

S U R
LA VISCOSITÉ DES MÉLANGES BINAIRES
DES COMPOSÉS ORGANIQUES.
FORMATION DE COMBINAISONS
MOLÉCULAIRES A L'ÉTAT LIQUIDE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
PAR M. D. E. TSAKALOTOS

Bulletin de la Société Chimique de France, 1908.

(I).—MÉLANGES D'ANILINE ET DE m.-CRÉSOL, D'o.-TOLUIDINE
ET DE m.-CRÉSOL, D'ACÉTONE ET DE CHLOROFORME

Les premières recherches sur la viscosité des mélanges binaires sont dues à Poiseuille⁽¹⁾. Plus tard, Graham⁽²⁾ a étudié plusieurs solutions aqueuses. Linebarger⁽³⁾ a fait des recherches étendues sur ce sujet et il a remarqué que, dans la plupart des cas, la viscosité des mélanges dépendait de la viscosité des composants, mais que dans certains cas les valeurs observées présentaient des divergences considérables avec celles calculées par la règle des mélanges. A des conclusions analogues arrivent Thorpe et Rodger⁽⁴⁾ dans leurs recherches classiques sur la viscosité.

Dans ces dernières années, Varenne et Godefroy⁽⁵⁾ ont publié une étude détaillée du système : Eau + alcool éthylique. Ils arrivent à cette conclusion qu'il existe plusieurs combinaisons ($3\text{H}^2\text{O} + 1$ alcool, $2\text{H}^2\text{O} + 1$ alcool, $6\text{H}^2\text{O} + 1$ alcool, $3\text{H}^2\text{O} + 2$ alcool, $22\text{H}^2\text{O} + 1$ alcool) entre ces deux corps.

(1) *Poiseuille, Annales de Chimie et de Physique*, 1843, p. 50; 1847, p. 76.

(2) *Graham, Phil. Trans.*, 1861, p. 373.

(3) *Linebarger, Amer. Journ. Science*, 1896, p. 331.

(4) *Thorpe et Rodger, Journ. Chemical Society*, 1897, p. 360.

(5) *Varenne et Godefroy, C. R.*, 1903, p. 993.

Dunstan (1) a apporté une contribution très importante à l'étude de ce sujet en effectuant un grand nombre de mesures de la viscosité des mélanges à deux composants liquides.

De l'ensemble de ces travaux, on tire les conclusions suivantes :

Les courbes de viscosité peuvent être divisées en trois catégories qui correspondent :

1° A des *courbes normales*. La viscosité de divers mélanges est égale (ou un peu inférieure) à celle calculée par la règle des mélanges. Des courbes normales correspondent aux mélanges de corps qui ne présentent pas d'actions mutuelles ;

2° A des *courbes négatives*. La viscosité de divers mélanges est de beaucoup inférieure à celle calculée par la règle des mélanges. Certains mélanges donnent des courbes qui possèdent des minima définis. D'après Dunstan, dans ce cas, on peut conclure à la décomposition des molécules associées des composants ;

3° A des *courbes positives*. La viscosité de divers mélanges est de beaucoup supérieure à celle calculée par la règle des mélanges. Certaines courbes présentent aussi un ou plusieurs maxima. Dans ce cas, on peut conclure à la formation de combinaisons moléculaires entre les deux constituants du système. La plupart de ces courbes sont étudiées sur les mélanges dont l'un des constituants est l'eau ; il se forme, selon toute probabilité, des hydrates.

M. Kremann (2) a démontré récemment, dans un travail très intéressant, que les courbes positives ont une tendance à se rapprocher des courbes normales dès qu'on effectue des mesures à des températures élevées. Ce fait

(1) Dunstan, *Zeitschrift f. physik. Chemie*, 1904, t. 44, p. 590; 1905, t. 51, p. 732; 1906, t. 56, p. 370.— *Trans. of. Chemical Society*, 1907, p. 83 et 1728.

(2) Kremann, *Sitzungsberichte der W. Acaëmie*, 1907, p. 733.

doit être attribué à la décomposition de combinaisons moléculaires formées à basse température.

