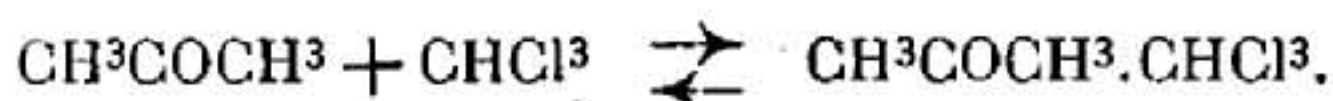


différence est d'autant plus appréciable que la température est plus basse. Le dégagement de chaleur produit pendant le mélange et la courbe de tensions de vapeur étudiée par Zawidski (1) prouvent que l'allure de ces courbes doit être attribuée à une réaction qui se passe entre le chloroforme et l'acétone



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.

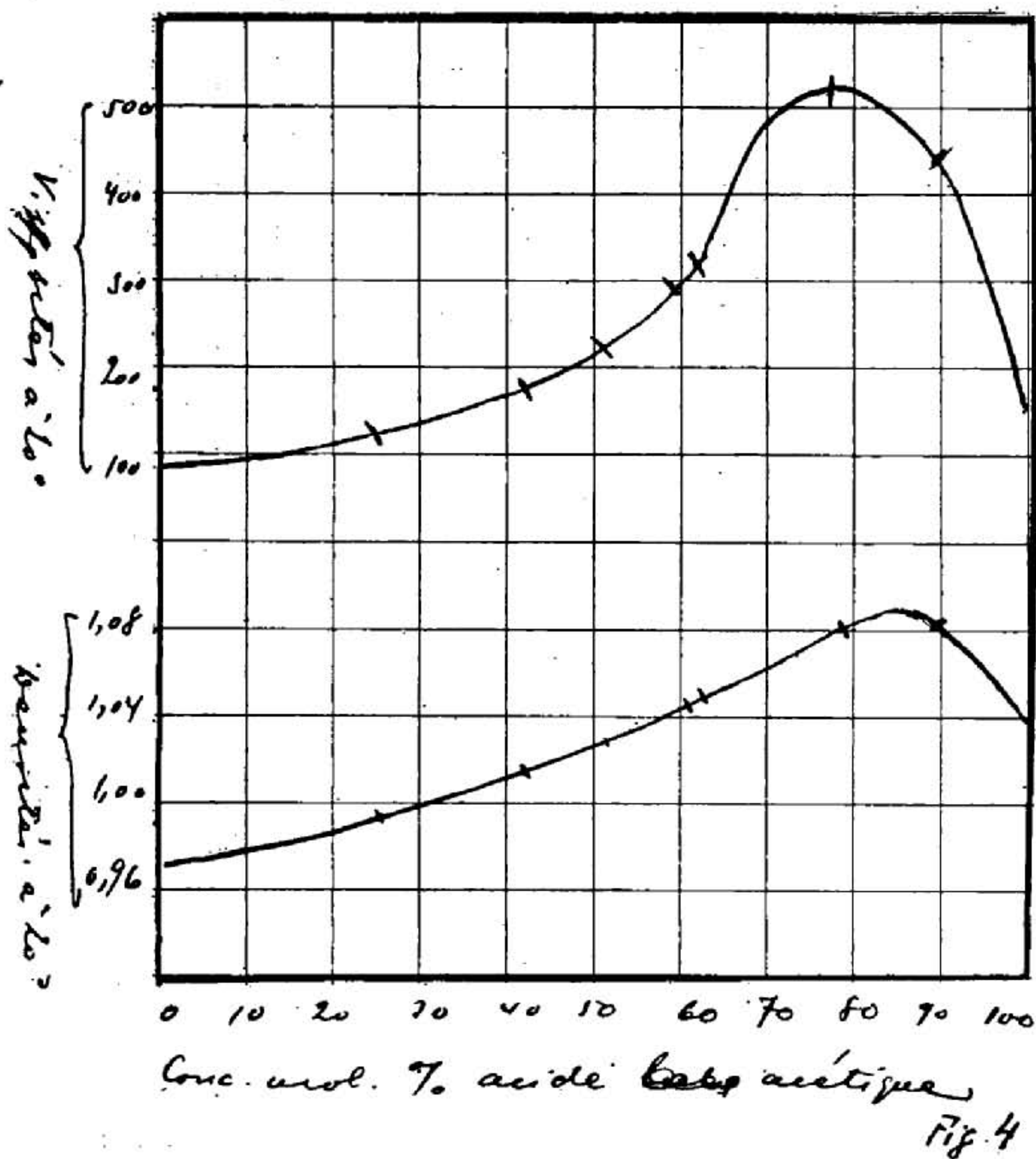
(3) ANDRÉ, *C. R.*, 1897, t. 125, p. 1187; 1898, t. 26, p. 1105.

