

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Band: 29 (1947)

Artikel: Transformation des acides polyphosphoriques en acide monophosphorique par certains hydroxydes alcalino-terreux (note préliminaire)

Autor: Cherbuliez, Emile / Stucki, Pierre

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-742294>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 04.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

les cellules de l'organisme, pourquoi ces gènes n'ont-ils plus aucune action chez le castrat embryonnaire et pourquoi les petites ébauches sexuelles greffées sur hôte de sexe opposé sont-elles plus puissantes que l'ensemble du génotype du porte-greffe? Pourquoi enfin la puissance sécrétrice de ces gènes cesserait-elle à un moment donné pour être déléguée à un groupe de cellules endocrines spéciales, le tissu interstitiel de l'ovaire ou du testicule, sorte d'accumulateurs sélectifs d'hormones préexistantes ?

Il importe donc de réagir contre les explications trop simples de Wolff comme du reste contre les arguments non prouvés de son adversaire Witschi, partisan de l'induction embryonnaire.

Séance du 20 novembre 1947.

Emile Cherbuliez et Pierre Stucki. — *Transformation des acides polyphosphoriques en acide monophosphorique par certains hydroxydes alcalino-terreux* (note préliminaire).

Lorsqu'on titre l'acide orthophosphorique en présence de chlorure de calcium par la soude caustique, on arrive au virage de la phénolphtaléine ou d'un indicateur analogue lorsque tout l'acide est transformé en phosphate tertiaire de calcium. Berthelot¹ a montré qu'une suspension de phosphate tertiaire de calcium fixe au bout de quelques jours en présence de chaux en excès encore un quatrième équivalent de base. Ce sel tétrabasique se forme beaucoup plus rapidement lorsqu'on travaille à l'ébullition.

Examinant le comportement de l'acide pyrophosphorique dans les mêmes conditions, nous avons constaté que la suspension de pyrophosphate de calcium tétrabasique, obtenue par addition de chlorure de calcium à une solution de pyrophosphate tétrasodique, fixait à l'ébullition encore quatre équivalents de chaux en milieu très faiblement alcalin. Un examen plus approfondi du produit obtenu a montré qu'il ne s'agissait

¹ Ann. Chim. Phys. [7] 25, p. 145 (1902).

pas d'un pyrophosphate octobasique de calcium dont la formule serait $P_2O_9Ca_4$, mais de l'orthophosphate tétrabasique de calcium tel qu'il se forme à partir des sels de ce dernier acide. En effet, dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, le sel obtenu à partir de l'acide pyrophosphorique, donne toutes les réactions de l'acide orthophosphorique et non celles de l'acide pyro. Les acides polyphosphoriques, ainsi que l'acide métaphosphorique (qui est un acide polyphosphorique soit cyclique, soit à très longue chaîne ouverte), se comportent de la même manière. Cette dégradation des acides polyphosphoriques en orthophosphate tétrabasique peut aussi être réalisée, quoique plus lentement, avec la strontiane (chlorure de strontium plus soude caustique) tandis que la baryte, qui ne fournit d'ailleurs pas d'orthophosphate tétrabasique, est pratiquement sans effet.

Cette scission relativement rapide des liaisons anhydrides des polyphosphates de calcium et de strontium, en milieu aqueux très faiblement alcalin, est surprenante quand on songe à la stabilité des sels alcalins de ces acides en milieu neutre ou faiblement basique. Comme cette dégradation des acides polyphosphoriques a été constatée précisément avec des bases capables de donner naissance en milieu aqueux à des sels tétrabasiques de l'acide phosphorique complètement hydraté $P(OH)_5$, elle s'explique peut-être par la formation dans une première étape d'un sel polyphosphorique à restes phosphoriques complètement hydratés, sel qui serait à formuler pour l'acide pyrophosphorique comme suit: $Ca_2O_4P-O-PO_4Ca_2$; dans un corps de ce genre, la stabilité du groupement anhydride serait suffisamment diminuée pour qu'une hydrolyse se fasse en suspension aqueuse à des températures ne dépassant pas 100° , ceci malgré la très faible solubilité de tous ces sels calciques ou strontiques. Cette interprétation nous semble être en harmonie avec le fait que les esters aromatiques de l'acide phosphorique complètement hydraté, du type $P(OR)_5$, se montrent très sensibles à l'humidité, contrairement aux esters de l'acide orthophosphorique ordinaire $OP(OR)_3$. Si la baryte est pratiquement sans action sur les acides polyphosphoriques dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé, cela s'expliquerait aisément puisque vis-à-vis de l'acide ortho-

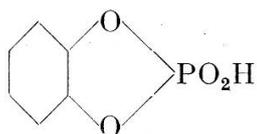
phosphorique, la baryte se montre incapable de fournir des sels dérivés de la forme complètement hydratée. Il sera intéressant d'étudier le comportement de dérivés organiques des acides polyphosphoriques vis-à-vis des hydroxydes alcalino-terreux pour vérifier si ici encore un phénomène analogue de dégradation rapide des liaisons polyphosphoriques intervient.

Université de Genève.

Laboratoire de chimie pharmaceutique.

Emile Cherbuliez et Meier Schwarz. — *L'acide o-phénylène-cyclophosphorique, un ester cyclique de l'acide phosphorique* (note préliminaire).

Genvresse ¹ a décrit en 1898 l'acide o-hydroxy-phényl-phosphorique ($C_6H_4(OH)OPO_3H_2$), obtenu par traitement de la pyrocatechine par l'anhydride phosphorique, distillation du produit de réaction dans le vide et cristallisation du distillat huileux dans l'eau. Un examen un peu plus approfondi de cette réaction a montré que le corps étudié par Genvresse possède bien la constitution que cet auteur lui assigne, mais qu'il résulte d'une hydrolyse subséquente du produit primitif de la réaction. Ce dernier est en réalité l'acide o-phénylène-cyclo-phosphorique:



Comme l'un de nous a pu le montrer récemment ², l'anhydride phosphorique se comporte vis-à-vis des corps hydroxylés comme on pouvait le concevoir a priori du fait que P_2O_5 est en réalité un anhydride polyphosphorique. Avec les alcools (comme avec les phénols) ce corps fournit un mélange d'acide mono- et d'acide di-alcoyl-phosphorique, en quantités à peu près équi-

¹ C. R. Acad. Sciences, 127, p. 522 (1898).

² Helv. Chim. Acta, 28, p. 1584 (1945).