

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les hydrates des acides gras, d'après les mesures de viscosité de leurs solutions.* Note de M. D.-E. TSAKALOTOS, présentée par M. G. Lemoine.

L'étude des coefficients de viscosité des systèmes binaires ⁽¹⁾ fournit un moyen, assez simple et très sensible, de déceler l'existence de combinaisons moléculaires à l'état liquide, même dans le cas d'une dissociation partielle de ces combinaisons.

La méthode employée est celle de Poiseuille-Ostwald. Le viscosimètre est immergé dans un bain d'eau maintenu à la température constante de 20°. On mesure les durées d'écoulement avec un chronographe au $\frac{1}{5}$ de seconde. Les déterminations de densités sont effectuées avec un pycnomètre de Sprengel-Ostwald d'environ 4^{cm}³ de capacité.

Les coefficients de viscosité (η) ont été calculés d'après la formule : $\eta = K dt$, où K est la constante de l'appareil, d la densité du liquide et t la durée d'écoulement. On détermine la valeur de K en mesurant le temps d'écoulement du benzène. La valeur de $\frac{\eta}{d}$ est extraite de la Table dressée par MM. Guye et Friderich. On trouve, à 20°,

$$K = 0,0002121.$$

Les résultats sont reproduits dans les Tables suivantes : la première colonne contient les concentrations en acide pour 100; la deuxième, les durées d'écoulement en secondes; la troisième, les densités, et la quatrième, les coefficients de viscosité en dynes par centimètre carré.

1. Acide formique et eau.				2. Acide acétique et eau ⁽²⁾ .			
HCOOH pour 100.	t .	d_4^{20} .	η_{20} .	CH ³ CO OH. pour 100.	t .	d_4^{20} .	η_{20} .
0... .	47,4	0,9982	0,01003	0... .	47,4	0,9982	0,01002
20,2... .	49,8	1,049	0,01108	22,3... .	69,0	1,026	0,01502
40,6... .	53,5	1,098	0,01246	40,7... .	87,0	1,046	0,01930
61,1... .	59,0	1,143	0,01430	50,4... .	97,8	1,055	0,02188

⁽¹⁾ Cf. TSAKALOTOS, *Bulletin de la Société chimique*, 4^e série, t. III-IV, 1908, p. 234. D'après les températures d'ébullition, Roscoë avait conclu pour l'acide formique à l'hydrate (4HCOOH + 3H²O). Lorin a décrit l'hydrate (2HCOOH + 3H²O).

Kreemann (*Sitzungsberichte der W. Academie*, t. CXVI, 1907, p. 795), d'après les courbes de fusion, admet qu'il n'existe pas de combinaisons moléculaires entre l'eau et les acides formique ou acétique.

⁽²⁾ Cf. DUNSTAN, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XLIX, 1904, p. 595.

1. Acide formique et eau.

HCOOH pour 100.	t.	d_4^{20} .	η_{20} .
68,4...	60,2	1,159	0,01480
74,5...	61,8	1,171	0,01535
77,2...	63,2	1,176	0,01576
87,1...	66,0	1,192	0,01669
100.....	69,0	1,216	0,01780

2. Acide acétique et eau.

CH ³ COOH pour 100.	t.	d_4^{20} .	η_{20} .
62,2..	106,1	1,064	0,02404
71,2..	118,2	1,068	0,02617
77,9..	119,8	1,069	0,02716
85,6..	103,6	1,067	0,02344
100....	57,6	1,052	0,01286

3. Acide propionique et eau.

CH ³ CH ² COOH pour 100.	t.	d_4^{20} .	η_{20} .
0.....	77,4	0,9982	0,01003
34,6...	91,4	1,022	0,01982
68,9...	126,6	1,025	0,02752
74,2...	128,8	1,023	0,02794
79,8...	137,4	1,020	0,02973
90,0...	122,2	1,012	0,02622
100,0...	52,8	0,9945	0,01114

