

LE SYSTEME EAU-PHENOBARBITAL

J. L. Fournival, J. C. Rouland et R. Ceolin

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET MINÉRALE II, CENTRE PHARMACEUTIQUE,
UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD, RUE J. B. CLÉMENT, F92296 CHÂTENAY-MALABRY
CEDEX ;

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE, FACULTÉ DE PHARMACIE,
2BIS, BD TONNELLÉ, F37042 TOURS CEDEX, FRANCE

(Reçu le 2 Avril, 1987)

The binary system water-phenobarbital is presented as a new example of systems with non-negligible vapour pressure. It is explained on the basis of a $T-V-x$ diagram. Two invariant equilibria occur at very close temperatures: a peritectic equilibrium at 123 °C and a monotectic equilibrium at 125 °C.

The two endotherms could not be separated and only the total area was calculated. Using theoretical diagram $S_{\text{tot}} = f(V/m)$, the theoretical invariant planes were first set up. Then, the corroborating experimental results made it possible to determine the vapour composition at the invariant equilibrium.

The compositions of the two saturated solutions at the monotectic equilibrium were fixed at 99 and 70 mol % H₂O. This means that phenobarbital is about forty times more soluble in the latter.

Nous avons vu dans un précédent article [1] que l'hydrate du barbital n'était pas connu et qu'il n'avait pu être mis en évidence par l'étude polythermique à volume constant du système eau-barbital. En revanche, l'hydrate du phénobarbital a été décrit ; il possède une fusion incongruente et sa structure cristalline est résolue [2].

Le système eau-phénobarbital nous a donc paru susceptible de constituer une nouvelle illustration de la représentation $T-V-x$ de l'invariance péritectique telle que nous l'avons déjà décrite dans un système mettant en jeu des substances inorganiques (NdAs-As) [3].

Dans le cas du système eau-phénobarbital une démixtion liquide-liquide est également observée mais son effet thermique est pratiquement confondu avec celui de la péritexie de l'hydrate. C'est ce qui conduit à des diagrammes de Tammann d'interprétation délicate et qui peuvent paraître aberrants.

Rappels sur le polymorphisme du phénobarbital

Sur les treize formes signalées, quatre ont fait l'objet d'une étude cristallographique [2]. Ce sont les formes I, II, III et V. Leurs paramètres cristallins sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 Paramètres des formes cristallines connues du phénobarbital

Paramètres	I	II	III	IV	XIII
a (Å)	6,800	6,784	9,534	12,66	7,157
b (Å)	47,174	23,537	11,855	6,75	30,879
c (Å)	10,695	10,741	10,794	27,69	10,87
α (°)	90,00	91,89	90,00	90,00	90,00
β (°)	94,18	94,43	111,56	106,90	90,00
γ (°)	90,00	89,03	90,00	90,00	90,00
Gr. espace	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pbca$
Z	12	6	4	8	8
vol., $\gamma\text{Å}^3$	3421,7	1708,8	1134,6	2264,1	2402,3
ρ , γ g/cm ³	1,352	1,354	1,360	1,362	1,384
V/m , cm ³ /g	0,7396	0,7386	0,7353	0,7342	0,7225

La forme XIII est en réalité le monohydrate. Elle a été étudiée par P. P. Williams [2] qui la prépare en évaporant une solution hydroalcoolique de phénobarbital. Il remarque que, au cours de l'évaporation, la forme II cristallise la première suivie par le monohydrate.

Étude cristallographique et thermique

Nous avons utilisé le phénobarbital commercialisé par Rhône-Poulenc. Son diagramme de diffraction des rayons X est présenté au tableau 2. Sur ce tableau on peut distinguer les distances d_{hkl} théoriques des formes I et II, mais les conditions d'extinction du groupe d'espace $P2_1/n$ permettent d'éliminer l'hypothèse de la forme I [réflexion N^{os} 2, 5, 6 et 18].

