

SUR L'ÉQUILIBRE HÉTÉROGÈNE DU SYSTÈME TERNAIRE DES COMPOSÉS ORGANIQUES.

Par Tei-ichi ASAHINA.

Reçu le 26 avril, 1934. Publié le 28 mai, 1934.

Une méthode simple d'analyse thermique a été proposée, il y a une dizaine d'années, par M. H. Rheinboldt,⁽¹⁾ et a trouvé généralement son usage dans l'étude des composés moléculaires organiques surtout réalisée par cet auteur, par M. P. Pfeiffer et par leurs élèves.⁽¹⁾ Nous l'avons aussi utilisée et elle nous a donné de bons résultats.⁽²⁾ Elle n'a le plus souvent été appliquée jusqu'ici qu'aux systèmes binaires, mais on peut raisonnablement l'appliquer aux systèmes ternaires des composés organiques et, généralement, à tous les composés dont les points de fusion sont relativement bas. Cette application a été tentée et nous a donné de bons résultats que nous rapportons ci-dessous. Un des buts de cette étude est la recherche de composés moléculaires ternaires nouveaux. Comme exemple de cette tentative, le système: β -naphthol, méthylènedioxybenzal-acétophénone et acide picrique a été étudié. On savait déjà qu'il y a formation de composés moléculaires entre la méthylènedioxybenzal-acétophénone et l'acide picrique (le rapport moléculaire étant 1:2)⁽³⁾ et aussi entre le β -naphthol et l'acide picrique (la proportion moléculaire étant 1:1)⁽⁴⁾ mais cette formation n'avait jamais été observée entre le β -naphthol et la chalcone.⁽³⁾

Premièrement nous avons fait les trois diagrammes d'équilibre hétérogène correspondants aux trois systèmes binaires. (Voyez les tables 1-3 et les figures 1-3). Ensuite nous avons préparé plusieurs mélanges d'acide picrique et de naphthol en diverses proportions et nous avons cherché l'état d'équilibre entre chacun d'eux et la chalcone, les températures de dégel et de congel étant données dans les tables 4-12 et les figures 4-12.

(1) P. Pfeiffer "Organische Molekülverbindungen," 1927, 66-85.

(2) *Acta Phytochimica*, **7** (1933), 187; Ce bulletin, **9** (1934), 131 et 181.

(3) Ce bulletin, **9** (1934), 131.

(4) Ce système a été étudié par M. B. Kuriloff, les compositions des mélanges étant exprimées en mol-pourcentages. Nous avons répété l'expérimentation d'après notre méthode et nous avons trouvé qu'il y a un peu de discordance entre ses données et les nôtres. Voyez *Z. physik. Chem.*, **23** (1897), 673; **24** (1897), 441; et aussi C. Marchetti; *Gazz. chim. ital.*, **12** (1882), 503.

Table 1. (Voyez la Fig. 1.)

constituants du système				températures	
acide picrique		β -naphthol		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.	—	100.0	—	—	121.5
10.0	0.0300	90.0	0.2700	109.0	117.0
20.0	0.0400	80.0	0.1600	109.2	115.2
30.0	0.0600	70.0	0.1400	109.3	133.5
40.0	0.0800	60.0	0.1200	108.0	145.5
50.0	0.1200	50.0	0.1200	111.0	153.0
60.0	0.1659	40.0	0.1106	135.0	156.3
70.0	0.1400	30.0	0.0600	109.5	154.0
80.0	0.1600	20.0	0.0400	109.2	142.5
90.0	0.1800	10.0	0.0200	109.0	121.5
100.0	—	0.0	—	—	122.0

Table 1 a. (d'après M. Kuriloff.)

constituants du système				mol. % d' acide picrique	points de fusion
acide picrique		β-naphthol			
%	g.	%	g.		°C.
0	—	100.0	—	0	121.0
7.5	0.0916	92.5	1.1266	4.87	117.0
18.4	0.3714	81.6	1.6494	12.4	127.0
32.4	0.4978	67.6	1.0387	23.1	136.4
46.4	0.5106	53.6	0.5914	35.2	150.8
61.3	2.2615	38.7	1.4267	49.9	157.0
61.3	0.8675	38.7	0.5449	50.0	157.0
62.6	0.7330	37.4	0.4363	51.4	156.4
72.8	3.1089	27.2	1.1634	62.9	151.0
78.8	2.2878	21.2	0.6158	70.2	146.0
90.3	2.3769	9.7	0.2552	85.4	120.2
90.9	3.1089	9.1	0.3095	86.4	118.0
97.2	2.2296	2.8	0.0647	95.6	117.0
100.0	—*	0.0	—*	100. *	122.2

*Les chiffres des ces colonnes sont ceux qui ont été donnés en pourcentages moléculaires par M. Kuriloff. Nous les donnons dans les première et troisième colonnes convertis en pourcentages en poids.

