
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 41. — Sur la viscosité des mélanges binaires des composés organiques. Formation de combinaisons moléculaires à l'état liquide. (I). Mélanges d'aniline et de m.-crésol, d'ortho-toluidine et de m.-crésol, d'acétone et de chloroforme ; par M. D. E. TSAKALOTOS.

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.

Dunstan (6) 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

(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.

(6) 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.

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 (1) 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 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 (2). 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 (3). 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

(1) KREMANN, *Sitzungsberichte der W. Academie*, 1907, p. 733.

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

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

0,02° (thermomètre normal au 1/10°). Pour mesurer les temps d'écoulement, on se servait d'un chronographe au 1/5 de seconde.

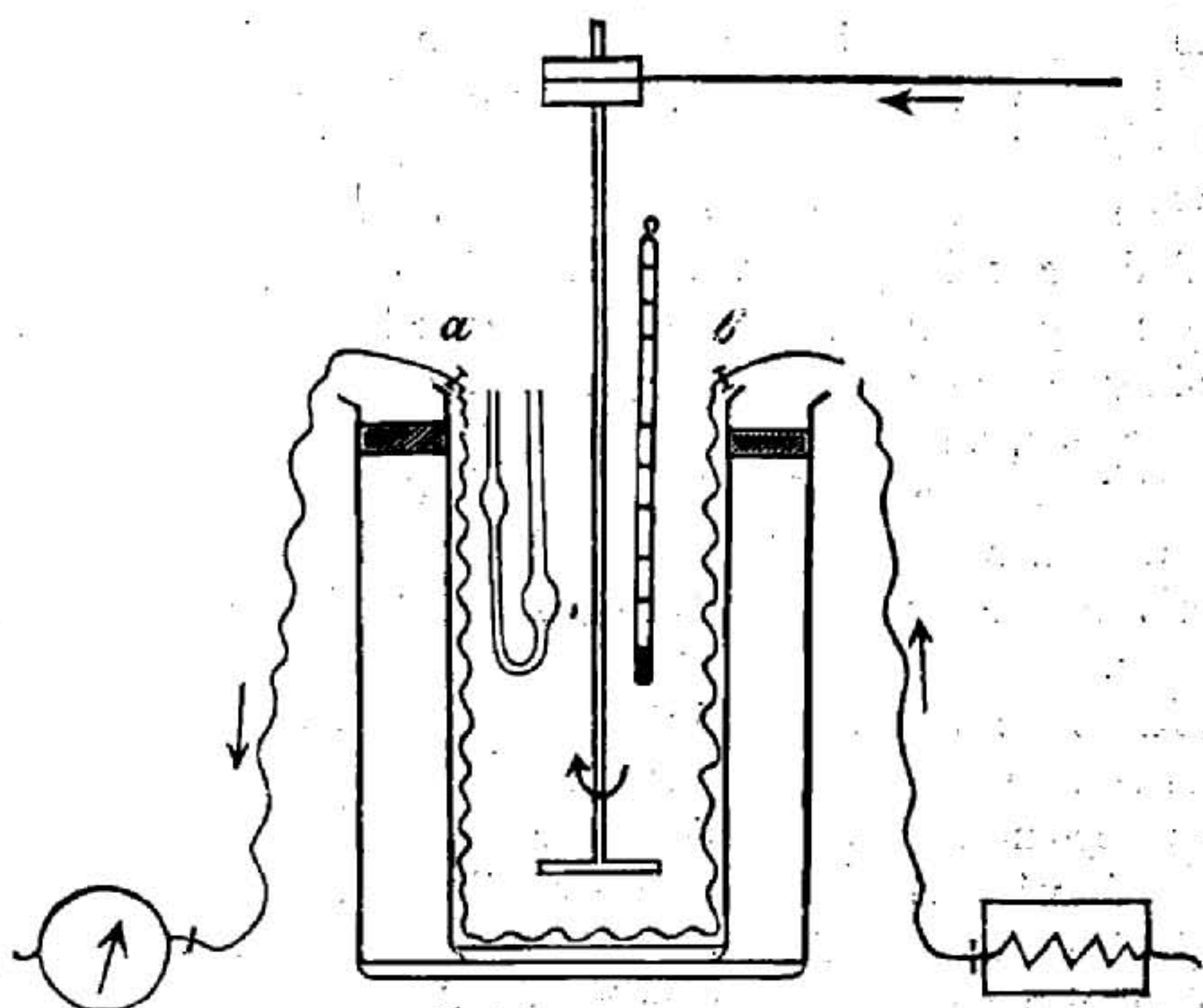


Fig. 1.