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

TABLEAU VI.

Viscosité du système : acide acétique + pyridine à 20°.
($K = 0,0001642$).

Conc. mol. 0/0 C^5H^5N .	Conc. mol. 0/0 CH^3COOH .	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



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.

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.

TABLEAU VII.

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

(K = 0,0001642).

Conc. mol. 0/0 C ⁵ H ⁵ N.	Conc. mol. 0/0 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

COURBE

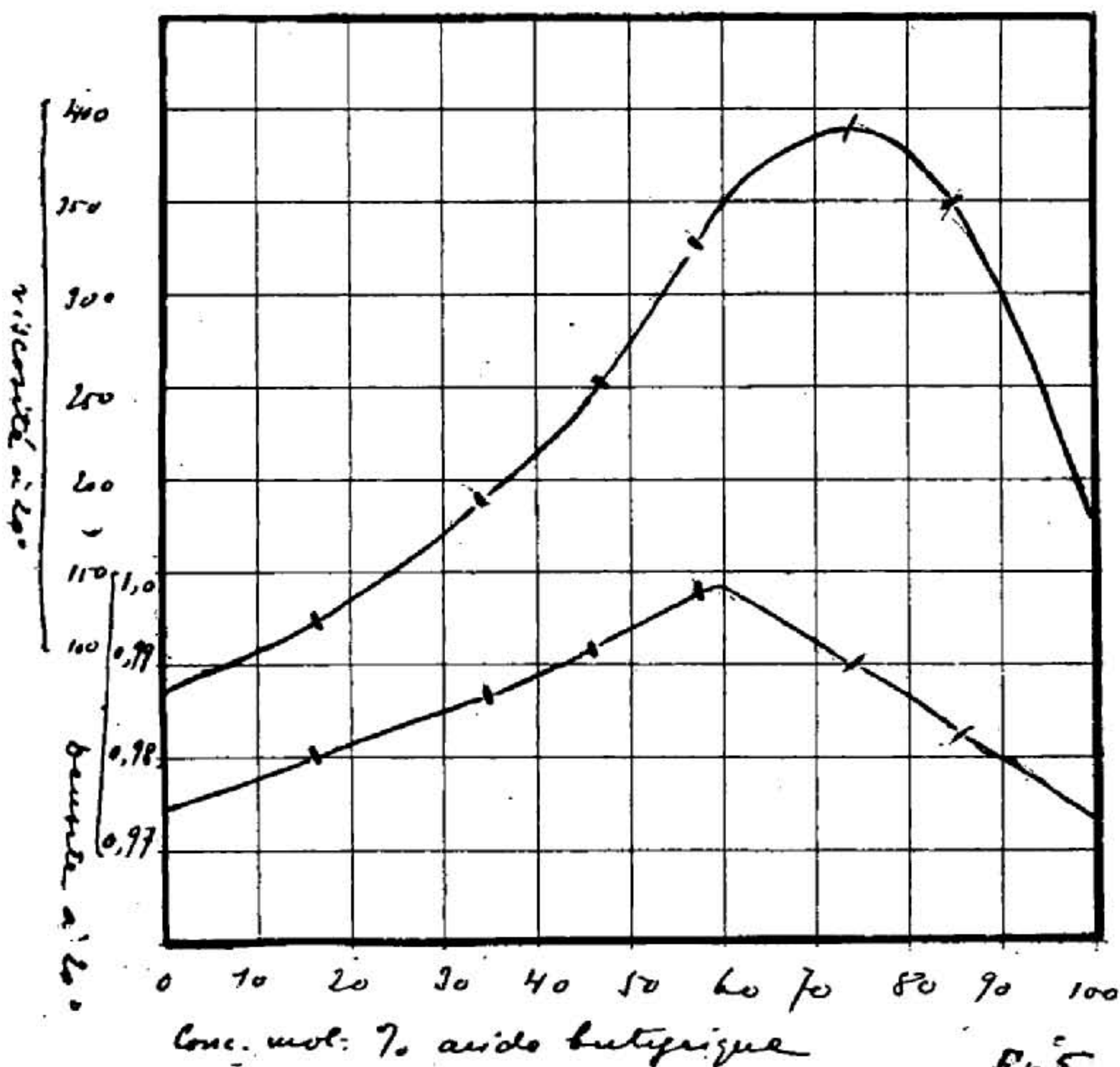
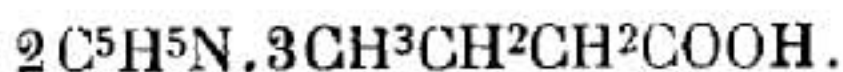


