

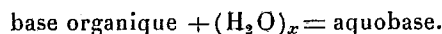
(à  $-102^{\circ}$ ) correspond à la formule  $[(\text{CH}^3)^2\text{O} + 4\text{HCl}]$ . La majeure partie de l'intervalle compris entre ces deux maximums est inaccessible à l'expérience, parce que les mélanges considérés forment des verres incristallisables.

L'étude des mélanges  $[(\text{CH}^3)^2\text{O} - \text{SO}^2]$  nous a permis de retrouver dans la phase solide l'existence <sup>(1)</sup> de la combinaison  $[(\text{CH}^3)^2\text{O} + \text{SO}^2]$ , récemment signalée dans les phases gazeuse et liquide par MM. Briner et Cardoso, à la suite de leurs belles recherches sur la compressibilité et la liquéfaction des mélanges gazeux <sup>(2)</sup>. Quant au système  $[(\text{CH}^3)^2\text{O} - \text{CH}^3\text{Cl}]$ , il nous a donné, pour une concentration similaire, un point anguleux sur lequel nous reviendrons en publiant les diagrammes complets relatifs à ces systèmes et à plusieurs autres; nous y joindrons les constantes physico-chimiques qu'il est possible d'en déduire ou de mesurer avec ce même appareil.

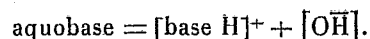
CHIMIE PHYSIQUE. — *Théorie des bases organiques d'après la viscosité de leurs solutions*. Note de M. D.-E. TSAKALOTOS, présentée par M. G. Lemoine.

D'après la théorie d'Arrhénius, les bases sont considérées comme des corps, qui se dissocient en solution aqueuse en ions, dont l'un est l'anion  $[\text{OH}^-]$ . Mais les bases organiques ne peuvent être comprises dans cette définition, ne contenant souvent même pas de l'oxygène.

On pourrait admettre que les *bases organiques* en solution aqueuse se combinent avec l'eau et forment des combinaisons moléculaires, des *aquobases* (combinaisons entre l'azote pentavalent de la base et l'oxygène quadrivalent de l'eau):



Ainsi le groupe  $[\text{OH}^-]$  étant contenu dans la molécule, la dissociation en ions se ferait d'après le schéma



<sup>(1)</sup> Le maximum correspondant est à  $-91^{\circ},7$ .

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 919; *Journ. Chim. phys.*, t. VI, 1908, p. 641. On trouvera dans ce dernier Mémoire (p. 677) une bonne bibliographie des combinaisons oxoniennes de l'oxyde d'éthyle.

Pour rendre probable cette théorie, il faut démontrer que *les bases organiques en solution aqueuse se trouvent sous la forme d'aquobases*. Les exemples ci-dessous (1) tendent à confirmer cette théorie.

Tout récemment Werner (2) a modifié la théorie d'Arrhénius dans ce sens que les bases inorganiques, telles que KOH, se combinent aussi avec l'eau pour se dissocier ensuite en ions  $[\text{KOH}^2]^+ + [\text{OH}^-]$ . De cette manière, on arriverait à admettre par deux voies différentes, pour les bases inorganiques et les bases organiques, presque la même théorie; la seule différence en serait que les bases inorganiques forment des cathions [métal-eau]<sup>+</sup>, tandis que les bases organiques formeraient des cathions [base-hydrogène]<sup>+</sup>, l'anion étant dans les deux cas le même  $[\text{OH}^-]$ .

1° *Triéthylamine*. — Le système triéthylamine et eau présente une courbe de solubilité réciproque particulièrement remarquable. Au-dessous de 18° il est parfaitement homogène, tandis qu'au-dessus il se sépare en deux couches (ROTHMUND, *Zeit. f. ph. Chem.*, 1898, p. 461). L'étude des coefficients de viscosité démontre qu'au dessous de 18° il doit exister un hydrate de la triéthylamine.

