

Appelons en effet T le point où la droite t_p (normale en P au plan Π_p) perce le plan central et désignons par ρ_1 (avec une certaine précision pour le signe) la distance du point T à l'axe d , le vecteur constant dont il s'agit est *proportionnel* à ρ_1 , et égal à

$$\frac{d\theta}{d\sigma} \rho_1,$$

où $d\sigma$, $d\theta$ ont les significations déjà dites.

5. Lorsque les deux axoïdes sont des développables, toujours dans l'hypothèse d'un glissement nul, l'axe d touche les deux arêtes des deux développables au même point O et dans ce cas l'associé P_1 du point P coïncide constamment avec le point O. Les courbes C douées d'enveloppe ont alors une définition simple qui permet de les déterminer *a priori*; elles ont en effet la propriété spéciale que leurs plans normaux sont tous tangents à l'arête de la développable Φ , tandis que d'un autre côté leurs enveloppes C' ont tous leurs plans normaux tangents à l'arête de la développable Φ' .

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la variation des tensions de vapeur en fonction de la température et la détermination des constantes ébullioscopiques.* Note de MM. **GEORGES BAUME** et **D.-E. TSAKALOTOS**, présentée par M. G. Lemoine.

I. On sait que la chaleur latente de vaporisation L d'un liquide, en négligeant le volume du liquide devant celui de la vapeur, est déterminée par l'équation

$$(I) \quad L = \frac{RT^2}{M} \frac{dp}{dT},$$

J étant l'équivalent mécanique de la chaleur, p la pression de la vapeur, de poids moléculaire M, à la température absolue T, R la constante des gaz parfaits ($Mpv = RT$).

On peut déduire cette même quantité L de la relation de Van't Hoff et Le Chatelier, appliquée par Arrhénius et Beckmann (1) au calcul de l'élévation moléculaire E des points d'ébullition des dissolvants ébulliosco-

(1) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. IV, 1889, p. 550.

piques

$$(II) \quad L = \frac{0,02 T^2}{E}.$$

En égalant ces deux valeurs de L, on a ($\frac{R}{J}$ étant sensiblement égal à 2)

$$(III) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{0,01 Mp}{E} \quad (1).$$

II. Cette relation permet d'étudier *les variations de la tension de vapeur avec la température* $\frac{dp}{dT}$, au voisinage du point d'ébullition sous la pression p , si l'on connaît la valeur de E (qui varie avec la pression d'ébullition p et, par conséquent, avec T).

Nous avons calculé l'élévation ΔT de la température correspondant à une variation de pression Δp égale à 1^{mm} (pression initiale 760^{mm}) en utilisant les valeurs expérimentales de E déterminées par Beckmann. Ces calculs ont porté sur les liquides suivants : eau, alcool, éther, acide acétique, acétone, chloroforme, bromure d'éthylène, benzène, aniline, phénol, sulfure de carbone, anhydride sulfureux.

	H ² O.	C ² H ⁵ O.	C ⁴ H ¹⁰ O.	C ² H ⁴ O ² .	C ³ H ⁶ O.	CHCl ³ .	C ² H ⁴ Br ² .	C ³ H ⁶ .	C ⁶ H ⁶ N.	C ⁶ H ⁶ O.	CS ² .	SO ² .
E	5,2	11,5	21,1	29,9	16,7	36,6	64,3	26,7	3,22	30,4	23,7	15
1000 ΔT calculé	38	33	38	66*	38	40	45	45	46	43	41	30
1000 ΔT expérimental.	37,5	33	40	40*	38	41	47,5	43,5	51,5	46	40,5	29

La concordance est satisfaisante entre les résultats de ce calcul et ceux des diverses expériences (2), sauf pour l'acide acétique pour lequel l'écart est considérable (0,066 au lieu de 0,040 environ). Or la densité de vapeur de ce corps montre qu'au-dessous de 200° sa molécule est polymérisée (3); à 118°,7 (température d'ébullition sous 760^{mm}), le poids moléculaire M de la vapeur d'acide acétique est d'environ 60 × 1,61. En introduisant cette valeur de M ainsi corrigée dans notre formule, on trouve pour ΔT la valeur 0,040, très voisine des nombres expérimentaux.

(1) Cf. LE CHATELIER, *Annales des Mines*, 8^e série, t. XIII, 1888, p. 340, et BECKMANN, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. IV, p. 551 et t. LVII, p. 130.

(2) Nous avons pris la moyenne des mesures de Regnault, Raoult et Recoura, Crafts, Ramsay et Young, Beckmann, Louguinine, Kahlbaum.

(3) A. CAHOURS, *Comptes rendus*, t. LVI, p. 900. — RAOULT et RECOURA, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. V, p. 423. — A. LEDUC, *Nouvelles recherches sur les gaz*, p. 25.