Table 2. (Voyez la Fig. 2.)

constituants du système				températures	
méthylènedioxychalcone		β-naphthol		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.5
10.4	0.0021	89.6	0.0180	72.0	116.5
20.0	0.0040	80.0	0.0160	72.0	111.5
30.0	0.0060	70.0	0.0140	71.0	104.5
40.0	0.0080	60.0	0.0120	72.0	95.5
50.0	0.0100	50.0	0.0100	71.0	83.8
60.0	0.0120	40.0	0.0080	71.0	80.0
70.0	0.0140	30.0	0.0060	71.0	95.5
75.0	0.0150	25.0	0.0050	71.5	100.5
80.0	0.0160	20.0	0.0040	71.0	106.6
85.0	0.0170	15.0	0.0030	72.0	110.8
90.0	0.0180	10.0	0.0020	71.5	114.5
95.0	0.0190	5.0	0.0010	72.0	118.4
100.0	—	0.0	—	—	121.0

Table 3. (Voyez la Fig. 3.)

constituants du système				températures	
méthylènedioxychalcone		acide picrique		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	122.0
2.7	0.0011	97.3	0.0400	113.5	120.0
4.8	0.0010	95.2	0.0200	113.5	116.5
10.0	0.0010	90.0	0.0090	113.5	119.8
14.2	0.0010	85.8	0.0060	113.5	123.0
21.3	0.0016	78.7	0.0059	113.5	126.5
24.7	0.0020	75.3	0.0061	113.5	127.2
25.0	0.0050	75.0	0.0150	113.0	127.3
34.1	0.0030	65.9	0.0058	114.5	128.5
40.6	0.0041	59.4	0.0060	104.5	128.0
52.6	0.0050	47.4	0.0045	105.0	125.3
64.1	0.0066	35.9	0.0037	104.0	117.5
70.0	0.0140	30.0	0.0060	104.0	111.0
80.0	0.0160	20.0	0.0040	104.3	110.0
85.0	0.0170	15.0	0.0030	103.5	113.5
90.0	0.0180	10.0	0.0020	104.0	116.5
95.0	0.0190	5.0	0.0010	104.5	119.0
100.0	—	0.0	—	—	121.0

Table 4. (Voyez la Fig. 4.)

constituants du système				températures	
acide picrique 10% + β-naphthol 90%		méthylènedioxy- chalcone		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.0
4.0	0.0006	96.0	0.0144	92.1	118.5
20.0	0.0030	80.0	0.0120	68.3	106.5
26.8	0.0044	73.2	0.0120	67.0	99.0
38.0	0.0057	62.0	0.0093	69.0	85.5
50.0	0.0065	50.0	0.0065	70.0	75.5
65.0	0.0130	35.0	0.0070	69.5	94.2
79.0	0.0120	21.0	0.0032	69.8	106.0
88.8	0.0135	11.2	0.0017	71.0	112.3
100.0	—	0.0	—	109.0	117.0

Table 5. (Voyez la Fig. 5.)

constituants du système				températures	
acide picrique 20% + β-naphthol 80%		méthylènedioxy- chalcone		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.0
10.0	0.0015	90.0	0.0135	68.0	114.5
20.0	0.0030	80.0	0.0120	68.0	106.5
30.0	0.0045	70.0	0.0105	67.0	97.0
44.0	0.0066	56.0	0.0084	67.5	82.5
50.0	0.0070	50.0	0.0070	70.0	79.0
60.0	0.0090	40.0	0.0060	68.5	94.0
80.0	0.0120	20.0	0.0030	70.0	110.0
100.0	—	0.0	—	109.2	115.2

Table 6. (Voyez la Fig. 6.)

constituants du système				températures	
acide picrique 30% + β-naphthol 70%		méthylènedioxy- chalcone		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.0
10.0	0.0015	90.0	0.0135	68.0	116.2
20.0	0.0030	80.0	0.0120	70.0	108.0
34.0	0.0051	66.0	0.0099	70.0	95.0
42.0	0.0063	58.0	0.0087	69.0	85.0
54.0	0.0081	46.0	0.0069	70.0	99.0
60.0	0.0090	40.0	0.0060	69.5	107.0
70.0	0.0105	30.0	0.0045	70.0	118.5
84.0	0.0126	16.0	0.0024	70.0	127.0
100.0	—	0.0	—	109.3	133.5

Table 7. (Voyez la Fig. 7.)

constituants du système				températures	
acide picrique 40% + β-naphthol 60%		méthylènedioxy- chalcone		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.0
10.0	0.0015	90.0	0.0135	69.8	115.3
20.0	0.0030	80.0	0.0120	70.0	108.2
30.0	0.0045	70.0	0.0105	70.0	100.0
40.0	0.0040	60.0	0.0060	69.5	91.0
50.0	0.0070	50.0	0.0070	70.0	102.0
70.0	0.0105	30.0	0.0045	69.5	127.0
80.0	0.0120	20.0	0.0030	70.0	136.0
90.0	0.0135	10.0	0.0015	70.0	142.2
100.0	—	0.0	—	108.0	145.5

Table 8. (Voyez la Fig. 8.)

