

3,700; 3,646 mg Subst. gaben 9,954; 9,838 mg CO₂ und 3,072; 2,984 mg H₂O

C₂₃H₃₄O₄ Ber. C 73,76 H 9,15%
Gef. „ 73,42; 73,64 „ 9,29; 9,16%

$[\alpha]_D^{15} = +51,5^{\circ}$ ($c = 1,365$ in Chloroform)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

115. Influence de la température sur la chaleur de formation des mélanges. Système tétrachlorure de carbone—benzène

par Ch. G. Boissonnas et Max Cruehaud.

(13 V 44)

I. Introduction.

Bien que le système tétrachlorure de carbone—benzène ait fait l'objet de nombreuses mesures, on ne possède que des renseignements incomplets sur la manière dont sa chaleur de formation varie avec la température, ou, ce qui revient au même, sur sa capacité calorifique. D'une manière générale, les mélanges de non-électrolytes sur lesquels on a, de ce point de vue, des données précises, sont très peu nombreux. Cette lacune a pour conséquence que certaines solutions sont considérées à tort comme «approximativement régulières» alors qu'il ne s'agit parfois que d'une coïncidence limitée à un intervalle de température très restreint, et sans signification théorique immédiate. Pour les besoins de l'exposé, nous discuterons d'abord succinctement la définition des solutions idéales et régulières.

On peut définir l'énergie libre de formation d'une mole de solution binaire à partir des composants purs, par l'expression

$$(1) \quad \Delta F = N_1 R T \ln a_1 + N_2 R T \ln a_2$$

où N_1 et N_2 sont les fractions moléculaires, a_1 et a_2 les activités des deux composants. Le coefficient de température de l'énergie libre de formation est donné par l'une ou l'autre des expressions¹⁾

$$(2) \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_P = -\Delta S, \quad \left(\frac{\partial (\Delta F/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial (\Delta F/T)}{\partial (1/T)} \right)_P = \Delta H,$$

où ΔH est la chaleur de formation d'une mole de solution. Introduisant l'équation de définition

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S,$$

l'entropie de formation ΔS peut s'écrire

$$(3) \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} - (N_1 R \ln a_1 + N_2 R \ln a_2)$$

¹⁾ Voir Lewis et Randall «Thermodynamics», p. 173.

Enfin, la capacité calorifique moléculaire de formation ΔC_p (différence entre la capacité calorifique d'une mole de solution et celle des composants purs) est donnée par

$$(4) \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_p.$$

La solution idéale est une solution telle que l'activité de chacun des composants soit égale à sa fraction moléculaire, c'est-à-dire pour laquelle

$$a_i/N_i = 1$$

Les équations 1, 2 et 3 deviennent, dans ce cas particulier:

$$(5) \quad \Delta F_{id.} = N_1 RT \ln N_1 + N_2 RT \ln N_2$$

$$(6) \quad \left(\frac{\partial (\Delta F/T)}{\partial (1/T)} \right)_{id.} = \Delta H_{id.} = 0$$

$$(7) \quad \Delta S_{id.} = -(N_1 R \ln N_1 + N_2 R \ln N_2)$$

On peut donc dire qu'une solution se rapproche de la solution idéale lorsque l'activité de chaque composant est voisine de sa fraction moléculaire

$$(a_i/N_i \approx 1)$$

et la chaleur de formation très petite

$$(\Delta H \approx 0)^1.$$

Afin d'étendre les possibilités de classification des solutions, *Hildebrand*²⁾ a défini la «solution régulière». C'est une solution telle que l'entropie de formation soit «idéale», mais la chaleur de formation différente de zéro. Pour un mélange binaire, l'entropie «régulière» de formation est donnée par l'équation 7, comme pour la solution idéale, et la chaleur «régulière» de formation devient

$$(8) \quad \Delta H_{reg.} = \Delta F_{reg.} + T \Delta S_{id.} = N_1 RT \ln \frac{a_1}{N_1} + N_2 RT \ln \frac{a_2}{N_2}$$

Dérivant cette dernière expression par rapport à la température, on a

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{reg.}}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \Delta F_{reg.}}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \Delta S_{id.}}{\partial T} \right)_P + \Delta S_{id.}$$

Le deuxième terme du membre de droite est nul (équation 7); le premier terme du membre de droite est égal à $-\Delta S_{id.}$ (équation 2). Donc

$$(9) \quad \left(\frac{\partial \Delta H_{reg.}}{\partial T} \right)_P = 0$$

ou, ce qui revient au même (équation 4)

$$(10) \quad \Delta C_{p,reg.} = 0$$

¹⁾ Nous laisserons de côté la condition $\Delta V_{id.} = 0$, qui est négligeable si on considère un système soumis à la pression ordinaire.

