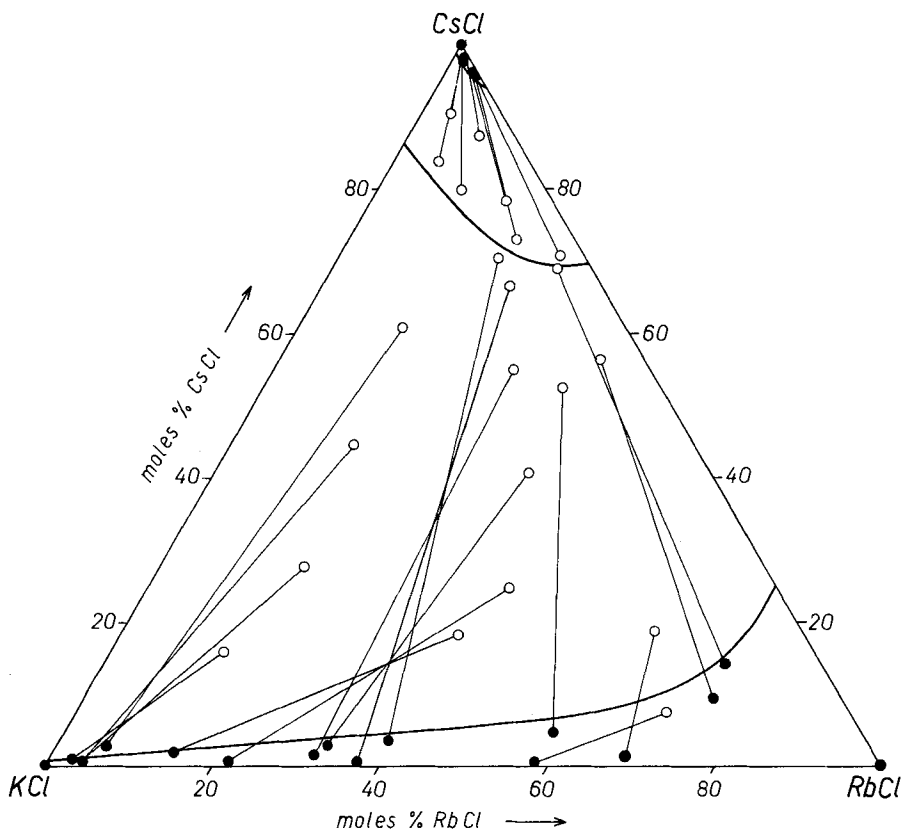


Fig. 2. Isotherme de 25°C du système KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O. Essais comportant des solutions saturées en une phase solide

chimique, diffraction de rayons X) sont identiques à celles utilisées pour les systèmes ternaires limites [2].

**2. Résultats.** – Les essais de solubilité du tableau I ayant donné des solutions saturées en une seule phase solide sont reportés dans la Fig. 2; les essais ayant permis de construire l'unique ligne univariante, c'est-à-dire correspondant à des solutions saturées en deux phases solides, sont indiqués dans la Fig. 3.