constituants du système				températures	
acide picrique 50% + β-naphthol 50%		méthylènedioxy- chalcone		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.0
10.0	0.0015	90.0	0.0135	73.0	115.5
20.0	0.0030	80.0	0.0120	70.5	110.0
30.0	0.0045	70.0	0.0105	70.0	100.5
40.0	0.0080	60.0	0.0120	70.0	91.2
50.0	0.0060	50.0	0.0060	68.5	104.5
60.0	0.0090	40.0	0.0060	69.0	120.5
70.0	0.0105	30.0	0.0045	69.0	133.0
79.5	0.0120	20.5	0.0031	69.0	140.0
90.0	0.0135	10.0	0.0015	69.5	148.0
100.0	—	0.0	—	111.0	153.0

Table 9. (Voyez la Fig. 9.)

constituants du système				températures	
acide picrique 60% + β-naphthol 40%		méthylènedioxy- chalcone		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.0
10.0	0.0015	90.0	0.0135	85.5	115.5
20.0	0.0030	80.0	0.0120	84.5	109.3
30.0	0.0045	70.0	0.0105	84.0	102.0
40.0	0.0060	60.0	0.0090	84.5	93.2
50.0	0.0105	50.0	0.0105	85.0	105.5
60.0	0.0090	40.0	0.0060	84.0	119.5
70.0	0.0105	30.0	0.0045	84.0	132.0
80.0	0.0120	20.0	0.0030	84.0	139.0
90.0	0.0135	10.0	0.0015	81.5	149.0
100.0	—	0.0	—	135.0	156.3

Table 10. (Voyez la Fig. 10.)

cconstituants du système				températures	
acide picrique 70% + β-naphthol 30%		méthylènedioxy- chalcone		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.0
10.0	0.0015	90.0	0.0135	85.0	117.0
20.0	0.0030	80.0	0.0120	85.0	110.0
30.0	0.0045	70.0	0.0105	84.0	105.1
40.0	0.0060	60.0	0.0090	82.0	101.0
50.0	0.0070	50.0	0.0070	84.1	106.0
59.2	0.0090	40.8	0.0062	84.0	114.5
70.0	0.0105	30.0	0.0045	84.3	127.5
77.9	0.0120	22.1	0.0034	83.0	135.2
90.0	0.0135	10.0	0.0015	102.5	144.0
100.0	—	0.0	—	109.5	154.0

Table 11. (Voyez la Fig. 11.)

constituants du système				températures	
acide picrique 80% + β-naphthol 20%		méthylènedioxy- chalcone		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.0
10.0	0.0015	90.0	0.0135	86.0	117.0
20.0	0.0030	80.0	0.0120	85.0	110.0
30.0	0.0045	70.0	0.0105	83.0	104.0
40.0	0.0060	60.0	0.0090	84.5	108.0
50.0	0.0070	50.0	0.0070	83.5	114.0
59.6	0.0090	40.4	0.0061	85.2	116.0
69.5	0.0105	30.5	0.0046	84.5	116.0
79.5	0.0120	20.5	0.0031	101.5	126.0
90.0	0.0135	10.0	0.0015	101.5	134.0
100.0	—	0.0	—	109.2	142.5

Table 12. (Voyez la Fig. 12.)

constituants du système				températures	
acide picrique 90% + β-naphthol 10%		méthylènedioxy- chalcone		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.0
10.0	0.0015	90.0	0.0135	83.0	117.0
20.0	0.0030	80.0	0.0120	83.0	110.0
30.0	0.0045	70.0	0.0105	84.5	106.0
40.0	0.0060	60.0	0.0090	83.0	114.0
50.0	0.0070	50.0	0.0070	82.0	120.0
60.0	0.0090	40.0	0.0060	84.0	123.0
70.0	0.0105	30.0	0.0045	102.0	122.2
79.5	0.0120	20.5	0.0031	102.0	119.5
89.4	0.0135	10.6	0.0016	104.5	113.5
96.0	0.0144	4.0	0.0006	102.0	117.0
100.0	—	0.0	—	109.0	121.5

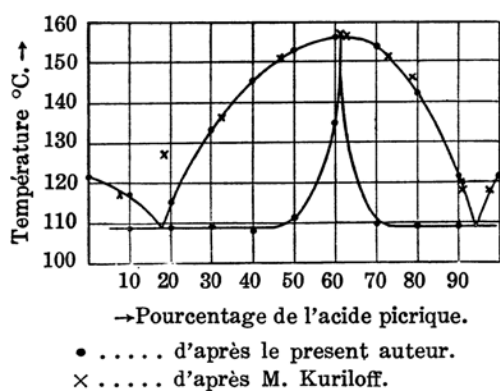


Fig. 1.

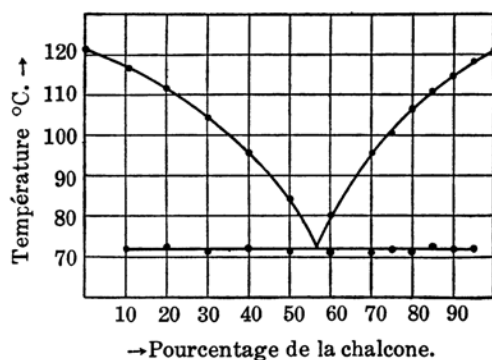


Fig. 2.