²⁾ *J. S. Hildebrand*, *Am. Soc.* **51**, 66 (1929).

Par conséquent, deux conditions sont nécessaires pour qu'une solution soit considérée comme «régulière». La première est que la solution vérifie l'équation 8, la seconde que sa chaleur de formation soit indépendante de la température (ou, ce qui est équivalent, que sa capacité calorifique de formation soit nulle). Il semble toutefois que l'on ait l'habitude de considérer comme régulière une solution satisfaisant à l'équation 8, tout en supposant implicitement que la chaleur de formation soit à peu près indépendante de la température. Or cette supposition n'est pas nécessairement vérifiée.

En principe, trois méthodes permettent de déterminer le coefficient de température de la chaleur de formation des mélanges de non-électrolytes:

1. On mesure directement, par calorimétrie, la chaleur de formation à plusieurs températures.

2. On mesure, à plusieurs températures, la pression partielle de chacun des composants, et en déduit l'activité

$$a_1 \approx \frac{p_1}{p_1^0}, a_2 = \frac{p_2}{p_2^0}$$

où p_1^0 et p_2^0 sont les pressions de vapeur des composants purs. Introduisant ces activités dans l'équation 1, on obtient l'énergie libre de formation. On calcule ensuite la chaleur de formation à la température moyenne (équation 2), puis le coefficient de température de cette chaleur. Cette méthode est rarement applicable car il est très difficile de mesurer l'activité avec une précision suffisante.

3. On mesure la chaleur spécifique du mélange en fonction de la composition et en déduit ΔC_p , différence entre la capacité calorifique d'une mole de solution et la somme des capacités calorifiques des composants (voir équation 4).

2. Bibliographie.

La chaleur de formation du système tétrachlorure de carbone-benzène a été mesurée, par voie calorimétrique, par *Baud*¹⁾ à la température ordinaire, par *Hirobe*²⁾ à 25°, par *Schmidt*³⁾ à 18° et par *Vold*⁴⁾ à 25°. D'autre part, elle a été évaluée par *Scatchard*, *Wood* et *Mochel*⁵⁾ au moyen du coefficient de température des pressions de vapeur entre 40° et 70° C (voir la deuxième méthode décrite plus haut).

Les valeurs obtenues par ces divers auteurs sont reportées sur la figure 1, où la composition est exprimée en fraction en poids (w gr. de tétrachlorure de carbone par gr. de solution), et la chaleur de formation en petites calories par gr. de solution. Les diverses courbes présentent entre elles des écarts de l'ordre de 20 %; leur comparaison ne permet pas d'obtenir la valeur, ni même le signe, du coefficient de température.

¹⁾ *E. Baud*, Bl. [4] **17**, 329 (1915).

²⁾ *H. Hirobe*, J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokio I, **1**, 155 (1925).

³⁾ *G. C. Schmidt*, Z. physikal. Ch. **121**, 221 (1926).

⁴⁾ *R. D. Vold*, Am. Soc. **59**, 1515 (1937).

⁵⁾ *G. Scatchard*, *S. E. Wood* et *J. M. Mochel*, Am. Soc. **62**, 712 (1940).

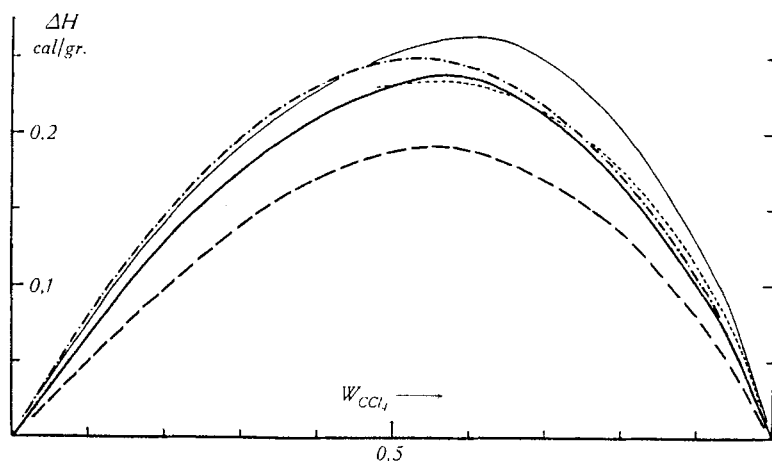


Fig. 1.