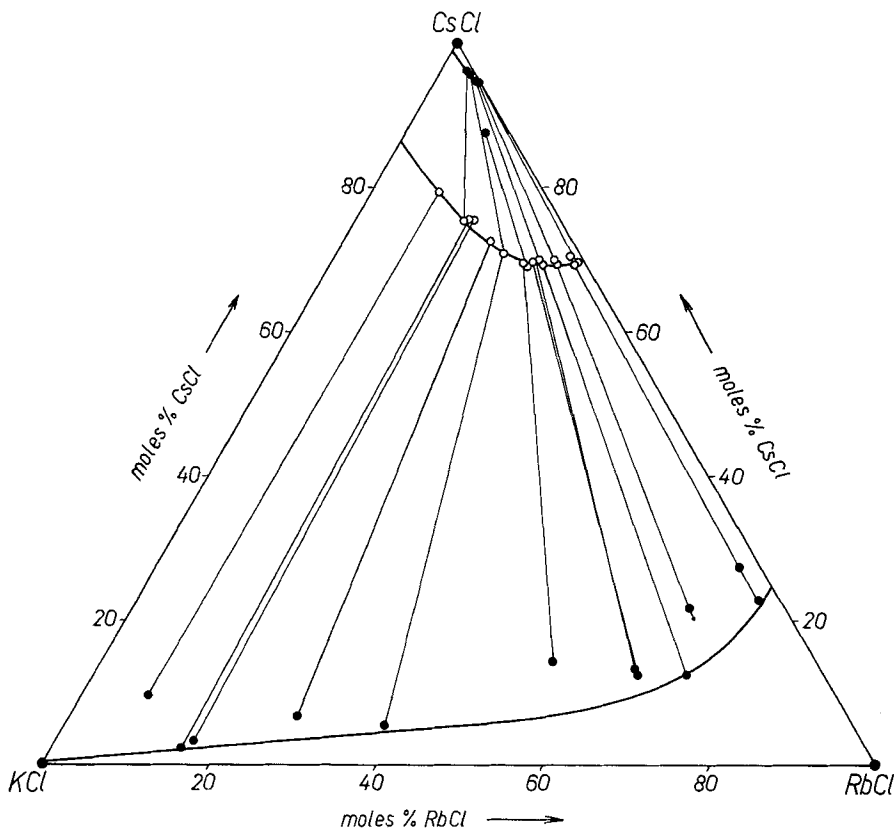


Fig. 3. Isotherme de 25°C du système KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O. Essais comportant des solutions saturées en deux phases solides

Les spectres de diffraction des rayons X ont montré l'existence de deux types de phases solides dans le système quaternaire. La phase solide du premier type (I), riche en potassium et rubidium, appartient au système cubique à faces centrées; les solutions solides du type (II), de teneur élevée en chlorure de césium, cristallisent dans le système cubique centré.

La limite d'incorporation PQ de la phase (II) a été déterminée selon le procédé classique consistant à faire passer cette limite entre les points figuratifs des corps de fond constitués d'une part d'une phase unique (II) et d'autre part de deux phases solides (II) et (I) (Fig. 4). Le domaine d'existence très restreint de la phase (II) est caractérisé par une incorporation plus grande de rubidium ( $r_{Rb^+} = 1,48 \text{ \AA}$ ) que de

potassium ( $r_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$ ) dans le chlorure de césium ( $r_{Cs^+} = 1,69 \text{ \AA}$ ), comme le laissaient prévoir les valeurs des rayons ioniques.