4. Acide butyrique et eau.

CH ³ CH ² CH ² COOH pour 100.	t.	d_4^{20} .	η_{20} .
0....	47,4	0,9982	0,01003
29,5..	102,6	1,006	0,02189
49,0..	146,2	0,9986	0,03096
68,2..	169,0	0,9933	0,03560
74,6..	170,5	0,9889	0,03576
82,2..	162,8	0,9856	0,03404
89,1..	141,4	0,9779	0,03015
100....	77,8	0,9652	0,01585

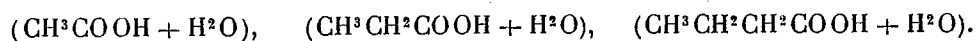
On voit d'après ces mesures que, bien que l'acide formique à l'état isolé possède un coefficient de viscosité supérieur à celui de ses homologues, les solutions aqueuses de cet acide possèdent des coefficients de viscosité η bien inférieurs à ceux des solutions correspondantes des autres acides gras de la même série :

	A l'état isolé.	1 ^{mol} acide avec 1 ^{mol} eau.
Acide formique.....	$\eta = 0,01780$	$\eta = 0,01480$
» acétique.....	$\eta = 0,01286$	$\eta = 0,02716$
» propionique.....	$\eta = 0,01114$	$\eta = 0,02973$
» butyrique (normal)....	$\eta = 0,01585$	$\eta = 0,03404$

Les coefficients de viscosité du système HCOOH et H²O présentent des valeurs un peu inférieures à celles calculées par la règle des mélanges. Les autres systèmes, au contraire, possèdent des coefficients de viscosité bien supérieurs à ceux calculés par cette règle. Leurs diagrammes présentent un maximum bien défini qui correspond à la concentration (1^{mol} acide avec 1^{mol} eau) pour les acides acétique et propionique et qui s'écarte un peu de cette concentration pour l'acide butyrique.

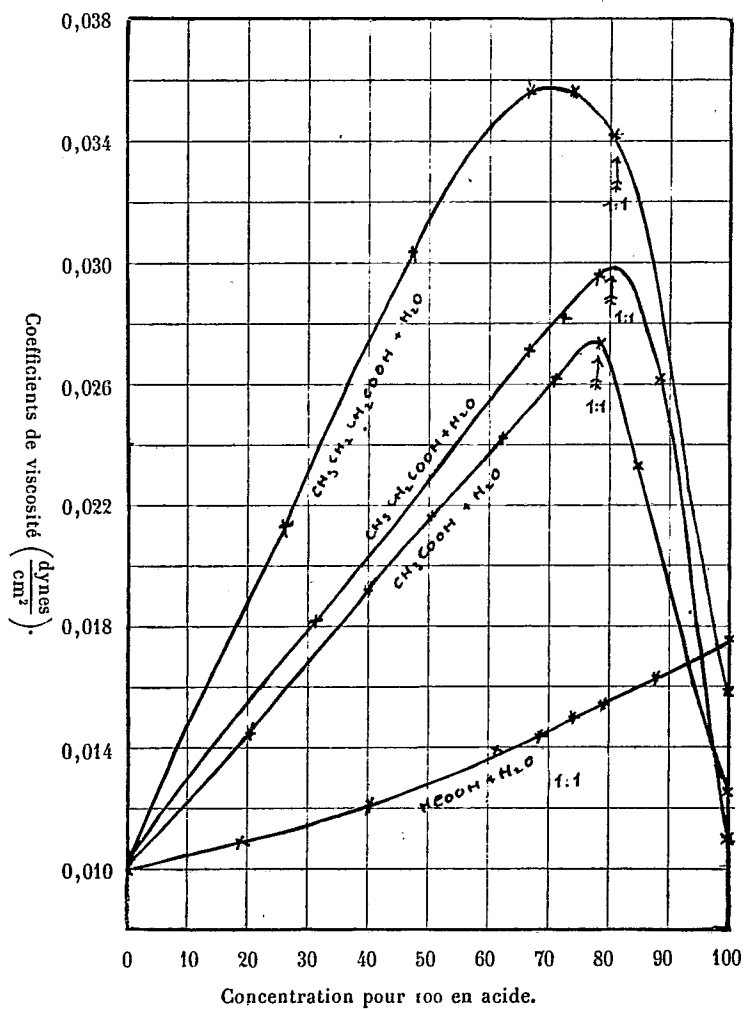
L'étude des coefficients de viscosité démontre donc qu'à l'état liquide il n'existe pas de combinaison entre l'acide formique et l'eau, tandis que les