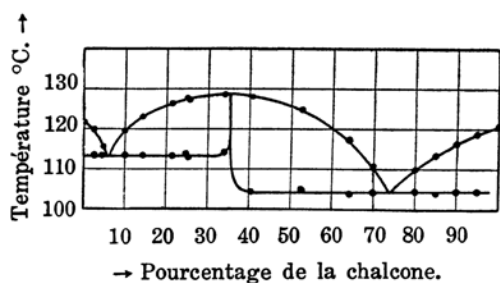


Fig. 3.

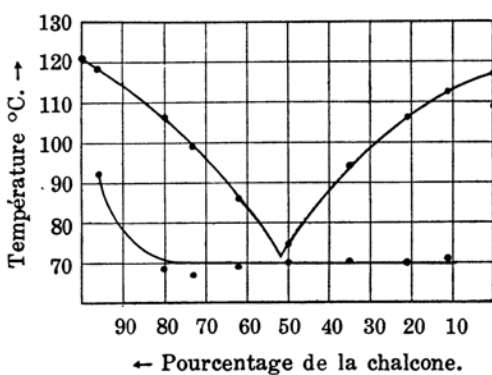


Fig. 4.

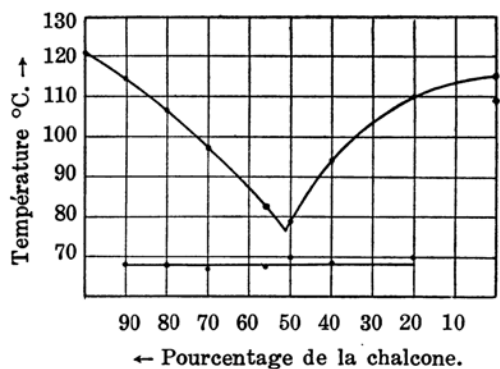


Fig. 5.

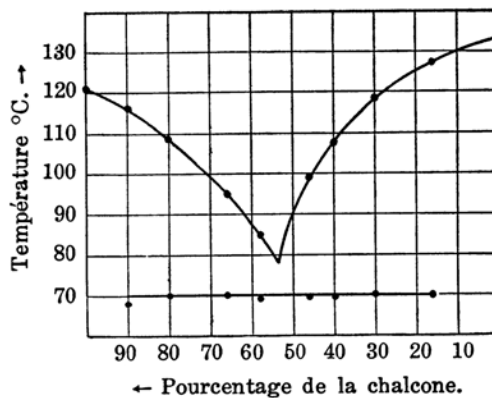


Fig. 6.

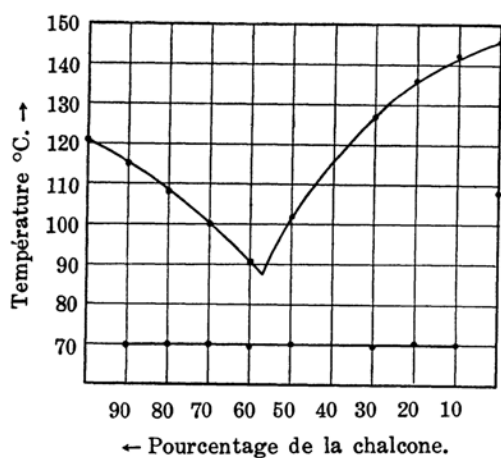


Fig. 7.

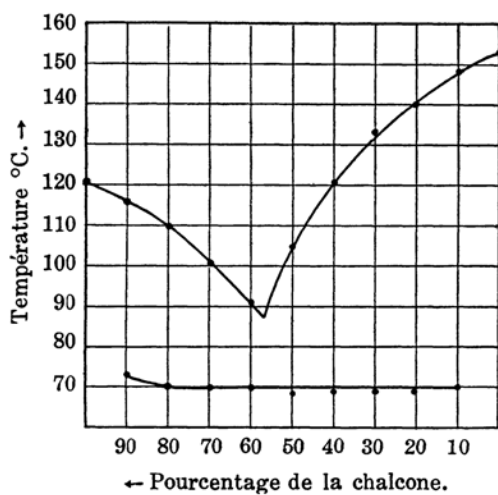


Fig. 8.

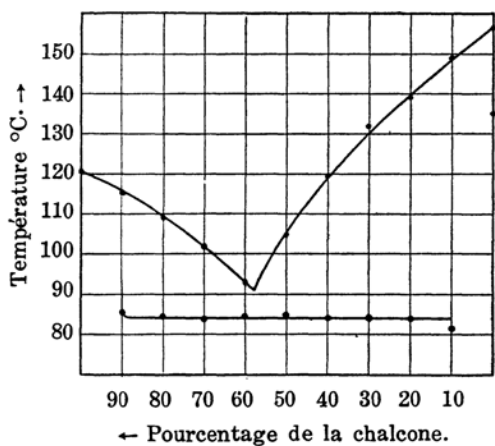


Fig. 9.