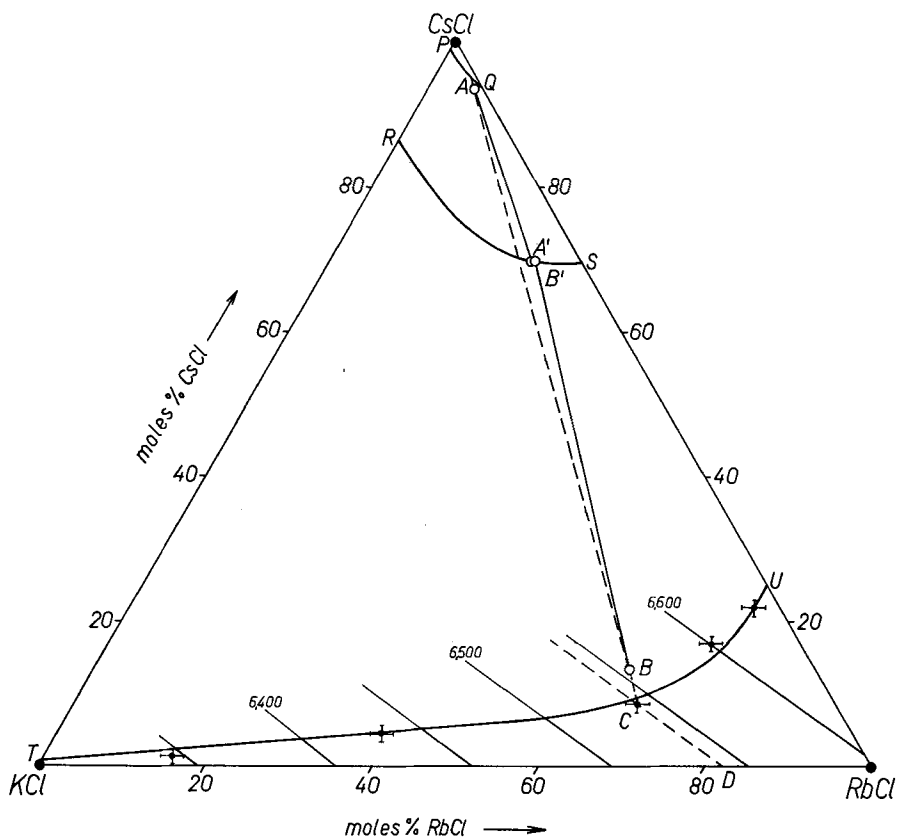


Fig. 4. Détermination de la limite d'incorporation de la phase (I), dans le système  $KCl-RbCl-CsCl-H_2O$ , à l'aide du réseau de lignes isoparamétriques

La limite d'incorporation TU de la phase (I) a été déterminée à l'aide du réseau de lignes isoparamétriques (cf. § 1.2.). Il a été observé que la loi de *Végard* [5] est vérifiée pour la phase (I) dans les systèmes limites  $KCl-RbCl$  et  $RbCl-CsCl$  [2]. Par hypothèse nous avons admis que cette loi était également valable à l'intérieur du système  $KCl-RbCl-CsCl$ ; la surface paramétrique du domaine de miscibilité de la phase (I) est alors un plan défini par les deux droites paramétriques des deux systèmes limites précités. Expérimentalement cette hypothèse a été vérifiée pour cinq corps de fond constitués de phases (I) uniquement (Tableau II). Chaque point de la limite d'incorporation (Fig. 4) a été déterminé selon l'exemple suivant: soit deux charges caractérisées par les droites de repère AA' et BB', et dont les solutions saturées A' et B' sont de composition indentique et possèdent un point figuratif situé sur la ligne univariante RS; les corps de fond A et B appartiennent à la base d'un triangle de repère et définissent un isoparamètre (Tableau II) du domaine de non-miscibilité; l'intersection C de cet isoparamètre avec celui correspondant du plan paramétrique du domaine de

miscibilité de la phase (I) constitue un des points de la limite d'incorporation de cette phase.

Le diagramme des isohydrés (Fig. 5) montre que l'isotherme possède deux surfaces de saturation: la première, très grande, représente les solutions saturées en cristaux mixtes du type (K, Rb, Cs)Cl et la seconde, petite, les solutions saturées en (K, Rb, Cs)Cl.