Le tableau 3 présente le diagramme de diffraction des rayons X à température ambiante du mélange équimoléculaire phénobarbital II-eau. Nous y observons des raies de la forme II et du monohydrate. Le phénobarbital et l'eau ayant été en contact pendant 15 jours, on peut en déduire que cette durée n'est pas suffisante pour que le monohydrate se forme complètement. En revanche, lorsque le phénobarbital II est dissous à chaud jusqu'à saturation, les cristaux qui se forment montrent un diagramme de diffraction identique à celui du monohydrate seul, à

Tableau 2 Données de diffraction des rayons X de la forme commerciale du phénobarbital et données théoriques des formes I et II

	$d, h k l, \text{Å}$	I	Forme I		Forme II	
			$d \text{ calc.}$	$h k l$	$d \text{ calc.}$	$h k l$
1	11,71	f	11,79	0 4 0	11,761	0 2 0
2	10,72	tf	—	—	10,703	0 0 1
3	9,88	tf	9,72	0 2 1	9,861	0 $\bar{1}$ 1
4	7,83	tf	7,862	0 6 0	7,841	0 3 0
5	6,76	tff	—	—	6,763	1 0 0
6	6,53	tf	—	—	6,525	1 1 0
7	6,42	F	6,329	0 6 1	6,423	0 $\bar{3}$ 1
8	6,28	f	—	—	—	—
9	6,24	f	6,227	1 3 0	6,231	0 3 1
10	5,91	f	5,922	$\bar{1}$ 0 1	5,926	$\bar{1}$ 0 1
			5,897	0 8 0	5,900	1 2 0
11	5,75	f	5,744	$\bar{1}$ 2 1	5,788	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1
12	5,72	f	5,697	0 7 1	5,706	$\bar{1}$ 1 1
13	5,54	F	5,543	1 0 1	5,529	1 0 1
			5,542	$\bar{1}$ 3 1	—	—
14	5,37	TF	5,396	1 2 1	5,377	1 1 1
			5,333	0 0 2	5,358	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 1
15	4,997	F	5,051	0 3 2	5,0125	1 $\bar{2}$ 1
			5,017	1 4 1	4,995	1 2 1
			5,016	$\bar{1}$ 5 1	—	—
16	4,795	F	4,780	1 7 0	4,798	$\bar{1}$ $\bar{3}$ 1
17	4,671	f	4,613	0 5 2	4,660	$\bar{1}$ 3 1
18	4,484	f	—	—	4,487	0 $\bar{3}$ 2
19	4,374	f	4,349	$\bar{1}$ 0 2	4,406	1 $\bar{4}$ 0
			—	—	4,363	$\bar{1}$ 0 2
20	4,250	F	4,277	$\bar{1}$ 2 2	4,263	$\bar{1}$ 1 2
			—	—	4,257	0 5 1

condition que l'analyse soit effectuée sans délai. Si les cristaux ainsi obtenus sont abandonnés à l'air libre jusqu'à évaporation totale de l'eau (deux jours environ), le cliché obtenu est celui de la forme II. Autrement dit l'hydrate n'est pas stable dans les conditions hygrométriques du laboratoire.

Analyse thermique différentielle

Les courbes obtenues avec l'analyseur DuPont 990 (vitesse d'échauffement de 20 deg min⁻¹) pour la forme II sont présentées sur la figure 1. On n'observe qu'un endotherme de fusion qui débute à 176°.

Tableau 3 Données de diffraction des rayons X du mélange équimoléculaire H₂O + phénobarbital et données théoriques du monohydrate et de la forme II

Mélange equimol.		Monohydrate		Forme II		
<i>d h k l</i> obs.	<i>I</i>	<i>d</i> calc.	<i>h k l</i>	<i>d</i> calc.	<i>I</i>	<i>h k l</i>
11,77	m	—	—	11,761	f	0 2 0
10,68	tf	—	—	10,703	tf	0 0 1
8,84	tf	8,888	0 2 1	—	—	—
7,84	m	7,720	0 4 0	7,841	tf	0 3 0
6,778	tf	—	—	6,763	tf	1 0 0
6,529	F	—	—	6,525	tf	1 1 0
6,411	f	—	—	6,423	F	0 3 1
6,320	mF	6,294	0 4 1	—	—	—
6,232	mF	—	—	6,231	f	0 3 1
5,940	TF	5,869	1 1 1	5,926	f	1 0 1
				5,900	f	1 2 0
5,694						
5,534	m	5,574	1 2 1	5,529	F	1 0 1
5,320	F	—	—	5,358	F	1 2 1
4,992	F	5,127	0 2 2	4,995	F	1 2 1
4,792	F	—	—	4,798	F	1 3 1
4,716	mF	4,726	1 4 1	—	—	—
4,655	mF	4,652	0 6 1	4,660	f	1 3 1
4,525	f	—	—	—	—	—
4,458	m	4,441	0 4 2	—	—	—
4,360	m	4,328	1 0 2	4,363	f	1 0 2
4,247	mF	4,286	1 1 2	4,257	F	0 5 1
4,207	mF	4,168	1 2 2	—	—	—
4,111	f	—	—	4,113	f	1 4 1

Avec des cristaux issus de l'évaporation d'une solution aqueuse portée à 100°, on observe, entre 60 et 80°, un endotherme pouvant être lié au départ de l'eau d'hydratation de l'hydrate.