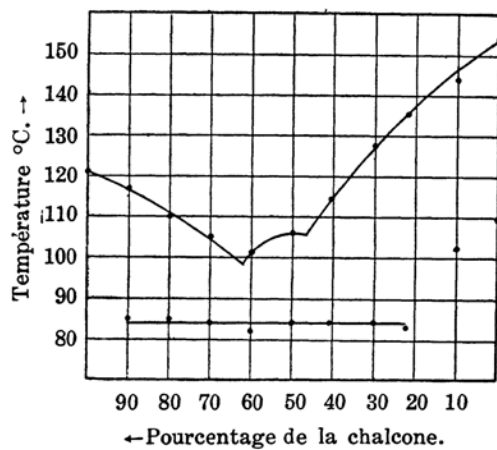


Fig. 10.

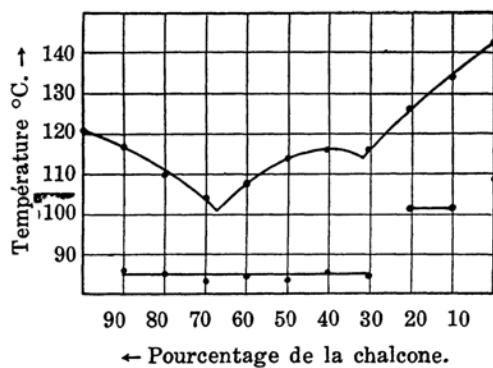


Fig. 11.

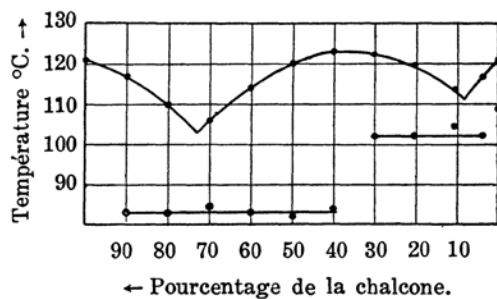


Fig. 12.

Par interpolation dans les 12 diagrammes, on peut trouver le pourcentage correspondant à chaque point de congel. On peut ainsi faire des isothermes de cinq en cinq degrés et obtenir un diagramme d'équilibre hétérogène du système ternaire. (Fig. 21.)

Toutefois, pour les réaliser complètement, il a fallu préciser leur valeur dans le domaine voisin de 100% d'acide picrique. On a fait quelques mesures additionnelles qui sont indiquées ci-dessous. (Voyez les tables 13-19 et les figures 13-19). Dans la figure 20, on donne les lignes, le long desquelles toutes les observations mentionnées ont été rapportées. La figure 21 est le diagramme complète d'équilibre hétérogène des phases solides et liquides du système ternaire. Il montre clairement d'une part qu'il n'y a pas de formation de composé moléculaire, et d'autre part que ce système ternaire présente trois points eutectiques.

Table 13. (Voyez la Fig. 13.)

constituants du système				températures	
acide picrique 90% + méthylènedioxy- chalcone 10%		acide picrique 90% + β -naphthol 10%		points de dégel	points de congel
%	g.	%	g.	°C.	°C.
0.0	—	100.0	—	—	121.0
20.0	0.0030	80.0	0.0120	102.5	113.0
30.0	0.0030	70.0	0.0070	102.0	111.0
40.0	0.0060	60.0	0.0090	103.0	110.5
50.0	0.0050	50.0	0.0050	103.0	112.0
60.0	0.0090	40.0	0.0060	102.5	112.0
70.0	0.0070	30.0	0.0030	102.5	113.0
79.0	0.0120	21.0	0.0032	102.5	113.0
100.0	—	0.0	—	113.5	119.8

Table 14. (Voyez la Fig. 14.)

Le mélange de méthylènedioxychalcone 20% et β -naphthol 80% A.

Le mélange de méthylènedioxychalcone 20% et acide picrique 80% B.

A	B	A : B	températures	
			points de dégel	points de congel
g. sans le B	g. —	—	°C.	°C.
0.0140	0.0020	7 : 1	72.0	111.5
0.0120	0.0040	6 : 2	68.0	105.0
0.0100	0.0060	5 : 3	70.0	117.0
0.0080	0.0080	4 : 4	68.0	130.0
0.0060	0.0100	3 : 5	69.0	139.0
0.0040	0.0120	2 : 6	89.0	139.5
0.0020	0.0140	1 : 7	102.5	130.0
—	sans l'A	—	104.0	117.0
			113.5	125.7

Table 15. (Voyez la Fig. 15.)

Le mélange de méthylènedioxychalcone 40% et β -naphthol 60% A.

Le mélange de méthylènedioxychalcone 40% et acide picrique 60% B.