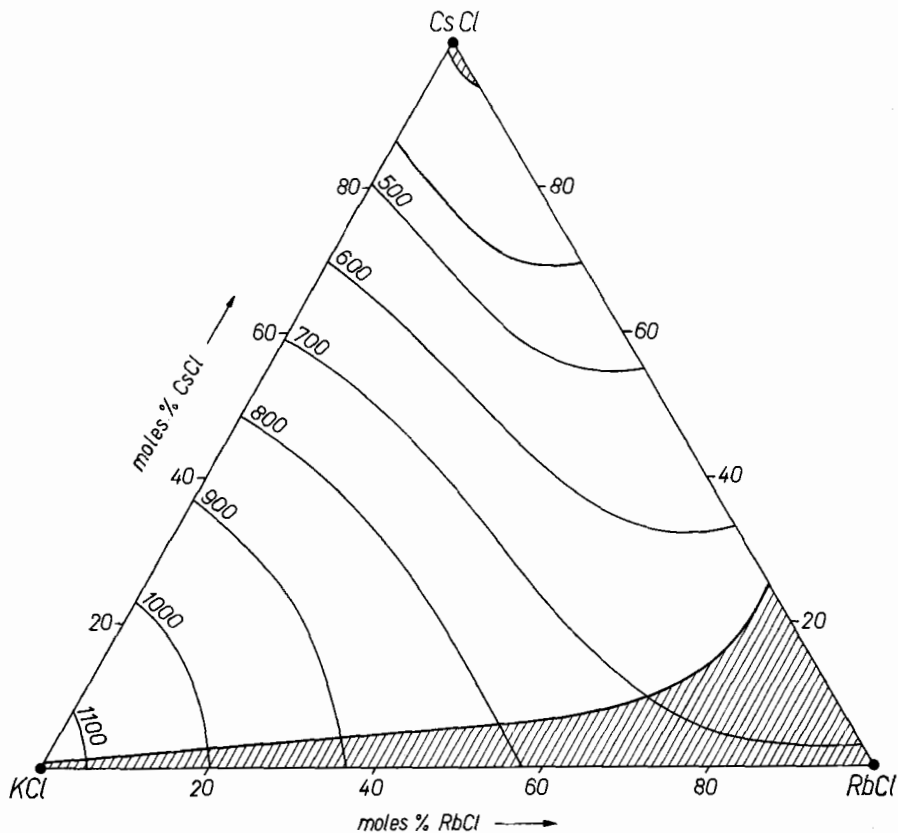


Fig. 5. Isotherme de 25°C du système KCl-RbCl-CsCl-H<sub>2</sub>O. Diagramme de isohydrés

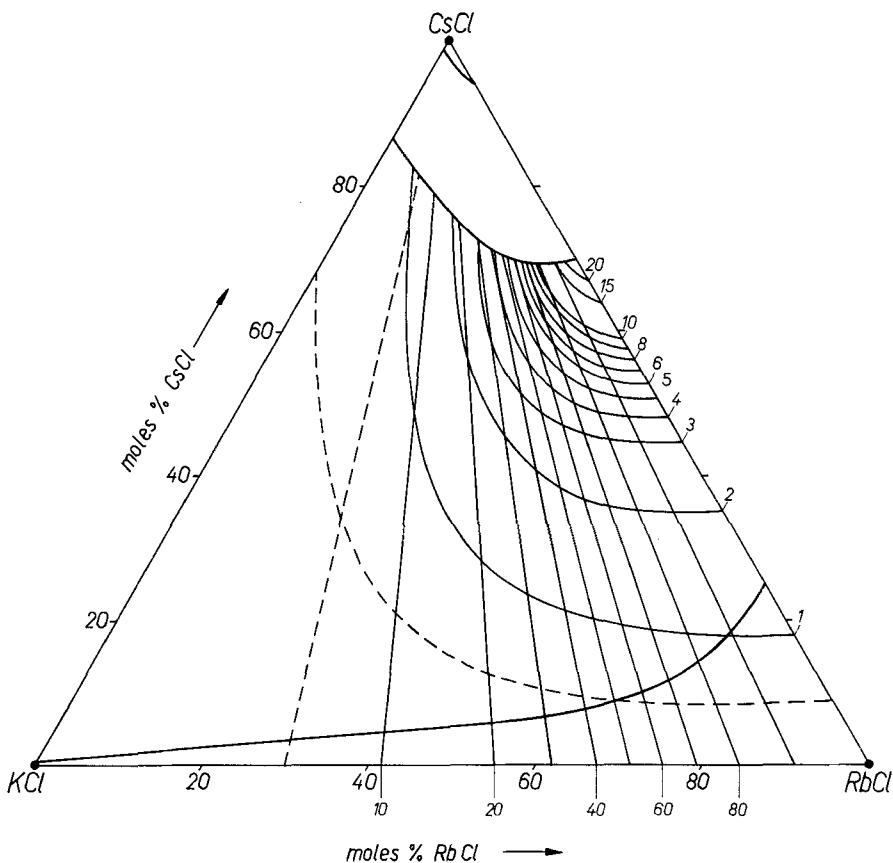
Le diagramme des isoalcalins (Fig. 6) permet de définir les coordonnées des cristaux mixtes en équilibre avec une solution saturée et vice versa. Le domaine d'existence des solutions solides (II) étant trop restreint, seule la partie du diagramme concernant la phase (I) a pu être construite. Pour définir la composition de cristaux mixtes ternaires, il faut deux variables indépendantes. Pour des raisons de commodité nous avons introduit les grandeurs suivantes :

$$p = \frac{\text{moles CsCl}}{\text{moles KCl} + \text{moles RbCl} + \text{moles CsCl}} 100\%,$$

$$q = \frac{\text{moles RbCl}}{\text{moles KCl} + \text{moles RbCl}} 100\%.$$

Tableau II. Dimension de la maille unité  $a_0$  de la phase (I), cubique à faces centrées, de quelques corps de fonds