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

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

(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

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

où d est la densité du liquide et K est la constante de l'appareil. On détermina la constante K de la formule

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

en notant la durée d'écoulement du benzène, sans thiophène, cris-

tallisé 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 suivantes (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. 0/0 $C^6H^5NH^2$.	Conc. mol. 0/0 $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ OH \end{cases}$.	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

TABLEAU

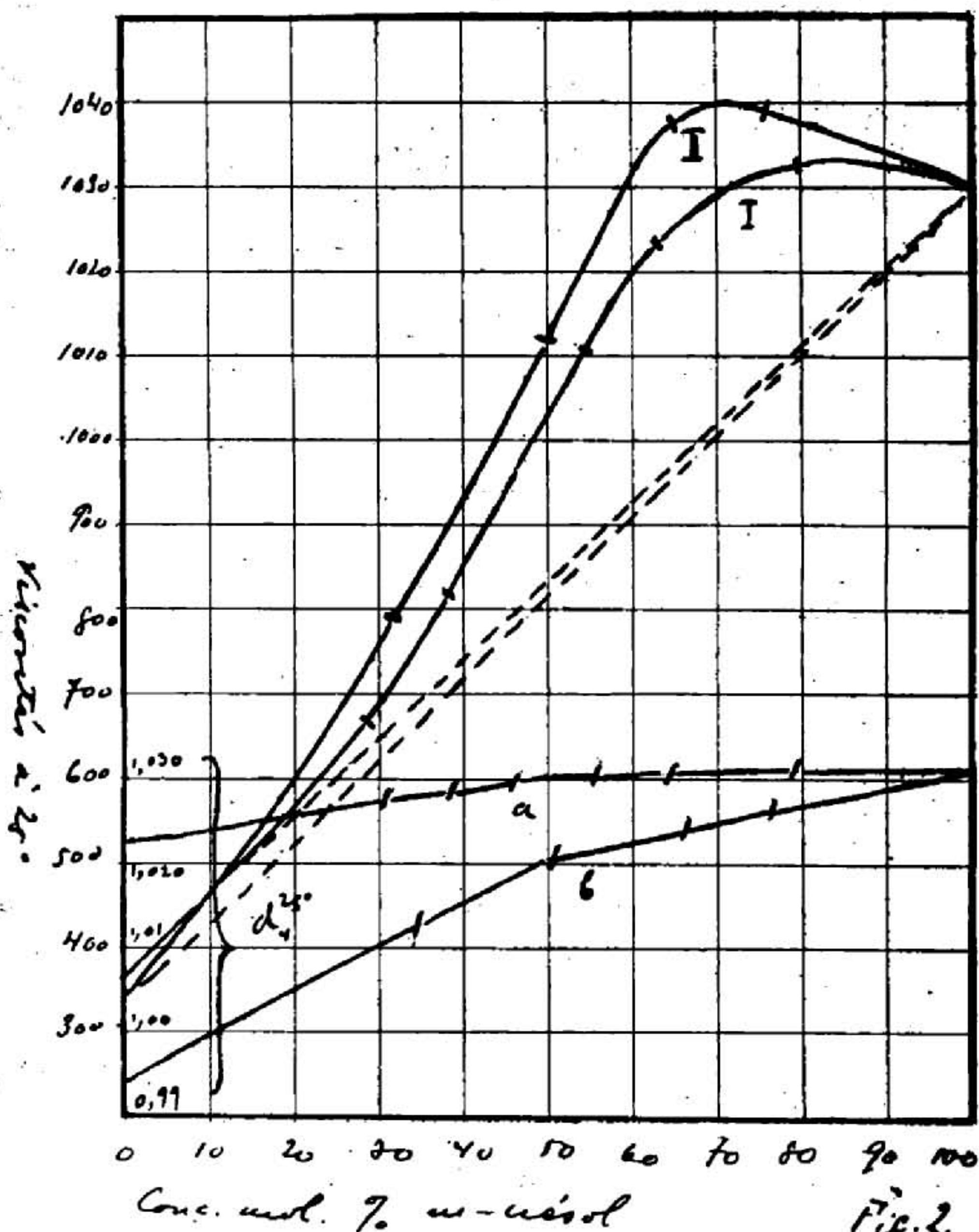
(1) GUYE et FRIDERICH, *Bull. de la Soc. chim.*, 19, p. 164. — TSAKALOTOS et METTLER, tables numériques, etc., Paris, 1907, p. 54.