A	B	A : B	températures	
			points de dégel	point de cngel
g. sans le B	g. —		°C.	°C.
0.0110	0.0010	5.5 : 0.5	72.0	95.5
0.0100	0.0020	5 : 1	69.5	90.0
0.0100	0.0050	4 : 2	70.0	91.0
0.0080	0.0080	3 : 3	70.0	109.0
0.0040	0.0080	2 : 4	69.0	120.5
0.0020	0.0100	1 : 5	88.2	117.0
0.0010	0.0110	0.5 : 5.5	87.0	120.5
—	sans l'A		87.0	124.5
			104.5	128.3

Table 16. (Voyez la Fig. 16.)

Le mélange d'acide picrique 70% et β -naphthol 30% A.

Le mélange d'acide picrique 70% et méthylènedioxychalcone 30% B.

A	B	A : B	températures	
			points de dégel	points de cngel
g. sans le B	g. —		°C.	°C.
0.0500	0.0100	5 : 1	109.5	154.0
0.0500	0.0250	4 : 2	102.3	147.0
0.0600	0.0600	3 : 3	103.0	136.5
0.0300	0.0600	2 : 4	102.2	126.0
0.0100	0.0500	1 : 5	103.0	116.2
—	sans l'A		103.5	124.0
			113.7	129.0

Dans les trois tables 17—19, on met

le mélange d'acide picrique 70% + β -naphthol 30% X.

le mélange d'acide picrique 70% + méthylènedioxychalcone 30% Y.

Table 17. (Voyez la Fig. 17.)

Le mélange de X : Y = 4 : 2 A.

Acide picrique B.

A	B	A : B	températures	
			points de dégel	points de cngel
g. sans le B	g. —		°C.	°C.
0.0100	0.0020	5 : 1	103.0	136.5
0.0080	0.0040	4 : 2	103.0	133.0
0.0060	0.0060	3 : 3	103.3	127.0
0.0040	0.0080	2 : 4	103.5	118.2
0.0020	0.0100	1 : 5	103.5	111.0
—	sans l'A		103.2	117.5
				122.0

Table 18. (Voyez la Fig. 18.)

Le mélange de $X:Y=3:3$ A.

Acide picrique..... B.

A	B	A : B	températures	
			points de dégel	points de congel
g. sans le B	g. —		°C.	°C.
0.0100	0.0020	5 : 1	102.2	126.0
0.0080	0.0040	4 : 2	103.0	123.0
0.0060	0.0060	3 : 3	103.0	116.0
0.0040	0.0080	2 : 4	103.0	108.5
0.0020	0.0100	1 : 5	103.0	111.5
—	sans l'A		102.5	117.0
				122.0

Table 19. (Voyez la Fig. 19.)

Le mélange de $X:Y=2:4$ A.

Acide picrique..... B.

A	B	A : B	températures	
			points de dégel	points de congel
g. sans le B	g. —		°C.	°C.
0.0100	0.0020	5 : 1	103.0	116.2
0.0100	0.0050	4 : 2	103.0	116.0
0.0060	0.0060	3 : 3	103.2	115.5
0.0040	0.0080	2 : 4	103.2	113.0
0.0020	0.0100	1 : 5	103.0	113.0
—	sans l'A		103.0	117.5
				122.0

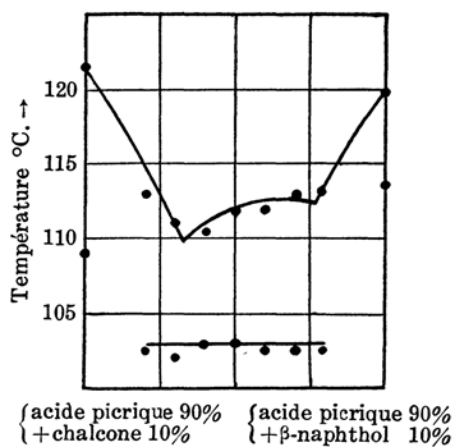


Fig. 13.

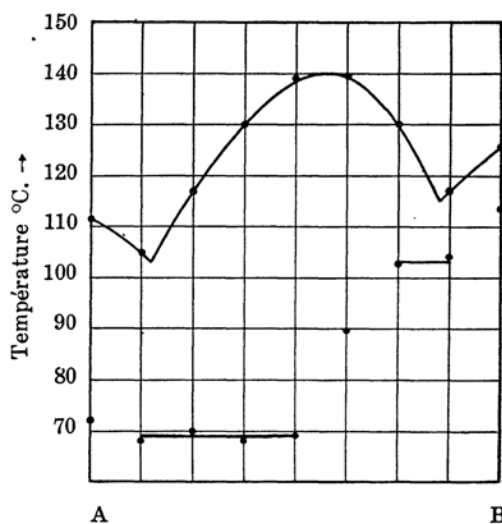


Fig. 14.