Étude polythermique isochore

Les échantillons ont été préparés avec le phénobarbital commercial (forme II) et de l'eau distillée. Le mélange est placé dans des ampoules de verre Pyrex scellées sous pression atmosphérique. Le microcalorimètre MCB ARION est utilisé comme analyseur thermique différentiel.

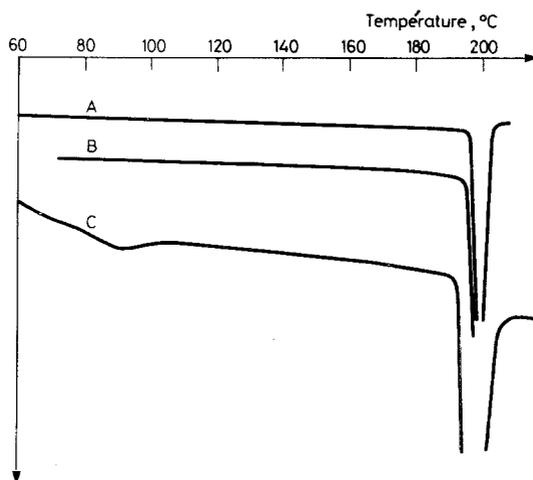


Fig. 1 Courbes d'ATD du phénobarbital ($20 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$). A = phénobarbital sublimé à 150° . B = phénobarbital commercial. C = phénobarbital cristallisé dans l'eau à 100°

a) *Mise en évidence des invariants*

Lorsque la vitesse d'échauffement est égale à $1 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, un endotherme s'inscrit entre 123 et 125° avec la quasi totalité des échantillons analysés (figure 2). La courbe de Tammann qui correspond à cet invariant (figure 3) n'est pas d'allure classique. Elle possède un maximum pour 70 mol % d'eau et il s'y ajoute une brisure nette vers 90 mol % d'eau. Entre ces deux points, l'intensité de l'effet thermique ne varie que faiblement.

Par ailleurs, les endothermes qui correspondent aux fractions molaires centrales présentent un très léger épaulement (figure 4). Si l'on utilise une vitesse d'échauffement plus faible ($0,2 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$), on peut observer que l'endotherme est effectivement double (figure 5). Il y a donc deux invariants séparés par un faible intervalle de température.

La séparation totale des deux invariants n'est pas possible et la température du second n'a donc pas pu être déterminée directement. Cependant on peut remarquer que l'endotherme ne se dédouble réellement qu'au centre du diagramme et qu'il est simple aux extrémités. Or c'est aux extrémités du diagramme que la température de départ de l'endotherme est la plus élevée (125° contre environ 123° au centre). C'est la raison pour laquelle nous avons donné au premier invariant la température de 123° et au second la température de 125° .

Enfin, il faut signaler la présence d'un troisième endotherme situé à 60° pour des compositions situées entre 50 et 100 mol % H_2O .

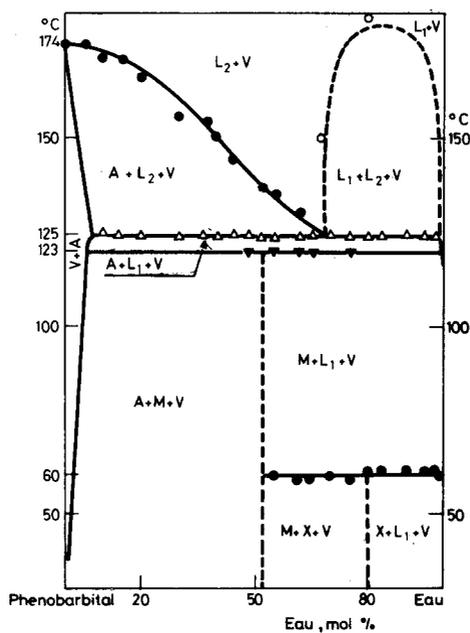


Fig. 2 Diagramme phénobarbital-eau ($V/m = 7 \pm 1 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$). A = phénobarbital anhydre, M = phénobarbital monohydrate, X = phénobarbital $n\text{H}_2\text{O}$, L = liquide, V = vapeur, ● = un seul liquide à l'examen visuel