Essai N°	8	9	11	12	14	20	22	28	33	36
$a_0$ (Å) exp.	6,393	6,494	6,563	6,357	6,512	6,342	6,434	6,537	6,601	6,635
calc.	6,395	6,490	6,568	6,362	6,509	—	—	—	—	—


 Fig. 6. Isotherme de 25°C du système KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O. Réseau de lignes d'égale incorporation de la phase (I)

Un isocalcine est alors défini comme étant le lieu des points figuratifs de toutes les solutions saturées possédant une même valeur de  $p$  ou de  $q$ . Le diagramme montre que les isorubidiures, définis comme des lignes d'égale  $q$ , sont des droites convergeant vers le point figuratif du chlorure de césium; autrement dit, la répartition du rubidium et du césium entre les cristaux mixtes de la phase (I) et les solutions saturées correspondantes n'est pas affectée par la teneur en césium.

La Fig. 7 représente quelques triangles d'équilibre appartenant à la lacune binaire de miscibilité. La variation de la pente de ces triangles n'est pas surprenante, car elle



correspond bien à celle observée pour les droites d'équilibre du système ternaire limite KCl–RbCl–H<sub>2</sub>O [6].

Notre étude à 25°C du système KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O a permis de mettre en évidence expérimentalement un type nouveau de système quaternaire de solubilité avec formation de cristaux mixtes, et comportant trois cations et un anion. Le système KCl–KBr–KI–H<sub>2</sub>O à 25°C, comportant trois anions et un cation, est similaire [7]. Dans les deux cas, le diagramme de solubilité représenté par un prisme à base triangulaire est caractérisé par l'existence d'une ligne univariante et d'une lacune binaire de miscibilité séparant les deux types de solutions solides présentes dans le système.

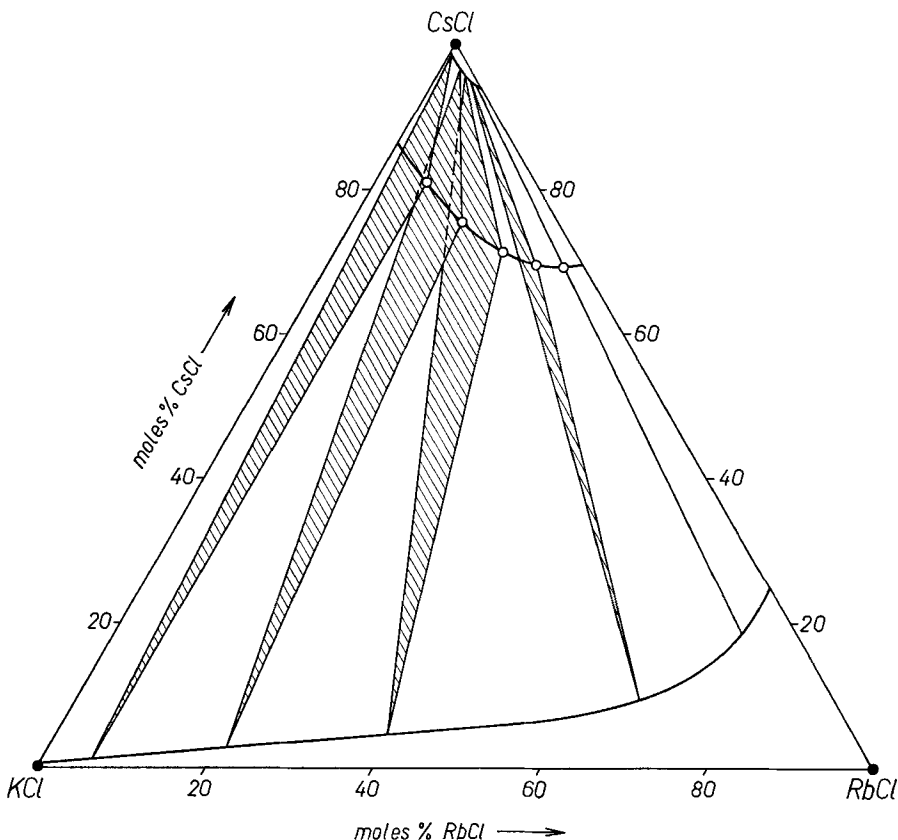


Fig. 7. Isotherme de 25°C du système KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O. Triangles de repères: lacune binaire de miscibilité