- | | | |
|---------|-----------|----------|
| — | Baud | 20° |
| - - - | Hirobe | 25° |
| - · - · | Schmidt | 18° |
| - - - - | Vold | 25° |
| — | Scatchard | (70—40°) |

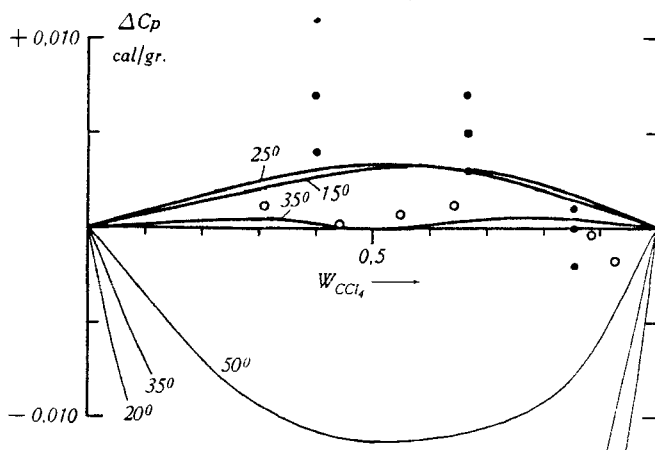


Fig. 2.

- | | |
|---|---------------------------------|
| — | nos mesures |
| — | Schulze |
| • | Williams et Daniels (20° à 60°) |
| ○ | Vold (25°) |

Capacité calorifique de formation, en calories par gr. de solution.

Enfin les mesures de la capacité calorifique de la solution, effectuées par Schulze¹⁾, Williams et Daniels²⁾, et par Vold³⁾, reportées sur la figure 2, présentent entre elles de très grandes divergences;

¹⁾ Alfred Schulze, Verh. dtsch. phys. Ges. **14**, 189 (1912).

²⁾ J. W. Williams et F. Daniels, Am. Soc. **47**, 1490 (1925).

³⁾ Vold, loc. cit. (p. 996).

elles ne permettent pas non plus d'évaluer le coefficient de température cherché.

3. Méthode de mesure.

Nous avons déterminé la chaleur de formation à plusieurs températures, au moyen d'un calorimètre. Au lieu de mesurer directement l'évolution de chaleur accompagnant la formation du mélange, nous avons préféré mesurer la chaleur de dilution du mélange dans l'un ou l'autre des composants, et déduire des résultats la chaleur de formation:

La chaleur de formation de 1 gr. d'une solution contenant w_C gr. du composant C et w_B gr. du composant B, est égale à la chaleur de dilution de w_C gr. de C pur, dans B, moins la chaleur de dilution de 1 gr. de solution, dans B (ou à la chaleur de dilution de w_B gr. de B pur, dans C, moins la chaleur de dilution de 1 gr. de solution, dans C).

Les valeurs de la chaleur de formation, obtenues ainsi par différence, présentent de plus grandes fluctuations accidentelles que celles qui résultent de la mesure directe; les points qui définissent la courbe chaleur de formation-composition sont plus dispersés. Toutefois la méthode indirecte présente le grand avantage de comporter moins de causes d'erreurs systématiques. Elle évite, en particulier, la correction provenant de l'introduction dans le calorimètre de quantités variables des deux composants, ainsi que la correction due à la chaleur dégagée par la condensation, lors du mélange, d'une partie des vapeurs. En outre, le dispositif expérimental est plus simple et peut être utilisé avec de plus petites quantités de substances.

4. Dispositif expérimental.

Le calorimètre dérive d'un modèle que nous avons décrit précédemment¹⁾, et auquel nous avons apporté quelques modifications.

Les récipients cylindriques, faits d'une feuille d'argent de 0,2 mm. d'épaisseur, ont une contenance de 17 cm³, et reçoivent 13 cm³ de dissolvant. Le corps de chauffe est un fil de constantan de 0,2 mm. de diamètre et d'une résistance de 1,74 ohms, participant au mouvement de va-et-vient d'un agitateur formé d'une tige d'acier inoxydable portant deux disques circulaires échancrés, en feuille de mica; il est relié à la source de courant, d'une part par un fil souple hélicoïdal, d'autre part par la tige de l'agitateur. Une ampoule de verre mince, fixée à l'extrémité inférieure de l'agitateur, reçoit environ 1 cm³ du mélange à diluer; elle est fermée, après remplissage, par un bouchon d'alliage de Wood. En déplaçant une cale, on peut augmenter momentanément l'amplitude du mouvement de l'agitateur et amener l'ampoule à se briser contre le fonds du récipient, qui porte à cet effet une protubérance conique. La différence de température entre le