Fig 5

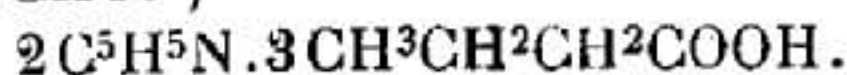
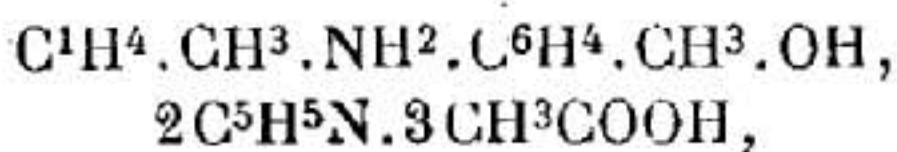
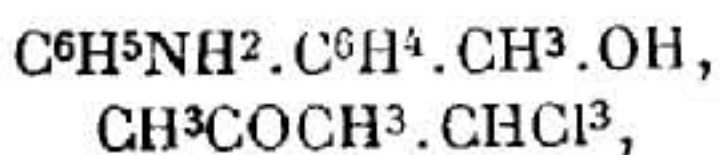
L'allure de la courbe des coefficients de viscosité présente un maximum bien défini et démontre l'existence d'une combinaison moléculaire entre l'acide butyrique et la pyridine. La courbe des densités présente un maximum à la concentration de 60 0/0 (conc. mol. d'acide butyrique) et 40 0/0 (conc. mol. 0/0 pyridine), d'où on peut conclure que la combinaison moléculaire possède la formule :



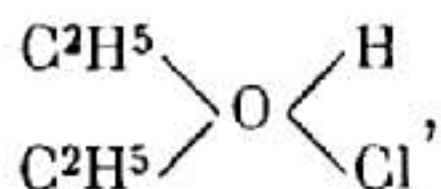
Il se forme une combinaison tout à fait analogue à celle formée entre l'acide acétique et la pyridine. La densité de cette combinaison à 20° est $d_4^{20} = 0,999$.

Conclusions.

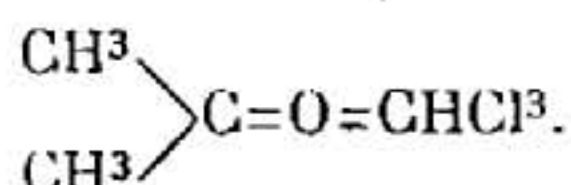
Les mesures des coefficients de viscosité des systèmes étudiés démontrent la formation à l'état liquide des combinaisons moléculaires suivantes :



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

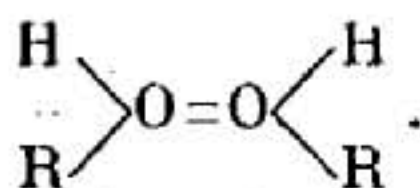


et dont l'existence a été prouvée par Friedel (1). La formation de la combinaison moléculaire entre le chloroforme et l'acétone peut s'expliquer par une formule analogue