Le but des présentes recherches est d'étudier la formation des combinaisons moléculaires entre les constituants des mélanges binaires de composés organiques et de prouver l'existence de composés instables entre plusieurs de ces composants. En outre, on peut appliquer cette méthode pour démontrer l'existence des produits d'addition qui précèdent souvent les réactions dites de substitution⁽¹⁾. En conséquence, seront discutés dans le présent mémoire les mélanges qui nous ont fourni des courbes positives.

*1° Mélanges d'aniline + m.-crésol
et d'o.-toluidine + m.-crésol.*

Méthode. — L'appareil que nous avons employé est le viscosimètre bien connu d'Ostwald⁽²⁾. La température était maintenue constante par le dispositif suivant (*fig. 1*): Un vase de verre plein d'eau était placé dans un second vase de verre vide et fixé par deux morceaux de liège. L'eau était chauffée par un fil de platine (*a. b*) tourné en hélice; à l'aide d'un ampèremètre et d'une résistance, on pouvait régler la température de sorte qu'elle restait constante à 0,02° (thermomètre normal au 1/10°). Pour mesurer les temps d'écoulement, on se servait d'un chronographe au 1/5 de seconde.

Les déterminations de densité ont été effectuées avec un pycnomètre de Sprengel-Ostwald d'environ 4 cc. de capacité. Les densités sont rapportées à l'eau à 4°.

Les coefficients de viscosité (η) ont été calculés d'après la formule de Poiseuille

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l}, \quad (1)$$

(1) Cf. Ph. A. Guye, *Archives de sciences phys. et nat.*, 1907, octobre.

(2) Ostwald, *Lehrbuch der allg. Ch.*, 2^e édit., t. 1, p. 550.

(où $\pi = 3,1416$, p la pression, r le rayon et l la longueur du tube, t le temps d'écoulement et v le volume). Par l'emploi du même appareil et du même volume de liquide, cette formule se réduit à

$$\eta = K \cdot d \cdot t, \quad (2)$$

ou d est la densité du liquide, est K est la constante de

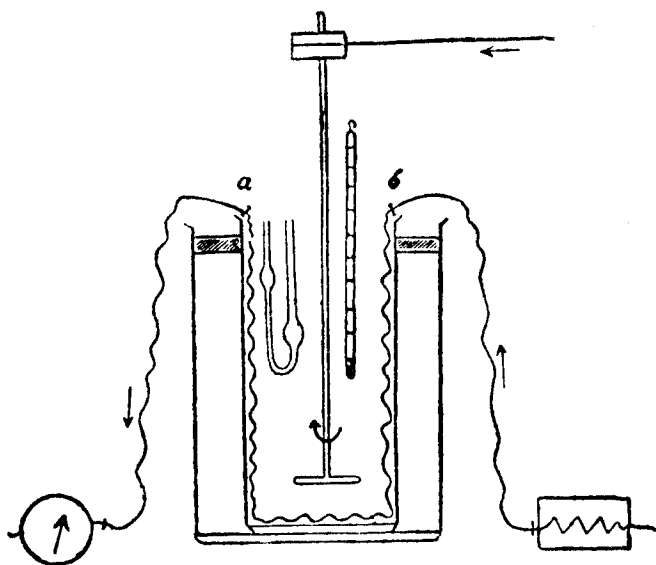


Fig. 1.

l'appareil. On détermina la constante K de la formule en

$$K = \frac{\eta}{d} \cdot \frac{1}{t}, \quad (3)$$

notant la durée d'écoulement du benzène, sans thiophène, cristallisé jusqu'à point de fusion constant et en prenant la moyenne d'un grand nombre d'observations. La valeur de $\frac{\eta}{d}$ était extraite de la table dressée par Guye

et Friderich ⁽¹⁾ d'après les mesures de Thorpe et Rodger

On lavait fréquemment le viscosimètre à l'acide chromique, l'eau et l'alcool et on le séchait en faisant passer un courant d'air sec.

Dans les deux tableaux suivants (tab. 1 et 2) sont indiqués les résultats des mesures des mélanges d'aniline + m.-crésol et d'o.-toluidine + m.-crésol. Ces produits provenaient de Schuchardt et étaient purifiés par distillation fractionnée. Les mesures de temps d'écoulement et de densités étaient effectuées à la température de 25°.