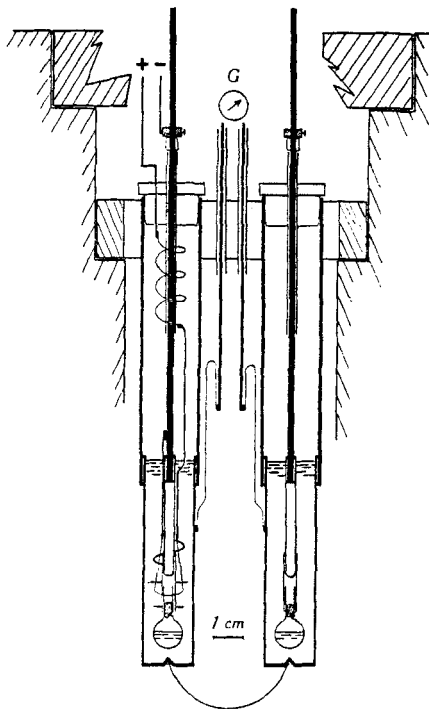


Fig. 3.

¹⁾ Ch. G. Boissonnas, *Helv.* **20**, 768 (1937).

réceptient où s'effectue la dilution et le réceptient témoin est mesurée par un couple thermoélectrique fait d'un fil de constantan dont les deux extrémités sont soudées à la base de chacun des deux réceptients; les réceptients eux-mêmes sont reliés au galvanomètre Zc de *Kipp & Zonen*. Tout le calorimètre est placé dans une boîte cylindrique d'aluminium de 3 cm. d'épaisseur immergée dans un thermostat à eau. Chaque dilution est encadrée par plusieurs mesures d'étalonnage, au cours desquelles on fait varier la durée de l'échauffement (de 15 à 45 secondes) ainsi que l'intensité du courant; de cette manière, il est inutile d'évaluer la capacité calorifique de l'instrument. La dilution choisie peut être considérée comme « infinie » dans la limite de la précision des mesures.

Substances:

Benzène *Merck* « puriss. » séché sur du sodium et soumis à deux distillations fractionnées.

Tétrachlorure de carbone, chloré en présence de lumière, traité par une solution de soude caustique, lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium puis soumis à la distillation fractionnée.

5. Résultats.

Les résultats des mesures sont contenus dans la table 1. Les deux premières colonnes donnent, en gr., la composition du liquide contenu dans l'ampoule; les deux colonnes suivantes le nombre de gr. de liquide se trouvant dans le réceptient calorimétrique; la cinquième colonne, le nombre de petites calories absorbées lors du bris de l'ampoule; la sixième, la fraction en poids w_c du tétrachlorure de carbone contenu dans le mélange soumis à la dilution (le tétrachlorure de carbone pur correspondant à $w_c = 1$); la septième, la quantité de chaleur absorbée lors de la dilution de 1 gr. de mélange; la huitième, $\Delta H_{(gr.)}$, chaleur de formation de 1 gr. de mélange à partir des composants purs, calculée par la méthode décrite plus haut (§ 3).

Les mesures des chaleurs de dilution des liquides purs, répétées plusieurs fois, sont suivies de la valeur moyenne. Afin de contrôler l'influence de l'humidité sur la chaleur de formation, quatre mesures ont été faites avec des échantillons de benzène et de tétrachlorure de carbone saturés d'eau; elles sont marquées d'un astérisque; les résultats s'accordent avec ceux des échantillons secs dans les limites des erreurs d'expérience.

La chaleur de dilution de 1 gr. de mélange (colonne 7) est portée, en fonction de la composition w_c , sur la figure 4. Le tracé des courbes réunissant les points expérimentaux est facilité par le fait que les pentes aux extrémités sont égales d'une part à zéro, d'autre part à la somme des chaleurs de dilution des composants purs. A 20°, par exemple, les tangentes aux extrémités de la courbe correspondant à la dilution dans le benzène sont 0 et $1,25 + 0,69 = 1,94$.

La figure 5 montre $\Delta H_{(gr.)}$ en calories par gr. de solution, en fonction de la composition w_c . Le tracé des courbes présente une sécurité plus grande que la dispersion des points expérimentaux ne le laisserait supposer. En effet, il est assuré par deux groupes de

Table I.