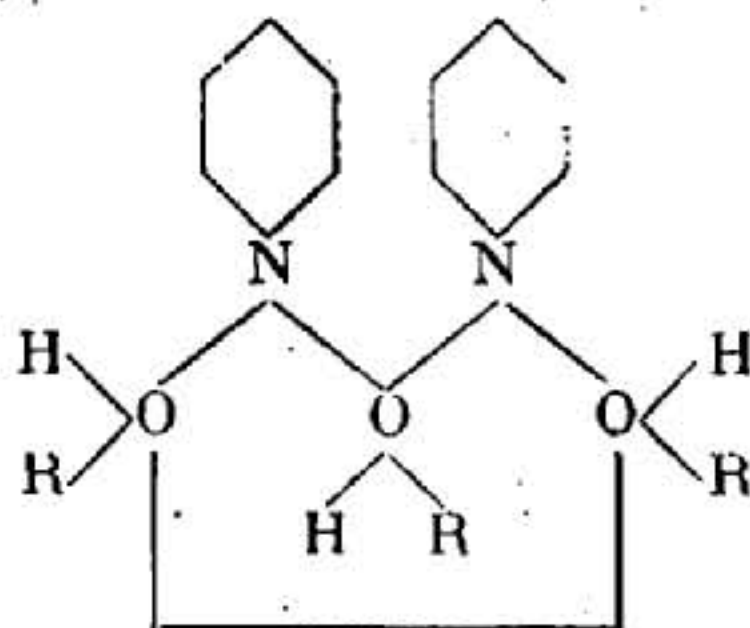


Cette combinaison ainsi formulée est d'accord avec la théorie d'oxonium de Baeyer (2). D'après cette théorie, l'oxygène peut former des combinaisons analogues à celles de l'azote pentavalent. L'oxygène, dans ce cas, se présente comme un élément quadrivalent.

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 (3). 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.

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

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

(3) KONOVALOFF, *Journ. de chim. phys.*, 1907, t. 6, p. 252. — Cf. RAMSAY et SHIELDS, *Zeit. f. physik. Chem.*, 1893, t. 12, p. 434.

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 dissociation 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).

N° 43. — Recherches sur les gaz contenus dans les métaux; par M. O. BOUDOUARD.

On sait depuis longtemps que les métaux ont la propriété d'absorber les gaz, et de nombreuses recherches sur les gaz contenus dans les fers et aciers ont été déjà publiées (Graham, Deville; Lowthian Bell, Cailletet, Troost et Hautesfeuille, Müller, Parry, Stead, Walrand, Gjers, Howe). La présence de ces gaz joue un rôle important dans la formation des soufflures; mais l'état sous lequel ils se trouvent dans le métal est encore indéterminé. Ils peuvent exister sous forme de combinaison chimique ou à l'état dissous, ou être retenus à l'intérieur de la masse par des phénomènes d'ordre physique (adsorption ou occlusion).

La méthode qui est généralement employée pour l'extraction des gaz contenus dans les métaux consiste à chauffer les échantillons dans le vide et à recueillir les gaz; on admet que tous les gaz sont ainsi dégagés en une seule opération. Parry seul a constaté, sans donner d'ailleurs les conditions de température, qu'en chauffant un acier dans le vide à plusieurs reprises, on obtenait des volumes décroissants de gaz :

Temps de chauffe.	Volumé dégagé.	Composition centésimale.		
		CO ² .	CO.	H, gaz inflamm., etc
24 h.	45 cc.	2,58	67,84	29,68
24	41	0,66	41,80	57,54
12	5	1,44	8,39	90,07

Au cours d'expériences sur l'absorption des gaz par les métaux, j'ai été conduit à étudier systématiquement les conditions permettant d'extraire les gaz occlus, et ce sont les résultats obtenus qui font l'objet du présent mémoire. J'ai employé du fer marchand, sous forme de barre de 1 cc. de section (C 0/0 : 0,099), de tôle de 1 mm. d'épaisseur (C 0/0 : 0,130), de fils de 2 mm. (C 0/0 : 0,188); 1 mm. (C 0/0 : 0,074) et 1/2 mm. de diamètre (C 0/0 : 0,047).