Dans les deux premières colonnes sont inscrites les concentrations moléculaires pour 0/0 de deux constituants du système, la troisième colonne contient les temps d'écoulement, la quatrième la densité et la cinquième les coefficients de viscosité calculés d'après la formule (2) et exprimés dans le système C. G. S. en dynes par centimètre carré.

Tableau I.

Viscosité du système : aniline + m.-crésol à 25°

(K = 0,00006062); (K* = 0,00007154).

Conc. mol. % $C^6H^5NH^2$	Conc. mol. % $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{matrix}$	Durée d'écoulement (en secondes)	Densité	η
100	0	603	1,018	0,03721
70.0	30.0	1123	1,022	0,06799
62.6	37.4	1320	1,024	0,08194
53.9	46.1	1547	1,026	0,09622
45.1	54.9	1782	1,029	0,1112
36.9	63.1	1910	1,030	0,1220
22.2	77.8	(1672)*	1,030	0,1231
0	100	(1750)*	1,031	0,1291

(1) *Guye et Friderich, Bull. de la Soc. chim.*, 19, p. 164. — *Tsakalotos et Mettler, tables numériques etc.*, Paris, 1907, p. 54.

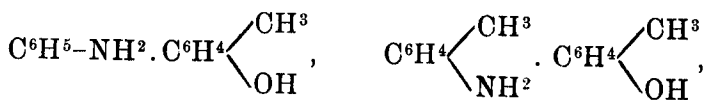
Tableau II.

Viscosité du système : o.-toluidine + m.-crésol à 25°.

(K = 0,00007154)

Conc. mol. % $C^6H^4 \begin{matrix} < \\ < \end{matrix} \begin{matrix} CH^3 \\ NH^2 \end{matrix}$	Conc. mol. % $C^6H^4 \begin{matrix} < \\ < \end{matrix} \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix}$	Durée d'écoulement	Densité	η
100	0	512,5	0,993	0,03645
67.0	33.0	1114	1,012	0,08060
50.4	49.6	1539	1,019	0,1121
33.8	66.2	1891	1,023	0,1384
24.9	75.1	1878	1,025	0,1376
0	100	1256	1,031	0,1291

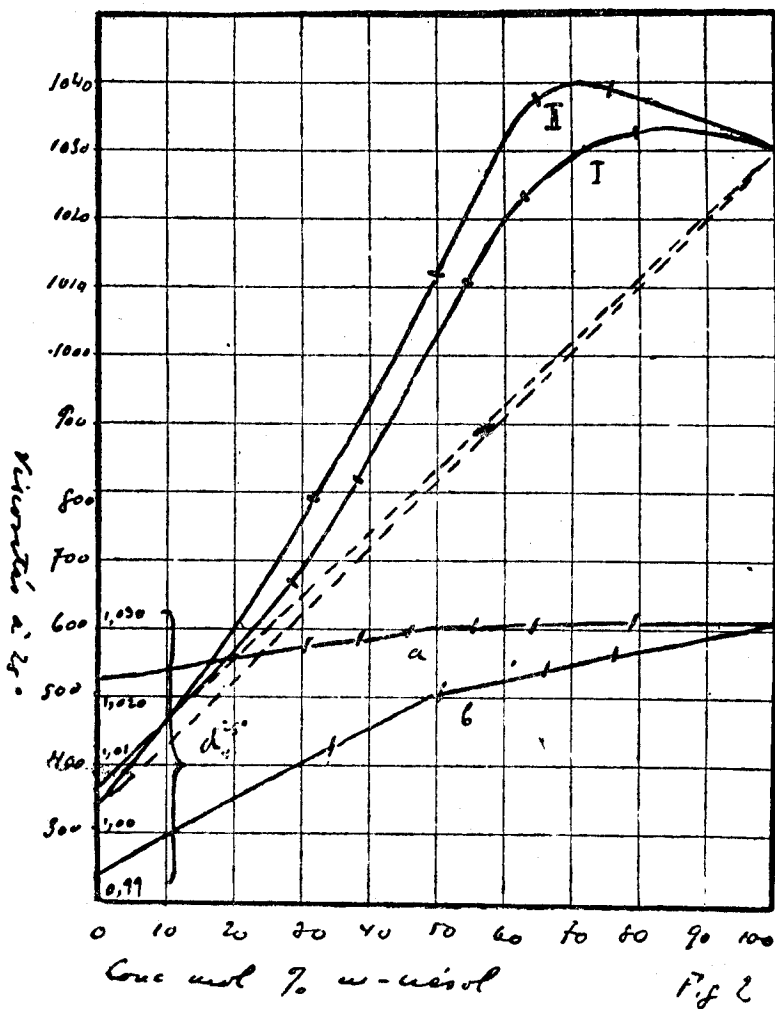
Les deux courbes (aniline + m. crésol, o.-toluidine + m.-crésol) sont des courbes de la troisième catégorie et les valeurs observées présentent de grandes différences positives avec celles calculées par la règle des mélanges. La plus grande déviation ne correspond pas comme on pouvait le supposer d'après les courbes de fusion étudiées par Kremann (¹), à une concentration moléculaire équivalente pour les deux constituants, mais à une concentration moléculaire d'environ 65 0/0 m.-crésol et 35 0/0 aniline (ou o.-toluidine). Mais l'étude des courbes de fusion prouve que, sans aucun doute, l'allure de ces courbes doit être attribuée à la formation de combinaisons moléculaires