ampoule		calorimètre		cal.	w _C	cal./gr.	ΔH _(gr.) cal./gr.
CCl ₄	C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₆ H ₆				
10°							
—	0,256	21,0	—	0,277	0	1,082	—
—	0,309	21,0	—	0,336	0	1,086	—
—	0,332	21,0	—	0,363	0	1,093	—
—	0,248	21,0	—	0,268	0	1,078	—
—	0,262	21,0	—	0,280	0	1,069	—
					0	moy: 1,08	
0,078	0,349	21,0	—	0,330	0,183	0,773	0,110
0,075	0,314	21,0	—	0,303	0,192	0,778	0,095
0,060	0,229	21,0	—	0,205	0,207	0,710	0,146
0,134	0,295	21,0	—	0,257	0,315	0,601	0,140
0,152	0,330	21,0	—	0,277	0,316	0,595	0,144
0,185	0,371	21,0	—	0,313	0,333	0,563	0,157
0,249	0,376	21,0	—	0,293	0,398	0,469	0,181
0,245	0,364	21,0	—	0,287	0,402	0,471	0,175
0,301	0,303	21,0	—	0,217	0,498	0,359	0,183
0,316	0,291	21,0	—	0,203	0,520	0,334	0,185
0,369	0,310	21,0	—	0,212	0,543	0,313	0,181
0,398	0,283	21,0	—	0,158	0,585	0,232	0,217
0,307	0,205	21,0	—	0,129	0,599	0,252	0,181
0,406	0,269	21,0	—	0,175	0,601	0,259	0,172
0,659	0,250	—	11,6	0,250	0,725	0,275	0,175
0,739	0,161	—	11,6	0,335	0,820	0,372	0,136
0,576	—	—	11,6	0,360	1,0	0,625	—
0,565	—	—	11,6	0,348	1,0	0,616	—
0,523	—	—	11,6	0,325	1,0	0,622	—
0,514	—	—	11,6	0,322	1,0	0,627	—
0,491	—	—	11,6	0,304	1,0	0,619	—
					1,0	moy: 0,62	
20°							
—	0,269	20,7	—	0,338	0	1,255	—
—	0,293	20,7	—	0,366	0	1,250	—
—	0,289	20,7	—	0,363	0	1,255	—
					0	moy: 1,25	
0,107	0,505	20,7	—	0,549	0,175	0,896	0,125
0,167	0,392	20,7	—	0,399	0,299	0,703	0,162
0,220	0,383	20,7	—	0,358	0,365	0,594	0,184
0,338	0,537	—	11,4	0,065	0,386	0,075	0,192
0,231	0,363	20,7	—	0,319	0,389	0,537	0,227

Table I (suite).

ampoule		calorimètre		cal.	w _C	cal./gr.	Δ H _(gr.) cal/gr.
CCl ₄	C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₆ H ₆				
20°							
0,202	0,317	20,7	—	0,293	0,389	0,565	0,199
0,207	0,254	20,7	—	0,222	0,449	0,481	0,206
0,312	0,291	20,7	—	0,224	0,517	0,371	0,229
0,335	0,302	20,7	—	0,233	0,527	0,366	0,225
0,355	0,286	—	11,4	0,117	0,554	0,182	0,200
0,450	0,294	20,7	—	0,205	0,605	0,272	0,222
0,586	0,146	—	11,4	0,283	0,801	0,387	0,166
0,552	—	—	11,4	0,383	1,0	0,693	—
0,505	—	—	11,4	0,352	1,0	0,697	—
0,527	—	—	11,4	0,363	1,0	0,690	—
0,532	—	—	11,4	0,367	1,0	0,690	—
0,537	—	—	11,4	0,373	1,0	0,695	—
0,550*	—	—	11,4*	0,384	1,0	0,698	—
0,540*	—	—	11,4*	0,371	1,0	0,687	—
					1,0	moy: 0,69	
30°							
—	0,249	20,5	—	0,346	0	1,388	—
—	0,249	20,5	—	0,345	0	1,382	—
—	0,264	20,5	—	0,373	0	1,410	—
—	0,272	20,5	—	0,386	0	1,415	—
—	0,269	20,5	—	0,375	0	1,393	—
—	0,288	20,5	—	0,402	0	1,395	—
—	0,310*	20,5*	—	0,435	0	1,403	—
—	0,246*	20,5	—	0,350	0	1,422	—
					0	moy: 1,40	
0,052	0,270	20,5	—	0,338	0,160	1,049	0,127
0,079	0,369	20,5	—	0,455	0,177	1,015	0,137
0,082	0,275	20,5	—	0,319	0,231	0,892	0,185
0,162	0,358	20,5	—	0,407	0,311	0,783	0,182
0,146	0,283	20,5	—	0,292	0,340	0,681	0,243
0,177	0,286	20,5	—	0,297	0,383	0,641	0,223
0,256	0,369	20,5	—	0,370	0,409	0,592	0,223
0,231	0,301	20,5	—	0,302	0,435	0,567	0,224
0,310	0,314	20,5	—	0,278	0,497	0,445	0,259
0,319	0,304	20,5	—	0,278	0,512	0,446	0,237
0,318	0,298	20,5	—	0,260	0,517	0,422	0,254
0,393	0,367	—	11,3	0,110	0,517	0,145	0,248
0,322	0,300	20,5	—	0,262	0,518	0,421	0,254

*) substances saturées d'eau.