TABLEAU II.

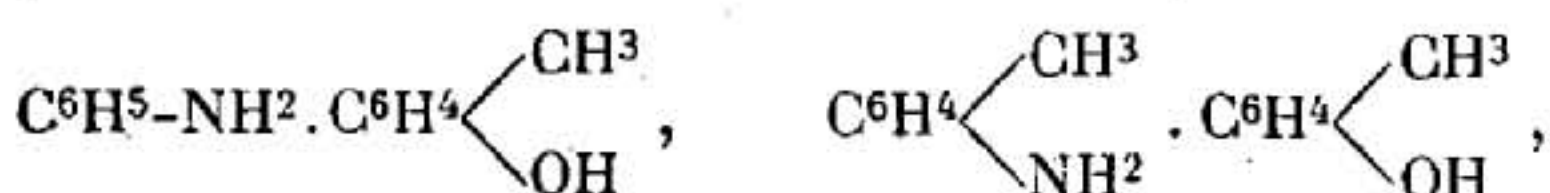
Viscosité du système : o.-toluidine + m.-crésol à 25°.

(K = 0,00007154).

Conc. mol. 0/0. $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ NH^2 \end{matrix}$	Conc. mol. 0/0. $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix}$	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'aniline 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 défini 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

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

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. 0/0 CH ³ COCH ³ .	Conc. mol. 0/0 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).

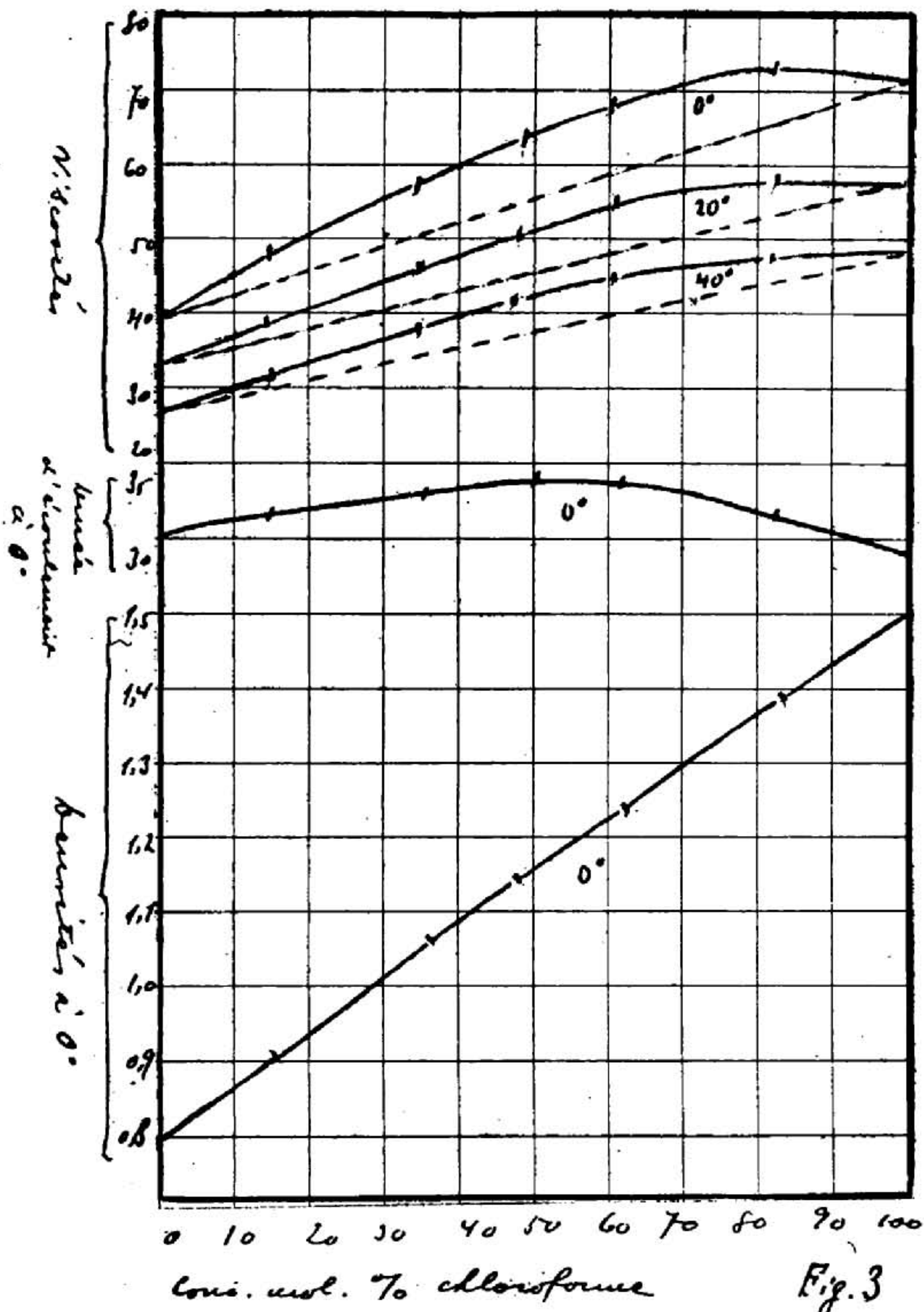
Conc. mol. 0/0 CH ³ COCH ³ .	Conc. mol. 0/0 CHCl ³ .	Durée d'écoulement.	Densité.	η .
100	0	80	0,795	0,003417
84.3	15.7	80,2	0,909	0,003875
63.8	36.2	82,5	1,051	0,004660
51.7	48.3	84	1,132	0,005110
39.1	60.9	83,5	1,219	0,005471
17.6	82.4	79,5	1,366	0,005836
0	100	72,5	1,481	0,005771