partiellement dissociées. La raison pour laquelle la plus grande déviation ne correspond pas à la concentration moléculaire équivalente de deux constituants du système doit être attribuée à la grande différence qui existe entre le coefficient de viscosité du m.-crésol d'une part et de l'ani-

(¹) Kremann, *Sitzungsberichte der W. Academie*, 1905, p. 1201.

line et de l'o.-toluidine d'autre part et à la décomposition partielle de la combinaison moléculaire. Nous pouvons nous imaginer le mélange constitué par deux composants



différents. Le mélange inactif d'aniline (ou o.-toluidine) et du m.-crésol serait l'un de ces composants et la combinaison moléculaire formée, le second. Le premier donnerait une courbe en ligne droite et qui formerait un angle dé-

fini avec l'axe des concentrations. L'existence de la combinaison moléculaire aurait sa valeur maximum à la concentration de 50 0/0. La résultante de ces deux courbes serait une courbe qui aurait sa valeur maximum déplacée vers le constituant qui possède le plus grand coefficient de viscosité (m.-crésol).

2° Mélanges d'acétone + chloroforme.

Les deux produits provenaient de Schuchardt. Ils ont été purifiés par distillation fractionnée. Le chloroforme contient toujours quelques traces d'eau qui ne peuvent être enlevées par le chlorure de calcium. Pour éliminer cette quantité d'eau, on doit refroidir le chloroforme à une température d'environ -30° et filtrer très vite les cristaux de glace formés.

Le mélange de l'acétone et du chloroforme se produit avec un dégagement de chaleur considérable. Nous avons effectué les mesures de coefficients de viscosité et de densité aux températures de 40, 20 et 0° . Pour obtenir une température constante de 0° , nous avons placé dans le vase intérieur de notre thermostat de la glace pilée et lavée avec de l'eau distillée. Dans les trois tableaux suivants sont indiqués les résultats de ces mesures.

Tableau III.

Viscosité du système : acétone + chloroforme à 0° .

($K = 0,0001642$)

Conc. mol. % CH^3COCH^3	Conc. mol. % CHCl^3	Durée d'écoulement	Densité	η
100	0	31	0,814	0,004050
84.3	15.7	32	0,932	0,004897
63.8	36.2	33	1,076	0,005698
51.7	48.3	34	1,161	0,006482
39.1	60.9	33,5	1,253	0,006893
17.6	82.4	32	1,392	0,007323
0	100	29	1,514	0,007226

Tableau IV.

Viscosité du système : acétone + chloroforme à 20°.

(K = 0,00005360)

Conc. mol. % CH ³ COCH ³	Conc. mol. % CHCl ³	Durée d'écoulement	Densité	η
100	0	80	0,795	0,003417
84.3	15.7	80,2	0,909	0,003875
63.8	36.2	82,5	1,051	0,004660
51.7	48.3	84	1,132	0,005110
39.1	60.9	83,5	1,219	0,005471
17.6	82.4	79,5	1,366	0,005836
0	100	72,5	1,481	0,005771

Tableau V.