Table I (suite).

ampoule		calorimètre		cal.	w _C	cal./gr.	$\Delta H_{(gr.)}$ cal./gr.
CCl ₄	C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₆ H ₆				
30°							
0,398	0,314	20,5	—	0,260	0,559	0,365	0,252
0,608	0,236	—	11,3	0,268	0,721	0,317	0,231
0,565	0,124	—	11,3	0,304	0,820	0,442	0,181
0,461	—	—	11,3	0,345	1,0	0,748	—
0,508	—	—	11,3	0,388	1,0	0,764	—
0,539	—	—	11,3	0,409	1,0	0,759	—
0,573	—	—	11,3	0,439	1,0	0,766	—
					1,0	moy: 0,76	
40°							
—	0,280	20,2	—	0,417	0	1,489	—
—	0,286	20,2	—	0,429	0	1,500	—
—	0,250	20,2	—	0,386	0	1,542	—
—	0,265	20,2	—	0,405	0	1,526	—
—	0,277	20,2	—	0,418	0	1,508	—
—	0,262	20,2	—	0,405	0	1,545	—
—	0,298	20,2	—	0,449	0	1,505	—
—	0,267	20,2	—	0,411	0	1,535	—
					0	moy: 1,52	
0,083	0,360	20,2	—	0,495	0,187	1,118	0,117
0,086	0,351	20,2	—	0,491	0,197	1,123	0,098
0,149	0,360	20,2	—	0,433	0,293	0,851	0,223
0,236	0,355	20,2	—	0,400	0,399	0,677	0,236
0,251	0,277	20,2	—	0,303	0,475	0,574	0,224
0,247	0,259	20,2	—	0,277	0,488	0,547	0,231
0,327	0,317	20,2	—	0,328	0,508	0,510	0,238
0,316	0,306	20,2	—	0,307	0,508	0,493	0,255
0,319	0,302	20,2	—	0,300	0,514	0,483	0,256
0,325	0,305	20,2	—	0,307	0,516	0,488	0,245
0,385	0,260	20,2	—	0,249	0,597	0,366	0,247
0,671	0,294	—	11,1	0,332	0,695	0,344	0,247
0,686	0,283	—	11,1	0,321	0,708	0,331	0,271
0,710	0,164	—	11,1	0,434	0,813	0,497	0,194
0,699	0,131	—	11,1	0,487	0,842	0,587	0,128
0,430	—	—	11,1	0,367	1,0	0,853	—
0,526	—	—	11,1	0,463	1,0	0,880	—
0,510	—	—	11,1	0,435	1,0	0,853	—
0,526	—	—	11,1	0,442	1,0	0,840	—
					1,0	moy: 0,85	

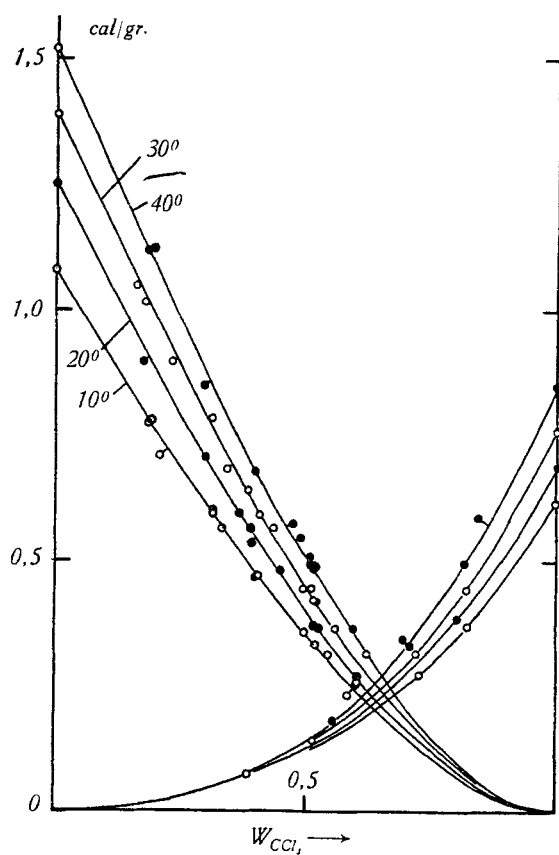


Fig. 4.

Chaleur de dilution de 1 gr. de solution de composition w (gr. CCl_4 par gr. de solution).