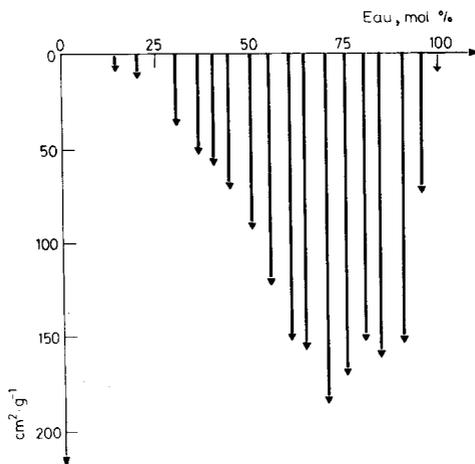


Fig. 3 Courbe de Tammann correspondant à la somme des deux invariants situés à 123-125°

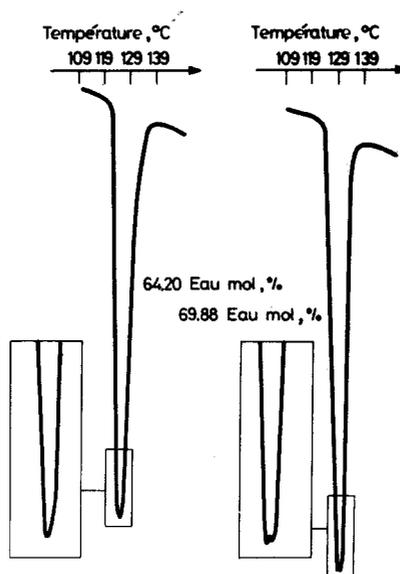


Fig. 4 Courbe d'ATD de deux échantillons montrant un « épaulement » ($10 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$)

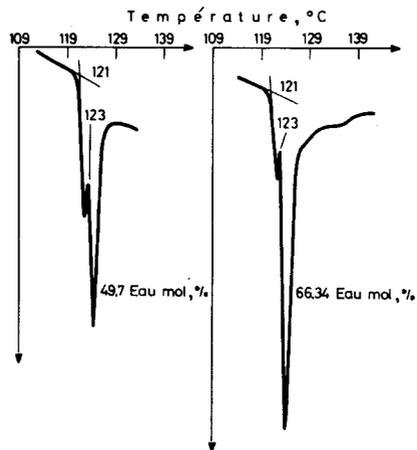


Fig. 5 Courbe d'ATD de deux échantillons montrant la présence de deux endothermes ($0,2 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$)

b) Natures des invariants

Invariant à 60°

L'invariant qui se situe à 60° a été attribué à un équilibre péritectique dont il n'a pas été possible d'identifier les constituants. A température ambiante, l'examen de l'échantillon solide + liquide, pour $x = 80$ mol % H₂O, ne montre que les raies de diffraction du monohydrate. Néanmoins l'hypothèse d'un équilibre eutectique métastable entre le phénobarbital anhydre et un liquide riche en eau doit être rejetée car, dans ce cas, le diagramme de diffraction des rayons X serait celui du composé anhydre. D'autre part, cet essai négatif ne suffit pas pour éliminer l'éventualité d'un hydrate supérieur X, car dans les ampoules scellées, la vapeur d'eau est saturante ce qui n'est pas le cas dans les conditions de l'analyse radiocristallographique. L'hydrate X peut en effet se décomposer dès l'ouverture de l'ampoule.

Sur la courbe de Tammann tracée pour cet invariant on observe un maximum vers 80–90 mol % H₂O ce qui peut correspondre à un hydrate possédant entre 4 et 9 moles d'eau pour une mole de phénobarbital.

Invariant péritectique

L'invariant situé à 123° est attribué à la péritexie du monohydrate. Les quatre phases en équilibre sont le phénobarbital anhydre, le monohydrate, un liquide et une vapeur.