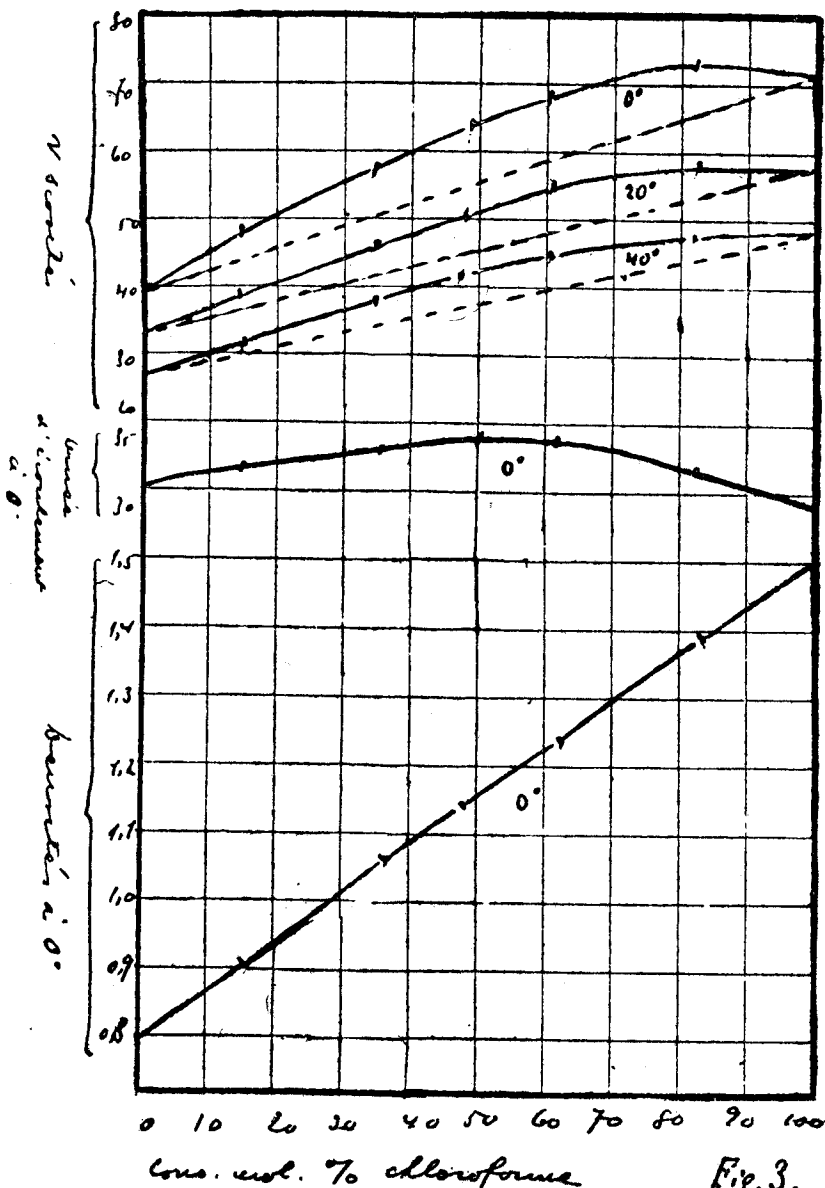
Viscosité du système : acétone + chloroforme à 40°.

(K = 0,0001642)

Conc. mol. % CH ³ COCH ³	Conc. mol. % CHCl ³	Durée d'écoulement	Densité	η
100	0	22,8	0,772	0,002817
84.3	15.7	23,0	0,880	0,003324
63.8	36.2	23,5	1,021	0,003940
51.7	48.3	23,5	1,103	0,004257
39.1	60.9	23,5	1,186	0,004577
17.6	82.4	22,2	1,338	0,004867
0	100	21,2	1,438	0,004891

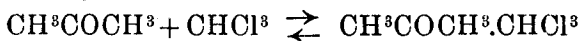
L'étude de ces mesures démontre que les courbes de viscosité du mélange acétone + chloroforme sont des courbes de la troisième catégorie, des courbes positives. Les valeurs observées sont plus grandes que celles calculées par la règle des mélanges et cette différence est d'autant plus appréciable que la température est plus basse. Le dégagement de chaleur produit pendant le mélange et la

courbe de tensions de vapeur étudiée par Zawidzki (1)



(1) Zawidzki, Zeitsch. f. physik. Chemie, 1900, t. 35, p. 173.— Cf. Kononoff, Journ. de chim. phys., 1907, t. 6, p. 7 et 258.

prouvent que l'allure de ces courbes doit être attribuée à une réaction qui se passe entre le chloroforme et l'acétone.