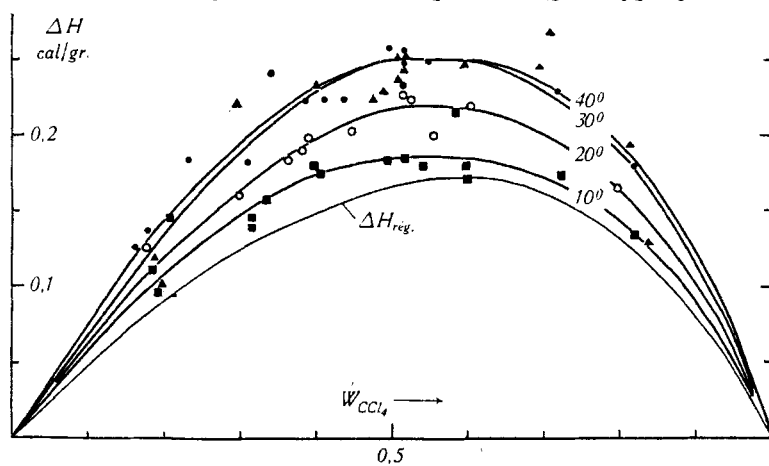


Fig. 5.

Chaleur de formation de 1 gr. de solution de composition w (gr. de CCl_4 par gr. de solution).

■ 10°; ○ 20°; ● 30°; ▲ 40°.

mesures indépendantes, correspondant d'une part aux dilutions dans le benzène, d'autre part aux dilutions dans le tétrachlorure de carbone; de plus, les tangentes aux extrémités sont données par les chaleurs de dilution des composants purs. En fait l'erreur sur la chaleur de formation correspondant au maximum de chaque courbe est environ $\pm 3\%$ à 10° et $\pm 5\%$ à 40° . La table 2 contient les valeurs, interpolées graphiquement, de la chaleur de formation, en calories par gr. de solution ainsi qu'en calories par mole de solution.

Table 2.
Chaleurs de formation.

W _{CCl₄}	$\Delta H_{(gr.)}$ cal./gr.				N _{CCl₄}	ΔH cal./mole			
	10°	20°	30°	40°		10°	20°	30°	40°
0,1	0,060	0,065	0,070	0,077	0,1	8,3	9,4	10,3	11,4
0,2	0,110	0,120	0,135	0,145	0,2	14,9	16,6	19,0	19,7
0,3	0,148	0,163	0,190	0,197	0,3	18,4	21,2	24,4	24,7
0,4	0,175	0,198	0,228	0,232	0,4	20,2	23,8	27,4	27,4
0,5	0,185	0,218	0,250	0,250	0,5	20,8	24,3	27,8	28,3
0,6	0,185	0,218	0,251	0,252	0,6	20,0	23,2	26,5	27,2
0,7	0,173	0,202	0,231	0,236	0,7	17,8	20,2	23,2	24,3
0,8	0,145	0,165	0,190	0,197	0,8	13,6	15,5	17,8	18,6
0,9	0,090	0,103	0,117	0,123	0,9	8,2	9,1	9,8	10,5

L'absorption de chaleur accompagnant la formation de la solution augmente de 30 % environ entre 10° et 30° , pour devenir à peu près stationnaire entre 30° et 40° . Les valeurs que nous obtenons pour 40° sont voisines des valeurs moyennes évaluées par *Scatchard*, *Wood* et *Mochel*¹⁾ entre 40° et 70° .

D'autre part, les chaleurs de dilution des composants purs augmentent régulièrement, et d'une manière approximativement linéaire, dans tout l'intervalle de température, comme le montre la table 3.

Table 3.

t.	Dilution de C ds. B	Dilution de B ds. C
10°	0,62 cal./gr.	1,08 cal./gr.
20°	0,69	1,25
30°	0,76	1,40
40°	0,85	1,52

Nous avons aussi reporté sur la figure 5 la chaleur «régulière» de formation (équation 8) déduite des mesures de pression de vapeur de *Scatchard* à 40° ; elle est désignée par $\Delta H_{reg.}$. La courbe que l'on peut calculer pour 10° est supérieure à celle-ci de 3 % au maxi-

¹⁾ loc. cit. (p. 996).

mum et n'est pas représentée sur le graphique. On constate que la solution s'écarte de plus en plus de la solution «régulière» (ainsi que de la solution idéale) lorsqu'on élève la température de 10° à 40°.

6. Capacités calorifiques de formation.

Nous avons calculé, au moyen de l'équation 4, la capacité calorifique moyenne de formation ΔC_p d'un gr. de solution entre 10° et 20°, 20° et 30°, 30° et 40°. Les valeurs obtenues sont reportées sur la figure 2. Elles doivent être considérées comme plus précises que celles que l'on peut déduire de la mesure directe des chaleurs spécifiques des solutions. En effet, elles sont calculées à partir d'une différence de chaleur de formation de l'ordre de 15 % (voir figure 5), alors que ΔC_p ne représente dans le cas le plus favorable (voir table 4) que 0,003/0,3 soit le 1 % de C_p .