Nous avons tenté de définir, dans le plan $x - V/m$, le polygone d'invariance qui correspond à cet équilibre. Les valeurs des volumes massiques des différentes formes cristallines sont donnés au tableau I. Nous notons que le volume massique de l'hydrate ($0,7225 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$) est inférieur à celui de la forme II ($0,7380 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$), à température ambiante. Si nous admettons que cette inégalité persiste jusqu'à 123° et que le liquide invariant possède un volume massique proche de l'unité (liquide vraisemblablement riche en eau) le polygone d'invariance doit être un quadrilatère et correspondre à l'équilibre:

monohydrate + vapeur \rightleftharpoons forme II + liquide,

cas comparable à celui que nous avons observé avec le système eau-L-citrulline [4].

Invariant monotectique

Lorsque, au terme de l'analyse thermique, les échantillons riches en eau sont extraits du calorimètre et refroidis brutalement, ils présentent une démixtion liquide-liquide visible à l'œil nu. Cette démixtion persiste pendant quelques jours à température ambiante. L'endotherme que nous situons à 125° correspond donc à un équilibre monotectique. Il est possible de délimiter la zone de démixtion, dans sa partie pauvre en eau, à la température de l'invariant monotectique. Cette limite est donnée par l'intersection de l'horizontale d'invariance et de la courbe de liquidus

issue du point de fusion du phénobarbital anhydre. La composition ainsi définie est de 70 mol % H_2O . Cette valeur s'accorde bien avec celle du maximum de la courbe de Tammann (figure 3) correspondant à l'effet thermique global (monotexie + péricexie).

Etant donné que la péricexie et la monotexie ne sont séparées que par deux degrés, on peut supposer que les vapeurs des deux invariants sont quasiment identiques. Si l'on considère le cas de figure d'un triangle d'invariance [5], le point représentatif de la vapeur constitue l'un des sommets de ce triangle. Le liquide le plus riche en eau, qui, d'après la figure 2, est pratiquement constitué d'eau pure, constitue le second sommet, et le phénobarbital anhydre est le troisième sommet. A l'intérieur de ce triangle, se situe le point représentatif du liquide le moins riche en eau.

Étude polythermique isoplethe

Nous avons pu confirmer et préciser l'aspect de ces deux plans d'invariance grâce à l'étude de deux séries d'échantillons de compositions $x = 50$ mol % H_2O et $x = 80$ mol % H_2O pour lesquels nous avons fait varier le rapport V/m du volume interne des ampoules sur la masse totale de l'échantillon.

L'analyse thermique différentielle de ces échantillons est réalisée avec une vitesse de $1 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$. Les figures 6 et 7 montrent les variations mesurées des surfaces des endothermes S avec le volume massique V/m . On met ainsi en évidence deux types de variation de l'intensité de l'effet thermique avec V/m . Pour $x = 50$ mol % H_2O , la décroissance est linéaire; pour $x = 80$ mol % H_2O , S reste sensiblement constant jusqu'à une valeur donnée de V/m , puis s'annule brutalement.

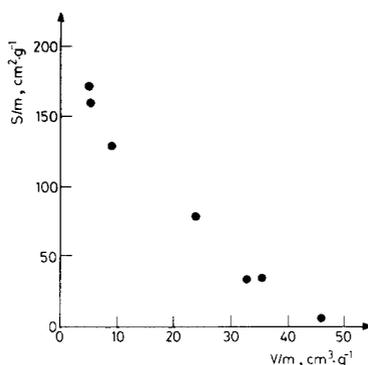


Fig. 6 Variation de la surface S/m du double endotherme situé à 123-125° en fonction du volume massique ($x = 50$ mol % H_2O)

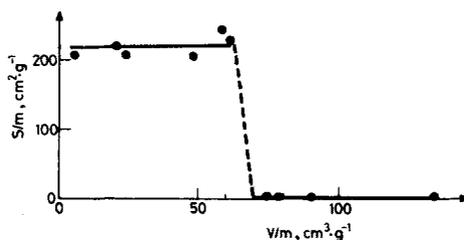
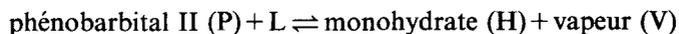


Fig. 7 Variation de la surface S/m du double endotherme situé à 123-125° en fonction du volume massique ($x = 80$ mol % H_2O)

a) Aspect théorique des courbes $S = f(V/m)$

Supposons deux plans d'invariance tels que ceux que nous avons décrits plus haut (figures 8 et 9) : un quadrilatère PHLV siège de l'équilibre péritectique



et un triangle d'invariance PL_1V' siège de l'équilibre



A partir du schéma de la figure 10 où sont superposés les deux plans d'invariance et en s'aidant des schémas des figures 8 et 9 où sont représentés les segments d'iso-intensité des effets thermiques, on peut tracer les courbes théoriques $S = f(V/m)$ pour les deux compositions 50 et 80 mol % H_2O .