La quantité de la combinaison moléculaire est d'autant plus grande que la température est plus basse. La courbe des temps d'écoulement des différents mélanges est une courbe qui présente un maximum à 50 %; mais, la courbe des densités est presque une droite et forme un angle de 45° environ avec l'axe des concentrations. La résultante de ces deux courbes est une courbe (fig. 3) dont le maximum est déplacé vers le constituant qui possède le plus grand coefficient de viscosité.

(II). MÉLANGES D'ACIDE ACÉTIQUE ET DE PYRIDINE,
D'ACIDE BUTYRIQUE ET DE PYRIDINE. CONCLUSIONS

1° Mélanges pyridiques.

Goldschmidt et Constam⁽¹⁾, en effectuant le fractionnement des mélanges pyridine + eau, avaient démontré l'existence d'un hydrate de pyridine de la formule C⁵H⁵N. 3H²O. Plus tard, André⁽²⁾ et Gardner⁽³⁾ avaient rendu probable l'existence d'une combinaison moléculaire entre la pyridine et l'acide acétique: 2C⁵H⁵N.3CH³COOH. D'après André, la chaleur de formation de cette combinaison est de + 5,75—5,9 cal.

Pour prouver l'existence de cette combinaison moléculaire

(¹) *Goldschmidt et Constam, Berichte d. deuts. chem. Gesel.*, 1883, t. 16, p. 2976.

(²) *André, C. R.*, 1897, t. 125, p. 1187; 1898, t. 26, p. 1105.

(³) *Gardner, Berichte d. deuts. chem. Gesel.*, 1890, t. 23, p. 1587.

laire à l'état liquide, nous avons étudié la courbe de viscosité des mélanges de pyridine et d'acide acétique. La pyridine était purifiée par distillation fractionnée et nous avons utilisé la partie distillant à 116—117°.—L'acide acétique était purifié par distillation et cristallisation fractionnée.

Les résultats de ces mesures ne laissent aucun doute sur la formation d'une combinaison moléculaire entre la pyridine et l'acide acétique. La courbe des coefficients de viscosité de différents mélanges de ces deux corps présente un maximum bien défini. La courbe des densités démontre aussi l'existence de cette combinaison.

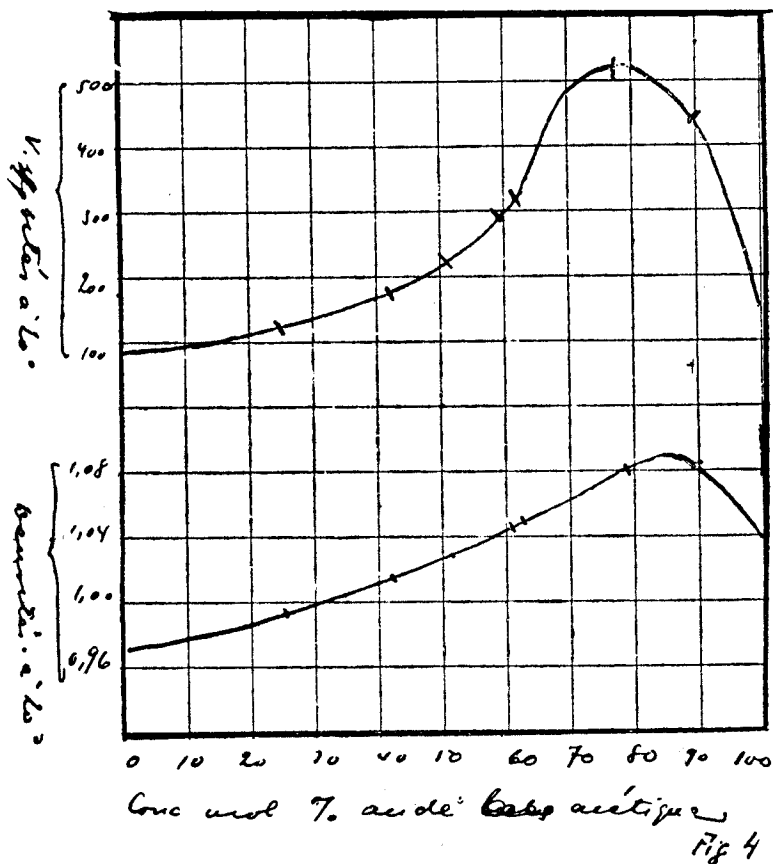
Tableau VI.