A l'aide des chaleurs spécifiques des composants purs, on peut ainsi calculer la chaleur spécifique des solutions avec une précision supérieure à celle des mesures de *Vold*¹⁾, les meilleures mesures directes existantes. Ainsi, à titre d'exemple, si nous adoptons avec *Vold*, et d'après les Intern. Crit. Tables, 0,2066 et 0,4104 comme chaleurs spécifiques du tétrachlorure de carbone et du benzène à 25°, nous obtenons, à partir de nos mesures de la chaleur de formation à 20° et 30°, les valeurs de « C_p calculé» contenues dans la table 4.

Table 4.
Chaleurs spécifiques des solutions, à 25°.

w_c	ΔC_p	C_p calculé	C_p Vold
0	0	(0,4104)	(0,4104)
0,308	0,0025	0,3501	0,3487
0,441	0,0032	0,3237	0,3207
0,540	0,0033	0,3036	0,3010
0,645	0,0033	0,2821	0,2800
0,737	0,0028	0,2630	—
0,881	0,0016	0,2324	0,2304
0,923	0,0010	0,2232	0,2203
1,0	0	(0,2066)	(0,2066)

7. RÉSUMÉ.

Nous avons mesuré, par calorimétrie, les chaleurs de dilution des mélanges de benzène et de tétrachlorure de carbone à 10°, 20°, 30° et 40°, et en avons déduit les chaleurs de formation de ces mélanges.

La chaleur absorbée lors du mélange augmente de 30 % environ entre 10° et 30°. Dans ce même intervalle de température la solution

¹⁾ loc. cit. (p. 996).

s'écarte de plus en plus de la solution régulière et de la solution idéale.

Nous avons calculé la capacité calorifique de formation des solutions. Cette méthode donne des résultats plus précis que celle qui utilise les mesures directes des chaleurs spécifiques.

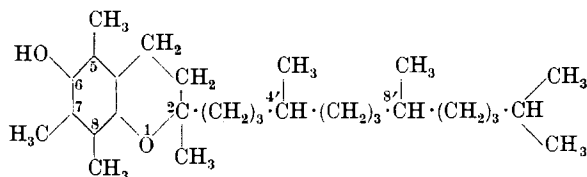
Laboratoire de Chimie-physique de l'Université.
Neuchâtel, avril 1944.

116. Über optisch aktive Tocolé und Abbauprodukte des Phytols und Phytadiens

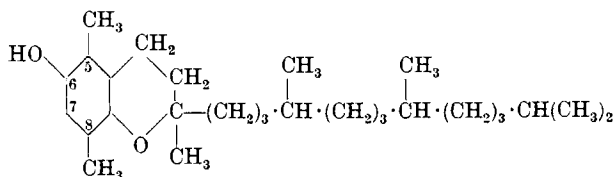
von P. Karrer, A. Kugler und H. Simon.

(13. V. 44.)

Nachdem wir gezeigt haben, dass natürliches Phytol latent optisch aktiv ist¹⁾ und manche Derivate dieser Verbindung, z. B. Phytadien²⁾ und die Abbauprodukte Methyl-[4,8,12-trimethyl-tridecyl]-keton und 4,8,12-Trimethyl-tridecansäure³⁾ messbare optische Drehungen besitzen, ist es offenkundig, dass das synthetische *d,l*- α -Tocopherol, welches wir aus natürlichem Phytol bzw. Phytylbromid darstellten⁴⁾, in der aliphatischen Seitenkette (an den C-Atomen 4' und 8') sterisch einheitlichen Bau hat, dagegen in bezug auf das Ringkohlenstoffatom 2 racemischen Charakter besitzt; es besteht somit aus 2 diastereomeren Formen, deren Trennung bisher nicht sicher geglückt ist. Optische Aktivität konnten wir an dieser Verbindung bisher nicht feststellen; sie ist offenbar zu klein.



α -Tocopherol



5,8-Dimethyl-tocol

¹⁾ P. Karrer, H. Simon, E. Zbinden, Helv. **27**, 313 (1944); P. Karrer, A. Geiger, H. Rentschler, E. Zbinden, A. Kugler, Helv. **26**, 1741 (1943).

²⁾ Helv. **27**, 313 (1944).

³⁾ Helv. **26**, 1741 (1943).

⁴⁾ P. Karrer, H. Fritzsche, B. H. Ringier, H. Salomon, Helv. **21**, 520 (1938).