La connaissance de la constante ébullioscopique d'un corps permet donc d'étudier sa polymérisation, et par conséquent les densités de vapeurs anormales (1).

III. Inversement la formule (III) permet de calculer l'élevation moléculaire E du point d'ébullition des liquides dont on connaît le poids moléculaire et la variation de tension de vapeur avec la température.

Or le terme $\frac{dp}{dT}$ a déjà été étudié pour un certain nombre de corps; il peut d'ailleurs être facilement déterminé en mesurant avec un thermomètre de Beckmann la différence entre les températures d'ébullition du liquide étudié, à deux instants où la pression atmosphérique a des écarts de quelques millimètres (mesure en général plus pratique que celle d'une chaleur latente).

Nous avons, à l'aide de la relation (III), calculé E pour les liquides énumérés plus haut (en prenant $p = 760^{\text{mm}}$). Nous comparons ces valeurs aux valeurs expérimentales de E , et à celles que l'on déduit de la formule de Van't Hoff (2). Les résultats sont également satisfaisants avec les deux formules.

	H ² O.	C ² H ⁶ O.	C ² H ¹⁰ O.	C ² H ⁴ O ² .	C ³ H ⁸ O.	CHCl ₃ .	C ² H ⁴ Br ₂ .	C ⁶ H ⁶ .	C ⁶ H ⁵ N.	C ⁶ H ⁶ O.	CS ₂ .	SO ₂ .
E (formule III).....	5,1	11,5	22,5	29,9	16,7	37,2	67,8	25,9	36,4	32,8	23,9	14,1
E (expérimental)....	5,2	11,5	21,1	29,9	16,7	36,6	64,3	26,7	32,2	30,4	23,7	15
E (Van't Hoff).....	5,2	12,2	21,5	30,7	17,3	38,2	74,9	26,9	44,8	»	24,3	14,9

IV. La même équation montre que l'élevation moléculaire E du point d'ébullition n'est pas constante; elle croît proportionnellement à la pression, $\frac{dp}{dT}$ restant sensiblement constant pour de petites variations de p . La relation de Van't Hoff conduit d'ailleurs à un résultat analogue, ainsi que Beckmann l'a montré pour divers liquides (3). Voici les valeurs de E que Beckmann a calculées pour l'eau à l'aide de la formule de Van't Hoff, et celles que l'on déduit de notre équation (III): les variations de E sont du même ordre de grandeur :

(1) La relation de Van't Hoff est indépendante de ces quantités (BECKMANN, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. LVII, p. 130). — Cf. VAN'T HOFF, *Chimie physique*, t. II, p. 43.

(2) Cf. BECKMANN, FUCHS et GERNHARDT, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XVIII, p. 510.

(3) BECKMANN, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. IV, p. 552 et t. VI, p. 463.

Températures centigrades.	Pressions.	$\frac{dp}{dT}$.	$E = \frac{0,02 T^2}{L}$.	$E = 0,01 M p \frac{dT}{dp}$.
70.....	233 ^{mm}	10,3	4,2	4,07
100.....	760	27	5,2	5,07
130.....	2030	62	6,3	5,9

V. Enfin, notre équation (III) montre que *deux corps ayant même valeur du rapport $\frac{E}{M}$ ont même variation de tension de vapeur*, ce qui est conforme aux hypothèses cinétiques.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques combinaisons moléculaires des halogénures métalliques avec les composés organiques.* Note de M. V. THOMAS, transmise par M. Moissan.

M. Bodroux, dans une Note publiée en 1902 (1), a signalé la facilité avec laquelle l'iode est susceptible d'attaquer certains métaux, en particulier le zinc, le magnésium et l'aluminium, en présence de liquides tels que l'eau, l'alcool et l'éther anhydre.

Au cours de recherches que nous poursuivons sur l'iodure de méthylène, nous avons été amenés à rechercher quel pouvait être le mécanisme de cette catalyse.

Des données mêmes de M. Bodroux on peut déduire, d'une façon certaine, que l'addition de dissolvant n'a pas pour but d'amener un contact plus intime entre l'iode et le métal; car tous les liquides capables de dissoudre l'iode ne sont pas susceptibles de provoquer la réaction: la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone sont complètement inertes vis-à-vis du mélange iode + métal (2).

Par contre, un grand nombre de composés organiques à fonctions diverses sont susceptibles de provoquer la combinaison.

Les cétones grasses réagissent à la façon de l'éther et de l'alcool anhydre: la réaction a été observée avec l'acétone ordinaire, la méthyléthylcétone, la diéthylcétone, la butyrone, l'éthylamylcétone. Les acétones aromatiques paraissent sans action ou ne réagissent que très difficilement. L'acéto-

(1) BODROUX, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, 1902, p. 349.

(2) Nos expériences ont porté sur les mélanges d'iode avec le magnésium et l'aluminium.