Viscosité du système : acide acétique + pyridine à 20°.

($K = 0,0001642$)

Conc. mol. % C ⁵ H ⁵ N	Conc. mol. % CH ³ COOH	Durée d'écoulement	Densité	η
100	0	58,2	0,976	0,009329
73.8	26.2	78,5	1,000	0,01289
57.9	42.1	105	1,018	0,01762
48.1	51.9	129	1,032	0,02188
40.1	59.9	168	1,046	0,02885
38.3	61.7	178	1,050	0,03024
22.05	77.95	285	1,076	0,05037
10.4	89.6	249	1,081	0,04421
0	100	74,5	1,0514	0.01286

Pour démontrer que cette propriété est une propriété générale des acides gras, nous avons étudié un second exemple dans cette série : La viscosité du système : acide butyrique + pyridine.



L'allure de la courbe des coefficients de viscosité présente un maximum bien défini et démontre l'existence d'une combinaison moléculaire entre l'acide butyrique et la pyridine. La courbe des densités présente un maximum à la concentration de 60 % (conc. mol. d'acide butyrique) et 40 % (conc. mol. % pyridine), d'où on peut conclure que la combinaison moléculaire possède la formule :

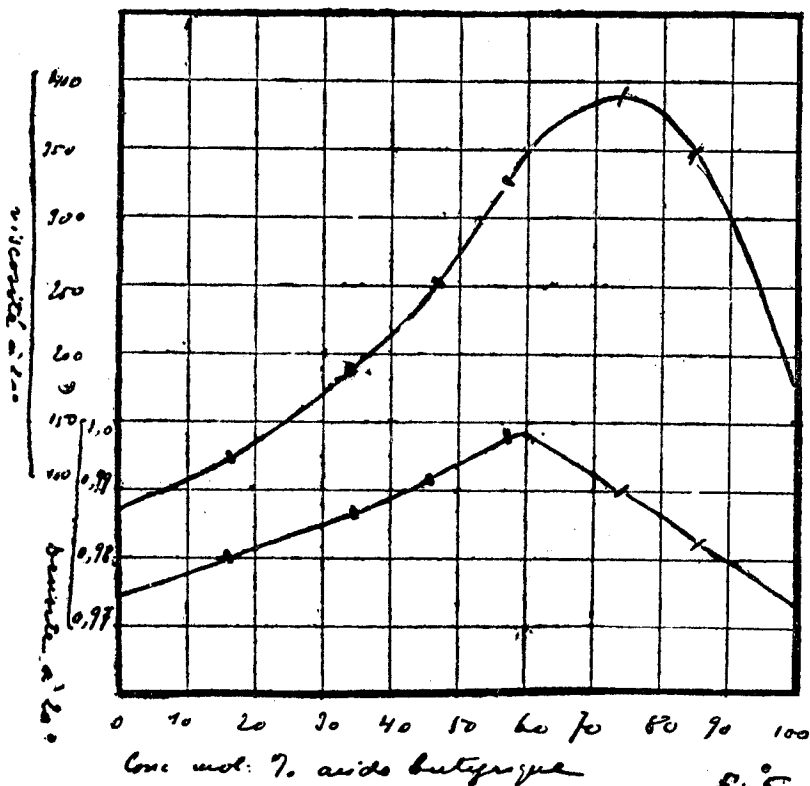


Il se forme une combinaison tout à fait analogue à

Tableau VII.

