

gnalés comme fort sensibles, notamment dans les solutions, par Demarçay et, dans le chalumeau, par Hartley; j'ai constaté que le groupe très réfrangible, de basse température aussi (2767,6 à 2737,0), et la raie 3020,8 offraient une sensibilité bien supérieure, et notamment dans les minéraux.

En résumé, les raies ultimes, ou de grande sensibilité, sont les mêmes pour l'étincelle condensée, avec ou sans self, pour l'étincelle non condensée, pour l'arc et pour les flammes très chaudes. Cette remarque paraît susceptible de faciliter les recherches d'analyse spectrale.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la loi de Trouton à la détermination des élévations moléculaires des points d'ébullition des dissolutions.* Note de M. D.-E. TSAKALOTOS, présentée par M. G. Lemoine.

I. L'équation de Clapeyron-Clausius et l'équation d'état de Clausius (1) montrent qu'il existe un rapport constant entre la chaleur moléculaire de vaporisation d'un corps et sa température absolue d'ébullition (à 760^{mm}) :

$$\frac{ML}{T} = \text{const.}$$

C'est la loi de Trouton (*Phil. Mag.*, 1884), déjà trouvée empiriquement par Despretz (*Ann. Ch. Phys.*, 1823).

Nernst a démontré récemment (2) que la valeur de l'expression $\frac{ML}{T}$ augmente régulièrement avec la température et cet accroissement est sensiblement proportionnel à $\log T$: l'expression la plus approchée de la loi de Trouton serait

$$(1) \quad \frac{ML}{T} = 9,5 \log T - 0,007 T.$$

En combinant cette relation (règle Trouton-Nernst) avec l'équation de Van't Hoff et Le Chatelier appliquée par Arrhénius et Beckmann (1)

(1) LE CHATELIER, *Recherches sur les équilibres chimiques*. Paris, 1888, p. 189. — BATSCHINSKI, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XLIII, 1903, p. 369.

(2) NERNST, *Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen*, 1906. — *Theoretische Chemie*. Stuttgart, 1906, p. 329.

(3) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. IV, 1889, p. 550. — En admettant comme valeur de $\frac{ML}{T} = 20,6$, Beckmann avait proposé la formule $E = 0,00096 MT$

à la détermination de constantes ébullioscopiques des dissolutions

$$E = \frac{0,02 T^2}{L},$$

on obtient la relation

$$(2) \quad E = M \frac{i}{475 \frac{\log T}{T} - 0,35},$$

qui permet de calculer les élévations moléculaires en connaissant seulement le poids moléculaire du dissolvant et son point d'ébullition. Nous avons calculé à l'aide de cette relation les valeurs de constantes ébullioscopiques des principaux dissolvants. Nous comparons ci-dessous ces valeurs aux valeurs expérimentales de E déterminées par Beckmann (1) et à celles que l'on obtient par la relation de Van't Hoff :

	T = (273 + t).	E.		
		Formule (2).	Expérience.	Van't Hoff.
Oxygène (O ²).....	90,6	2,9	2,9	»
Chlore (Cl ²).....	239,4	16,3	16,5	17,1
Brome (Br ²).....	336	49,8	52	49,5
Anhydride sulfureux.....	263	15,9	15	14,9
Éther éthylique.....	308	21,2	21,1	21,5
Acétone.....	329,3	17,7	16,7	17,3
Sulfure de carbone.....	319,2	22,5	23,7	24,3
Chloroforme.....	334,2	36,9	36,9	38,2
Tétrachlorure de carbone.	351,5	49,8	48	53,3
Bromure d'éthylène.....	400	68,6	64,3	74,9
Benzène.....	353,3	24,7	26,7	26,9
Nitrobenzène.....	478	51,0	50,4	»
Aniline.....	457	38,5	32,2	44,8

II. Pour les corps polymérisés à l'état liquide la relation n'est plus applicable, car la valeur de L se trouve alors beaucoup plus influencée que celle de T; la formule (2) peut alors servir de *criterium dans la recherche de l'association moléculaire* d'un corps. Il est néanmoins possible de calculer

pour le calcul approximatif de constantes ébullioscopiques. Une formule analogue, $E = \frac{MT}{1060}$, a été déduite de l'équation de Clapeyron-Clausius par M. Taudler (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. LVII, 1907, p. 129).

(1) La constante ébullioscopique de l'oxygène est celle déduite des expériences de M. Hunter (*Journ. of physical Chemistry*, t. IV, 1906, p. 348).

dans ce cas les constantes ébullioscopiques des homologues d'une même série organique, car Louguinine (1) et R. Schiff (2) ont montré que la valeur de $\frac{ML}{T}$ reste sensiblement constante pour les différents corps d'une série, même lorsque les membres de cette série sont des corps associés : il suffit de connaître la constante de l'un d'eux ; on aura ainsi

$$(3) \quad \frac{E}{E_x} = \frac{MT}{M'T'}$$

Nous avons calculé, à l'aide de cette relation (3), les constantes ébullioscopiques de la série des alcools, en admettant comme connue celle de l'alcool éthylique $E = 11,5$ (Beckmann) :

	T.	E :		
		Form. (3).	Expérience.	Van't Hoff.
Alcool méthylique.....	340	7,6	8,4	8,6
» propylique.....	367,8	15,7	15,8	16,4
» isobutylique.....	377,6	19,9	19,4	»
» isoamylique.....	404,5	25,3	25,7	26,9

Pour les corps polymérisés à l'état gazeux, la formule (3) peut être utilisée en admettant comme poids moléculaires ceux donnés par les densités prises aux points d'ébullition. Si l'on admet comme poids moléculaire de l'acide formique (3) à l'état de vapeur $1,7 \times 46$ environ et pour celui de l'acide acétique $1,61 \times 60$ et comme constante ébullioscopique du dernier acide la valeur $E = 29,9$, on trouve pour l'acide formique $E = 23,3$; cette valeur concorde avec celle que Beckmann(4) a déterminée expérimentalement : $E = 22,8$ et $24,3$.

(1) LOUGUININE, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 645.

(2) R. SCHIFF, *Liebig's Annalen*, t. CCXXXIV, 1886, p. 338.

(3) Pour l'acide formique, valeur déduite des expériences de Bineau, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. XVIII, 1886, p. 226, et de Petterson et Ekstrand, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. XXIII, 1880, p. 1193. — Pour l'acide acétique cf. BAUME et TSAKALOTOS, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 373.

(4) *Zeitschrift für physik. Chem.*, t. LVII, 1907, p. 129.