La valeur minimale du volume massique que nous avons pu obtenir expérimentalement est de $7 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. A partir de cette valeur, lorsqu'on augmente V/m , on coupe des segments d'iso-intensité de l'effet thermique de valeurs

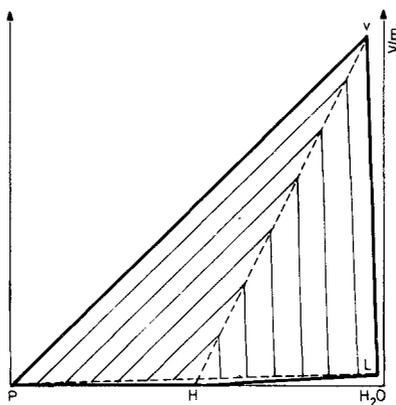


Fig. 8 Plans d'invariance péritectique théorique et segments d'iso-intensité de l'effet thermique

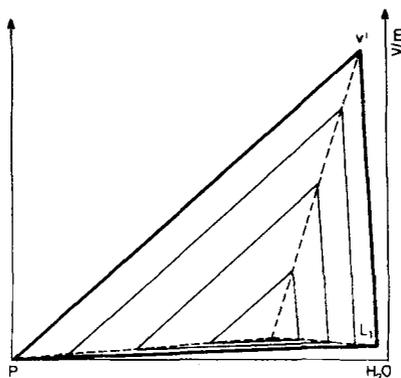


Fig. 9 Plan d'invariance monotectique théorique et segments d'iso-intensité de l'effet thermique

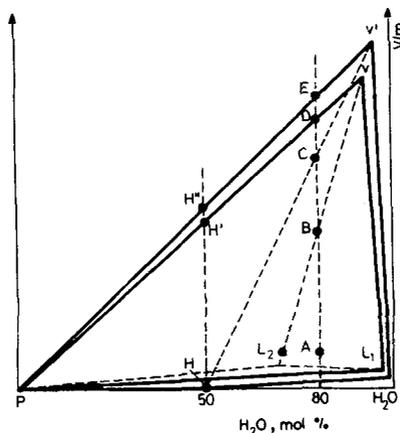


Fig. 10 Superposition des deux plans d'invariance monotectique et péritectique théoriques et chemins parcourus dans le plan $x - V/m$ lors du rétrécissement des ampoules pour $x = 50 \text{ mol \% H}_2\text{O}$ et $x = 80 \text{ mol \% H}_2\text{O}$

décroissantes, simultanément sur le plan monotectique et sur le plan péritectique. La résultante des deux diagrammes de Tammann ainsi obtenus correspond à une décroissance linéaire de S qui devient nul lorsque l'extrémité des plans d'invariance est atteinte. Ajoutons que, en toute rigueur, l'extrémité du plan d'invariance monotectique doit être atteinte avant celle du plan péritectique. Ceci conduit à un diagramme de Tammann isoplethique tel que celui de la figure 11.

Pour la composition $80 \text{ mol \% H}_2\text{O}$, le diagramme est plus complexe. De A à B, les segments d'iso-intensité sont sensiblement parallèles à l'axe V/m pour les deux plans d'invariance, monotectique et péritectique. La surface S reste donc constante

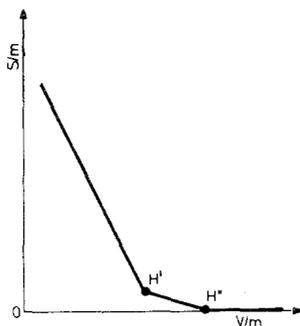


Fig. 11 Aspect théorique du diagramme de Tammann isopléthique tracé pour $x = 50$ mol % H_2O

lorsque V/m augmente. Au delà de B, en revanche, les segments d'iso-intensité qui sont interceptés au niveau du plan d'invariance monotectique prennent des valeurs décroissantes alors que, de B à C, celles qui correspondent à l'invariant péritectique restent sensiblement constantes. Compte-tenu du fait que l'effet thermique de l'invariant monotectique est plus important que celui de l'invariant péritectique, on doit prévoir, à partir de B une décroissance brutale de S . Celle-ci s'accélère encore à partir de C, c'est à dire lorsque l'effet thermique de l'invariant péritectique décroît lui aussi. En D l'effet monotectique s'annule, et dans le court intervalle de V/m compris entre D et E la décroissance de S devient plus faible pour s'annuler en E, lorsque l'extrémité du plan d'invariance péritectique est atteinte.