Viscosité du système : acide butyrique + pyridine à 20°.
(K = 0001642)

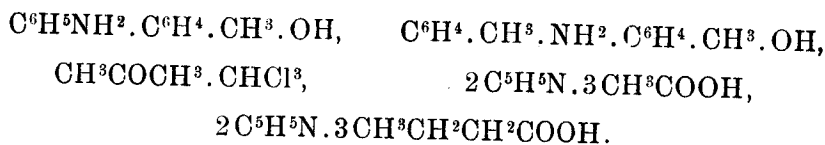
Conc. mol. % C ⁵ H ⁵ N	Conc. mol. % C ³ H ⁷ COOH	Durée d'écoulement	Densité	η
100	0	58,2	0,976	0,009326
81.8	18.2	80	0,982	0,01290
64.2	35.8	123	0,988	0,01996
52.8	47.2	164	0,993	0,02674
42.9	57.1	205	0,998	0,03360
25.6	74.4	239	0,991	0,03890
15.2	84.8	215	0,984	0,03474
0	100	113,5	0,965	0,01778



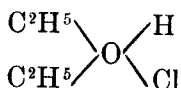
celle formée entre l'acide acétique et la pyridine. La densité de cette combinaison à 20° est $d_4^{20} = 0,999$.

Conclusions.

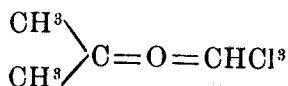
Les mesures des coefficients de viscosité des systèmes étudiés démontrent la formation à l'état liquide des combinaisons moléculaires suivantes :



De ces combinaisons, celle qui présente un intérêt spécial est la combinaison entre l'acétone et le chloroforme. Cette combinaison serait un composé analogue à celui formé entre l'éther et l'acide chlorhydrique



et dont l'existence a été prouvé par Friedel (1). La formation de la combinaison moléculaire entre le chloroforme et l'acétone peut s'expliquer par une formule analogue

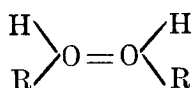


Cette combinaison ainsi formulée est d'accord avec la théorie d'oxonium de Bæyer (2). D'après cette théorie, l'oxygène peut former des combinaisons analogues à celles de l'azote pentavalent. L'oxygène, dans ce cas, se présente comme un élément quadrivalent.

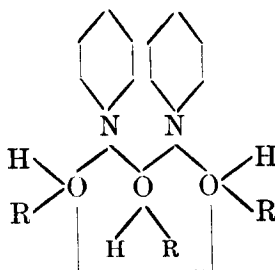
(1) *Friedel, Bull. Soc. chim.*, 1875, t. 24, p. 160.

(2) *Bæyer, Berichte d. deuts. chem. Gesel.*, 1902, t. 35, p. 1201.

Et les combinaisons des acides gras avec la pyridine s'expliquent d'une façon analogue. Les acides gras présentent à l'état isolé et même en phase liquide des phénomènes d'association qu'on pourrait attribuer à la tendance de l'oxygène à passer à une atomicité plus élevée (¹). En admettant que l'oxygène soit quadrivalent dans les molécules des acides gras, leur constitution pourrait être représentée par la formule



Les combinaisons de la pyridine avec les acides gras s'expliqueraient, en conséquence, par la formule générale



l'azote passant facilement à une atomicité supérieure.

Et en général, la formation de combinaisons moléculaires peut être expliquée par le fait que certains éléments, et spécialement l'azote et l'oxygène, passent à une atomicité supérieure. Comme nous l'avons démontré, la mesure des coefficients de viscosité nous permet de prouver l'existence de ces combinaisons, même dans l'état de dis-

(¹) *Konovaloff, Journ. de chim. phys.*, 1907, t. 6, p. 252.—*Cf. Ramsay et Shields, Zeit. f. physik. Chem.*, 1893, t. 12, p. 434.

sociation partielle. Ces mesures, effectuées à différentes températures entre le point de fusion et d'ébullition et combinées avec l'étude de courbes de fusion et d'ébullition, peuvent nous fournir une image totale de l'action mutuelle de corps en dissolution.

(Athènes, Laboratoire de Chimie de l'Université, janvier 1908).