Triéthylamine pour 100 en poids.	Durée d'écoulement.	Densité $d_4^{15}$ .	Viscosité $\eta_{15}$ .
0	45,0	0,9991	0,01134
15,4	140,5	0,9723	0,02563
26,6	167	0,9459	0,03984
41,6	204	0,9053	0,04658
51,2	210	0,8830	0,04677
59,7	192	0,8623	0,04176
73,9	122	0,8211	0,02563
100	21,5	0,7323	0,003971

La viscosité (courbe positive) passe par un maximum environ à la concentration (48 pour 100 triéthylamine + 52 pour 100 eau) : alors la viscosité est 15 fois supérieure à celle de la triéthylamine pure.

2° *Pyridine*. — La viscosité et la densité du système (pyridine + eau), étudiées par Dunstan, Thole et Hunt, démontrent aussi l'existence d'un hydrate de la pyridine.

Il en est de même d'après la courbe des *températures de congélation* et d'après l'étude des effets thermiques, faite tout récemment par E. Baud (3).

(1) Expériences faites de la même manière que pour les hydrates des acides gras (TSAKALOTOS, *Comptes rendus*, 2 juin 1908).

(2) WERNER, *D. chem. Gesellschaft*, 1907, p. 4133.

(3) DUNSTAN, TOLE et HUNT, *D. chem. Gesellschaft*, 1907, p. 1728. — E. BAUD, *Comptes rendus*, 11 janvier 1909. — Mêmes conclusions d'après le fractionnement des solutions : GOLDSCHMIDT et CONSTAM, *D. chem. Gesellschaft*, t. XVI, 1883, p. 2976.

3° *Pipéridine*. — La pyridine et la pipéridine sont solubles en toute proportion dans l'eau; elles présentent en conséquence, d'après la théorie de Timmermans, une courbe négative fermée de solubilité. La courbe de viscosité du système (pipéridine + eau) offre un maximum à la concentration (70 parties de pipéridine + 30 parties d'eau), ce qui démontre l'existence d'une combinaison moléculaire entre la pipéridine et l'eau, hydrate dont la viscosité est 5 fois supérieure à celle de la pipéridine :

Pipéridine pour 100 en poids.	Durée d'écoulement.	Densité $d_{20}^{\circ}$ .	Viscosité $\eta_{20}$ .
0	40 <sup>s</sup>	0,9983	0,01002
46,4	223	0,9576	0,05346
62,6	295	0,9386	0,06931
76,7	292	0,9177	0,06708
100	69	0,8604	0,01486

4° *Nicotine* (1). — La courbe de solubilité réciproque de la nicotine et de l'eau, d'après Hudson, est une courbe entièrement fermée. La courbe des coefficients de viscosité de ce système présente un maximum bien défini, correspondant à 78 parties de nicotine + 22 parties d'eau. La viscosité de ce mélange est 8 fois supérieure à celle de la nicotine et 35 fois à celle de l'eau. De même la courbe de densité offre un maximum à la concentration 72 pour 100 en nicotine. L'étude de la courbe des températures de congélation ne peut être appliquée à cause de la grande viscosité présentée par les solutions aqueuses de nicotine.

Mais la courbe de rotation spécifique étudiée par plusieurs auteurs nous montre un point d'inflexion qui correspond à peu près au maximum de densité et de viscosité.

Toutes ces mesures révèlent l'existence d'un hydrate de la nicotine.

L'allure de la courbe de solubilité réciproque de la nicotine et de l'eau doit aussi être attribuée à l'existence d'un hydrate; il en est de même de celle des autres courbes de solubilité réciproque de bases organiques et d'eau étudiées jusqu'à ce jour. Tous ces systèmes présentent un type spécial de courbe de solubilité (2).

*En résumé*, les bases ci-dessus mentionnées forment des combinaisons moléculaires avec l'eau, c'est-à-dire qu'elles existent en solution aqueuse sous la forme d'aquobases.

La théorie qui fait l'objet de cette Note peut donc être considérée comme corroborée par l'expérience.

Cette théorie explique le fonctionnement des bases organiques; de plus, elle permet de prévoir les différentes propriétés de solutions aqueuses de ces corps (solubilité, viscosité, densité, fusion, effets thermiques, etc.).

(1) Un Mémoire détaillé sur le système (nicotine + eau) sera publié ailleurs.

(2) Cf. FLASCHNER, *Zeit. f. ph. Chem.*, t. LXII, 1908, p. 493.