Le résultat de la superposition de ces effets thermiques est présenté sur la figure 12.

c) Résultats expérimentaux

Le diagramme obtenu pour 50 mol % d'eau (figure 6) correspond bien à la courbe théorique que nous avons décrite. La décroissance est linéaire et la dernière mesure

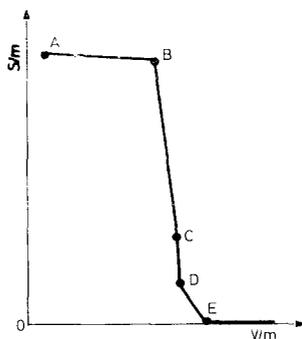


Fig. 12 Aspect théorique du diagramme de Tammann isopléthique tracé pour $x = 80$ mol % H_2O

permet d'envisager l'existence d'un changement de pente correspondant au segment H'H'' de la figure 10. Ce diagramme nous permet donc de fixer deux points situés entre 45 et 50 mm³ · mg⁻¹ qui indiquent les limites des deux plans d'invariance pour $x = 50 \text{ mol \% H}_2\text{O}$.

Pour $x = 80 \text{ mol \% H}_2\text{O}$, le diagramme de la figure 7 montre que S est sensiblement constant jusqu'à une valeur de V/m égale à 62 mm³ · mg⁻¹. Au-delà de cette valeur, S s'annule brutalement. Il est difficile d'apprécier la pente de la première partie de la droite : soit nulle, soit légèrement positive, soit légèrement négative. Néanmoins cela est cohérent avec la courbe de la figure 11. La chute brutale de S nous indique que les points B, C, D et E des figures 10 et 12 se situent dans l'intervalle de température compris entre 62 et 73 mm³ · mg⁻¹. Nous avons porté ces résultats expérimentaux sur la figure 13 où B est placé à $V/m = 62 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ et E à $V/m = 73 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$.

Les points C et D des figures 10 et 12 ne sont pas mis en évidence sur le diagramme de la figure 7, mais à ces valeurs nous pouvons encore ajouter les limites de la zone de démixtion obtenues sur le diagramme tracé pour $V/m = 7 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ (figure 2) que nous reportons en L₁ et L₂ sur la figure 13.

Il nous est alors possible de constater que les points P, H'' et E s'alignent. L'intersection de L₁B avec PH' permet de définir le point V (vapeur à l'équilibre monotectique), et, dans l'hypothèse vraisemblable où V' est peu différent de V, on constate que les points C et D de la figure 10 non discernés sur le diagramme de la figure 11, sont confondus et très proches de E.

Les quelques valeurs expérimentales que nous avons ainsi utilisées ne nous permettent sans doute pas d'obtenir une construction parfaite des deux plans d'invariance, mais elles montrent la cohérence de notre interprétation de ce type de

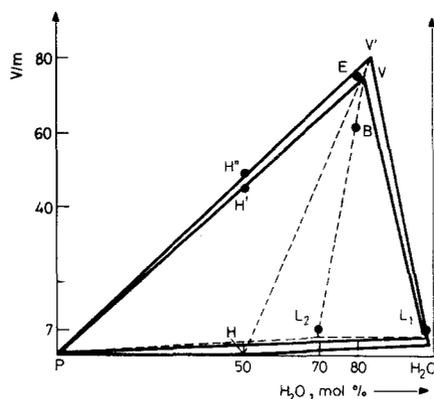


Fig. 13 Plans d'invariance monotectique et péritectique construits à l'aide de nos résultats expérimentaux

diagramme de phases à tension de vapeur non négligeable. Elles nous permettent de plus de constater que les deux phases vapeurs présentes aux deux équilibres monotectique et péritectique sont moins riches en eau que nous ne l'avions supposé dans notre hypothèse initiale : de l'ordre de 80 mol % H_2O , au lieu de près de 100 mol %.