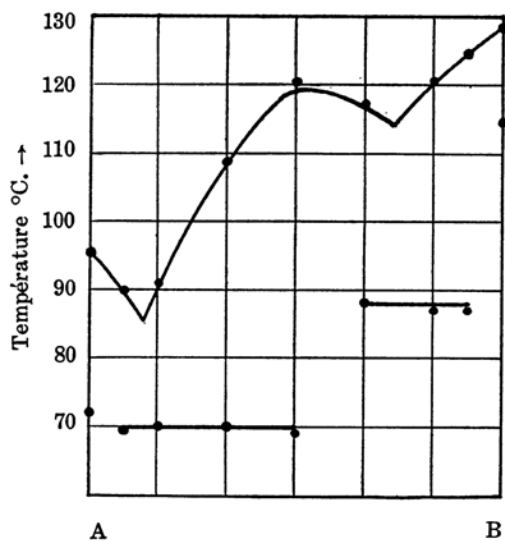


Fig. 15.

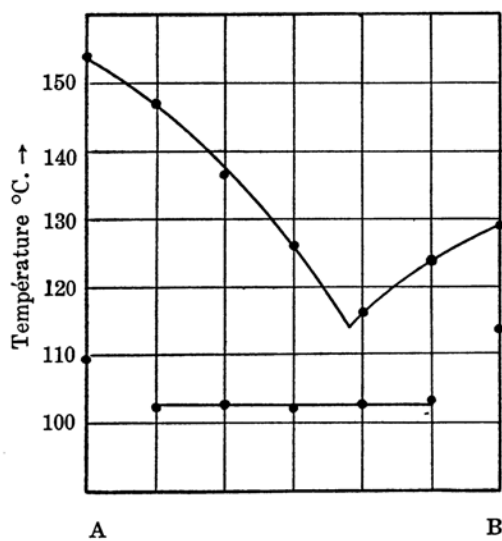


Fig. 16.

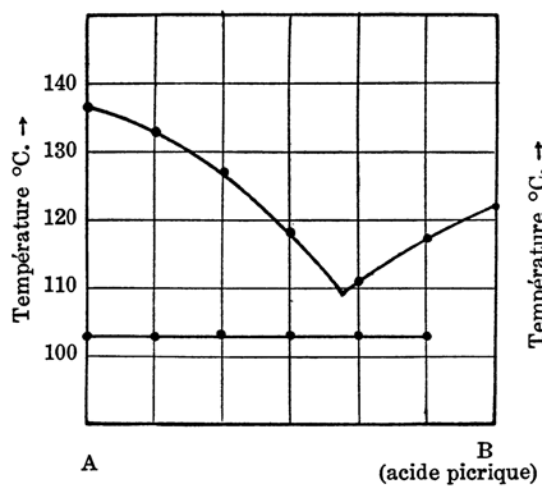


Fig. 17.

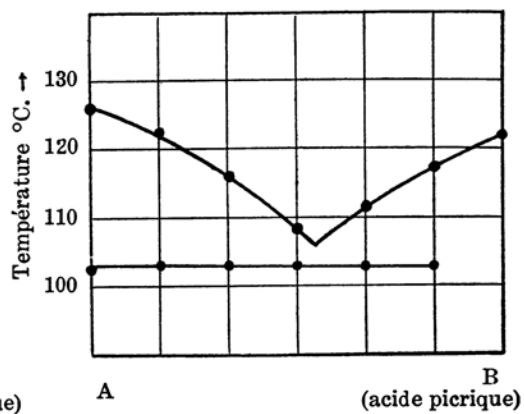
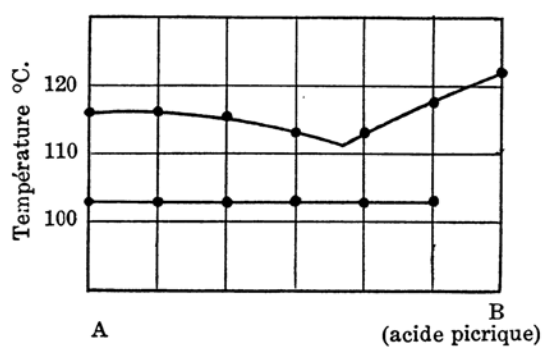
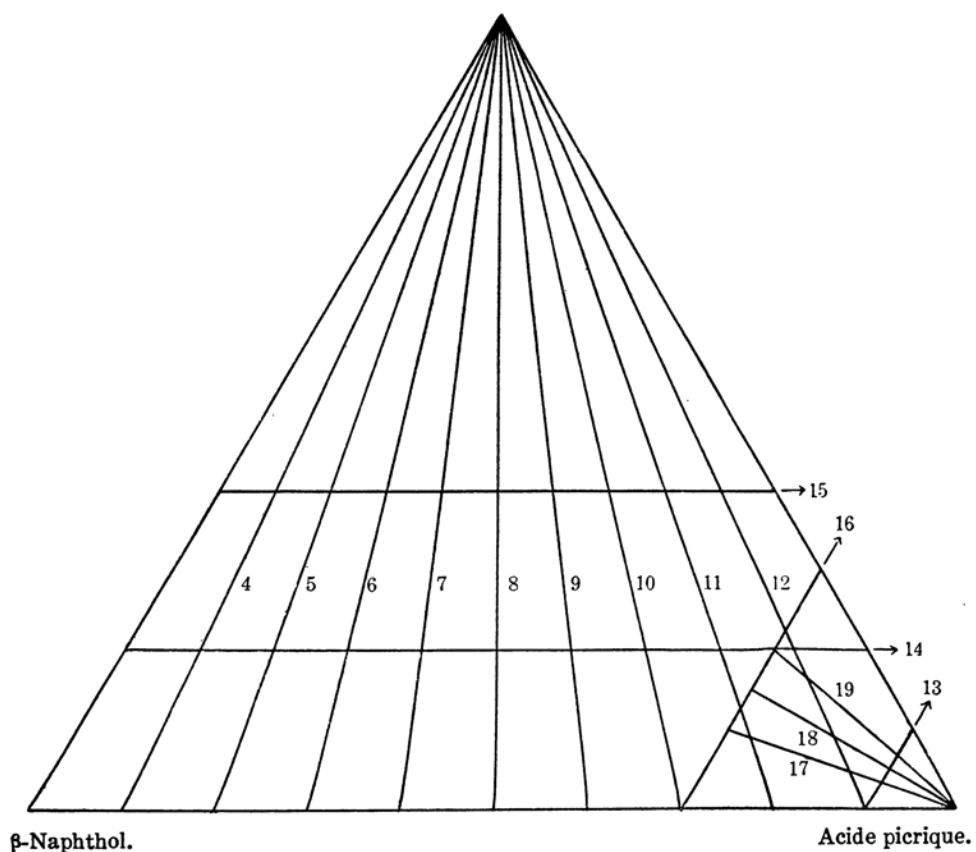