acides acétique, propionique et butyrique forment des combinaisons moléculaires :



L'acide isobutyrique et l'eau, à la température de 20°, forment deux

Fig. 1.



couches superposées entre les concentrations de 20 à 50 pour 100 (en acide isobutyrique) (¹). Les solutions homogènes nous ont donné des coefficients

(¹) AUTONOW, *Journal de Chimie physique*, t. V, 1907, p. 363.

de viscosité supérieurs à ceux calculés par la règle de mélanges. L'étude complète de ce système est l'objet d'un travail en cours *sur la viscosité dans la zone critique*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'ammoniac sur le chlorazoture de phosphore.*

Note de MM. **BESSON** et **ROSSET**, présentée par M. Troost.

Stokes (1) a déjà signalé, dans l'action d'une solution ammoniacale sur une solution éthérée de chlorazoture, la formation d'un corps solide cristallisé, soluble dans l'eau, de composition $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$, qu'on peut considérer comme un dérivé amidé du chlorazoture $P^3N^3Cl^6$.

Nous avons repris l'action de l'ammoniac sur le chlorazoture en évitant de faire intervenir l'eau dans la réaction, et, en opérant soit avec l'ammoniac liquéfié, soit avec le gaz sec sur une solution de chlorazoture dans le chlorure de carbone pur et sec, nous avons obtenu des résultats différents.

Action de l'ammoniac liquéfié. — Si l'on condense du gaz ammoniac sec et pur au contact de chlorazoture pulvérisé maintenu refroidi par de la neige carbonique, on constate qu'au début il se déclare une réaction assez vive, mais bientôt la masse de chlorazoture s'agglomère et la réaction ne se poursuit plus que lentement. Pour achever la saturation et épuiser le produit de la réaction par l'ammoniac liquéfié, nous avons opéré en tube scellé de la façon suivante. Un tube de verre résistant, fermé à l'une de ses extrémités, est étranglé dans sa partie moyenne et on liquéfie du gaz ammoniac sec dans le réservoir inférieur. L'étranglement est alors partiellement obturé par un tampon d'amiante enrobant un tube de verre fin qui dépasse à peine le tampon d'amiante dans sa partie inférieure, mais s'allonge d'une quinzaine de centimètres au-dessus; c'est dans l'espace annulaire supérieur qu'on introduit le produit bien pulvérisé de la réaction préliminaire, débarrassé au préalable de l'excès d'ammoniac liquide. (La réaction préliminaire est utile à réaliser, sinon la matière s'agglomère ultérieurement et il faut un temps très long pour qu'elle se laisse traverser par l'ammoniac.) Le tube étant scellé, on entoure sa partie supérieure d'un manchon parcouru par de l'eau froide, tandis que la partie inférieure est légèrement chauffée au bain-marie; les vapeurs ammoniacales se condensent au contact des parois supérieures refroidies, l'ammoniac liquide imbibe la substance et ne tarde pas à filtrer d'une façon régulière. Au bout de 1 mois à 6 semaines, l'épuisement est terminé; on ouvre le tube avec précaution et, par une section faite à l'étranglement, on sépare les produits de la réaction, soluble et insoluble dans l'ammoniac liquide. La matière qui était dissoute est formée exclusivement de chlorhydrate d'ammoniaque; celle insoluble est un corps solide

(1) *Berichte d. d. C. G.*, t. XXVIII, 1895, p. 437.