Conclusion

L'exploration de ce système nous a montré l'existence de deux invariants pratiquement confondus, la péritexie du monohydrate ne précédant que de 2 °C un invariant monotectique. Il a néanmoins été possible de les identifier : par un examen visuel, pour la monotexie, et par analyse radiocristallographique, pour la péritexie du monohydrate.

Il n'a pas été possible d'exploiter séparément les courbes de Tammann de ces deux invariants. Les essais de séparations de deux endothermes n'ont pas complètement réussi. On peut seulement noter que l'effet thermique associé à la péritexie est très inférieur à celui qui est associé à la monotexie.

Soulignons que cette monotexie traduit l'existence de deux solutions aqueuses saturées en phénobarbital. Si, pour simplifier, nous admettons que $x_{L_1} = 99$ mol % H_2O et $x_{L_2} = 70$ mol % H_2O , nous trouvons que le liquide L_2 correspond à une solution saturée de 2,4 moles de phénobarbital dans 100 g d'eau (562 g pour 100 g) et que le liquide L_1 correspond à une solution saturée de 0,06 moles de phénobarbital dans 100 g d'eau (14 g pour 100 g d'eau). Le phénobarbital est donc quarante fois plus soluble en L_2 qu'en L_1 .

Enfin, la construction des plans d'invariance, bien que réalisée à partir d'un nombre réduit de résultats expérimentaux, nous permet de connaître les compositions des phases vapeur à l'équilibre monotectique et à l'équilibre péritectique. Ces phases vapeur ne seraient constituées que de 80 mol % d'eau et non pas d'eau pratiquement pure, comme on pouvait l'imaginer.

Bibliographie

- 1 J. L. Fournival, J. C. Rouland et R. Céolin, J. Thermal Anal., 32 (1987) 1547.
- 2 P. P. Williams, Acta Cryst., B29 (1973) 1572.
- 3 J. C. Rouland, C. Souleau et R. Céolin, J. Thermal Anal., 31 (1986) 305-18.
- 4 J. L. Fournival, R. Céolin, J. C. Rouland, P. Toffoli, P. Khodadad et J. Astoin, J. Thermal Anal., 32 (1987) 213.
- 5 J. C. Rouland, C. Souleau et R. Céolin, J. Thermal Anal., 31 (1986) 1343.

Zusammenfassung — Das binäre System Wasser/Phenobarbital wird als ein neues Beispiel für Systeme mit nicht zu vernachlässigendem Dampfdruck vorgestellt. Es wird auf der Grundlage eines $T-V-x$ -Diagramms erklärt. Zwei nichtvariante Gleichgewichte liegen bei nahe beieinanderliegenden Temperaturen vor; ein peritektisches Gleichgewicht bei 123 °C und ein monotektisches bei 125 °C. Die zwei entsprechenden endothermen Peaks sind nicht aufgetrennt und nur die Gesamtfläche konnte ausgewertet werden. Zunächst wurden die theoretischen invarianten Flächen unter Anwendung des theoretischen Diagramms $S_{\text{tot}} = f(V/m)$ errechnet. Die diese Berechnungen bekräftigenden experimentellen Ergebnisse ermöglichten dann, die Dampfzusammensetzung beim invarianten Gleichgewicht zu bestimmen. Die Zusammensetzung der zwei gesättigten Lösungen beim monotektischen Gleichgewicht wurden mit 99 und 70 mol-% festgelegt. Das heißt, daß Phenobarbital in der letzteren um das 40-fache löslicher ist.

Резюме — Двойная система вода — фенобарбитал представляет собой новый пример систем со значительным давлением паров. Это явление объяснено на основе диаграммы типа $T-V-x$. Установлены два инвариантные равновесия с очень близкими температурами: перитектическое равновесие при 123 °C и монотектическое — при 125 °C. Эти две эндотермы не могут быть разделены и поэтому только общая площадь обоих пиков была вычислена. Используя теоретические диаграммы $S_{\text{общ.}} = f(V/m)$, были впервые открыты теоретические инвариантные плоскости. Затем на основе экспериментальных результатов, представилось возможным определить вклад давления паров в инвариантное равновесие. Состав двух насыщенных растворов в монотектическом равновесии был найден при 99 и 70 мольных процентах воды. Это означает, что фенобарбитал приблизительно в сорок раз более растворим в последнем случае.