Fig. 18.



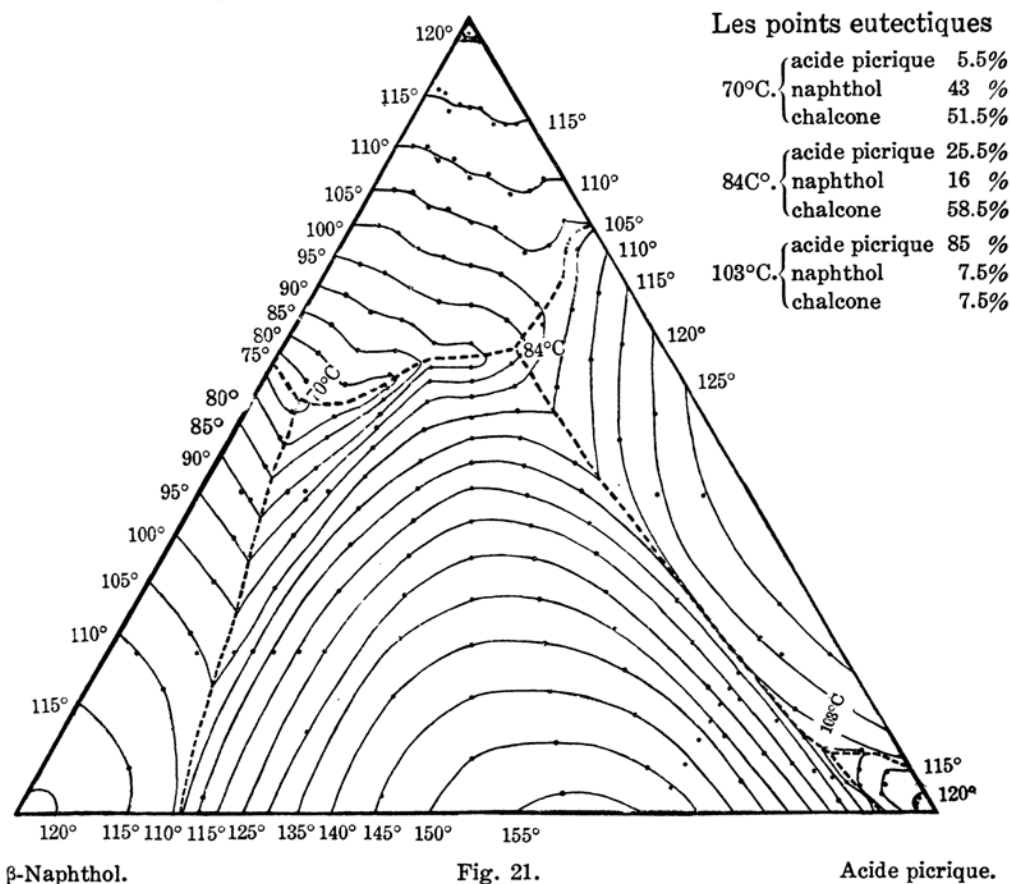
Méthylènedioxychalcone.



Les chiffres sont identiques aux nombres des figures 4—19.

Fig. 20.

Méthylènedioxychalcone.



En terminant l'auteur tient à remercier a M. K. Yokoyama, aide privé, qui l'a assisté dans ses expériences et à M. le prof. Y. Shibata pour les conseils qu'il lui a prodigués.

Le Dr. Motte de la Maison franco-japonaise de Tokio, a eu la bonté de revoir ce mémoire au point de vue linguistique : nous l'en remercions sincèrement ici.

*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences,
Université Impériale de Tokio.*