Du point de vue pratique, il apparaît qu'il n'est pas possible de séparer complètement le potassium du rubidium lorsqu'ils sont sous forme de chlorures; par contre, la purification du césium par recristallisation en milieu aqueux de son chlorure doit donner de bons résultats.

Nous remercions l'Institut de Minéralogie de l'Université de Lausanne (Dir. Prof. R. Woodlil) d'avoir aimablement mis à notre disposition le spectromètre d'absorption atomique *Perkin-Elmer* 303 et le diffractomètre *Philips* PW 1010. Les auteurs remercient sincèrement le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de l'aide financière accordée pour ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. Gonella*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1968.
- [2] *A. Merbach & J. Gonella*, *Helv.* 52, 69 (1969).
- [3] *R. Flatt, G. Brunisholz & A. Merbach*, *Helv.* 53, 1102 (1970).
- [4] *G. Brunisholz, J.-P. Quinche & A. M. Kalo*, *Helv.* 47, 14 (1964).
- [5] *L. Vegard*, *Z. Physik* 5, 17 (1921).
- [6] *A. Merbach & J. Gonella*, *Chimia* 23, 34 (1969).
- [7] *E. Zimmer*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1953.

**143. Die Kristallstruktur des (-)-O-Methylaurepukins  
(1, 2-Methylendioxy-11-methoxy-6a, β-aporphin-6β-oxid)**

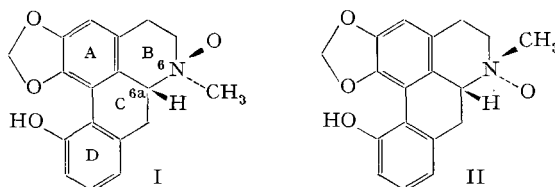
von **W. E. Oberhänsli**

Abteilung für Physik und physikalische Chemie der *F. Hoffmann-La Roche & Co., AG*, Basel

(15. V. 1971)

*Summary.* The crystal and molecular structure of the O-methyl derivative of the aporphine alkaloid laurepukin has been determined by direct methods, which are described. A short discussion of the structure is given.

**Einführung.** - *Weiss et al.* [1] zeigten, dass das (-)-Laurepukin<sup>1)</sup> ein N-Oxid des Pukateins [2] ist. Bei der Oxydation des Pukateins [1] treten zwei Epimere auf, nämlich das Laurepukin und das 6-*epi*-Laurepukin. Der Röntgen-Strukturanalyse



fiel die Aufgabe zu, dem Laurepukin die korrekte Struktur I oder II zuzuordnen. Zu dieser Analyse diente das besser kristallisierende O-Methylaurepukin.

**Kristalldaten.** - Das O-Methylaurepukin kristallisiert als Monohydrat. Die verwendeten Kristalle entstanden durch langsames Eindunsten aus Methanol-Äther<sup>2)</sup>. Einige Kristallkonstanten<sup>3)</sup> sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Kristallkonstanten von  $C_{19}H_{19}NO_4 \cdot H_2O$  (343,38)

Smp.	144-148, 160-166°C	<i>c</i>	9,331 ± 0,005 Å
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$\rho_{\text{ber.}}$	1,37 g/cm <sup>3</sup>
<i>a</i>	15,781 ± 0,007 Å	Anzahl Molekeln/Zelle	8
<i>b</i>	22,557 ± 0,010 Å	<i>V</i>	3321,52 Å <sup>3</sup>

1) Ein Alkaloid aus *Laurelia novae-zelandiae*.

2) Die Kristalle wurden mir von Dr. *Ek. Weiss* zur Verfügung gestellt.

3) Die Bestimmung der Elementarzellkonstanten und die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem *Hilger & Watts*-Vierkreisdiffraktometer Y 290/PDP-8.