TABLEAU V.

Viscosité du système : acétone + chloroforme à 40°.
(K = 0,0001642).

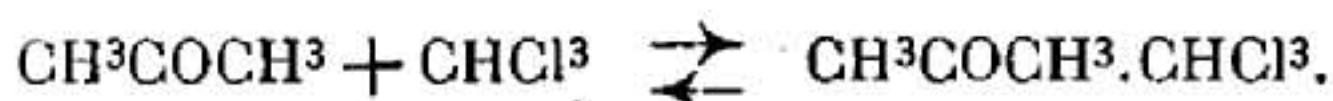
Conc. mol. 0/0 CH ³ COCH ³ .	Conc. mol. 0/0 CHCl ³ .	Durée d'écoulement.	Densité.	η .
100	0	22,8	0,772	0,002817
84.3	15.7	23,0	0,880	0,003324
63.8	36.2	23,5	1,021	0,003940
51.7	48.3	23,5	1,103	0,004257
39.1	60.9	23,5	1,186	0,004577
17.6	82.4	22,2	1,338	0,004867
0	100	21,2	1,438	0,004891

L'étude de ces mesures démontre que les courbes de viscosité du mélange acétone + chloroforme sont des courbes de la troi-



sième 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 Zawidski (1) 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 0/0; 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.

N° 42. — Sur la viscosité des mélanges binaires de composés organiques. (II). Mélanges d'acide acétique et de pyridine, d'acide butyrique et de pyridine. Conclusions; par M. D.-E. TSAKALOTOS.

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 $\text{C}^5\text{H}^5\text{N}.3\text{H}^2\text{O}$. Plus tard, André (2) et Gardner (3) avaient rendu probable l'existence d'une combinaison moléculaire entre la pyridine et l'acide acétique : $2\text{C}^5\text{H}^5\text{N}.3\text{CH}^3\text{COOH}$. 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 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

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

(2) GOLDSCHMIDT et CONSTAM, *Berichte d. deuts. chem. Gesel.*, 1883, t. 16, p. 2976.

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

(4) GARDNER, *Berichte d. deuts. chem. Gesel.*, 1890, t. 23, p. 1587.