

40-0014
DEFF L40 0014

OCT 25 1966

Recherches piézométriques. VI.

Températures de fusion et de transformation,

par Louis DEFFET.

Assistant à l'Université libre de Bruxelles.

Extrait du Bulletin de la Société Chimique de Belgique, Tome 49, 1940.

GAND

Maison d'Éditions et d'Impressions

Anc^e AD. HOSTE, S. A.

Rue du Calvaire, 21-23.

FOND ^s NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE		
0861	A 2/8	
15 FEV. 1941		
Fiches	Direction	Secrétariat

Recherches piézométriques. VI. (*)

Températures de fusion et de transformation,

par Louis DEFFET.

Assistant à l'Université libre de Bruxelles.

Au cours de nos recherches précédentes concernant l'influence de la pression sur la température de fusion⁽¹⁾, nous avons eu l'occasion de relever certaines erreurs probables de la littérature : depuis lors nous avons pu contrôler ces valeurs et, de plus, combler quelques lacunes assez importantes dans ce domaine.

Nous donnons les résultats de ces recherches dans le présent mémoire; nous y avons ajouté les résultats obtenus sous la pression atmosphérique au point de vue du polymorphisme, tant énantiotrope que monotrope, de quelques substances organiques.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Les mesures ont été effectuées au moyen de la méthode de l'analyse piézométrique adaptée à l'étude des corps purs et décrite précédemment dans tous ses détails. (Deffet, 1935)⁽²⁾.

Nous présenterons nos résultats sous la forme habituelle, c'est-à-dire que, pour chaque substance étudiée, on trouvera sous forme de tableaux, les grandeurs suivantes :

(*) III. Ce Bull., 1936, 45, 213-250; IV, id., 1938, 47, 461-505; V, ibid., 1939, 48, 597-639.

(1) Recherches piézométriques III et IV.

(2) Les citations bibliographiques se trouvent à la fin du mémoire.

Température (en C°) et pression de fusion correspondante (en kg/cm²).

dt/dp (en C° pour un kg/cm²).

dp/dt (en kg/cm² pour un degré C°).

δ.

Rappelons que δ exprime la variation de la température de fusion par rapport à la pression, en valeur absolue :

$$\delta = 1 + \frac{1000 \cdot dV}{L} = \frac{T_{1000}}{T_1}$$

T₁ et T₁₀₀₀ = températures de fusion exprimées en températures absolues, sous la pression atmosphérique et sous 1.000 kg/cm².

dV = Variation de volume à la fusion.

L = Chaleur latente de fusion.⁽¹⁾

L'ordre suivant a été adopté pour la classification des résultats :

I. Gallium.

II. Substances organiques non polymorphes.⁽²⁾

III. Substances organiques polymorphes.

I. Gallium.

Nous avons utilisé du gallium provenant des « Vereinigten Chemischen Fabriken »; la pureté de ce produit est de 99,875 % d'après les analyses effectuées par le Physikalische-technische Reichsanstalt.

a) *Sous pression atmosphérique.*

La température de fusion a été déterminée au moyen d'une méthode visuelle, au thermostat réglé au 100^me de degré.

T.F. : 29°75 ± 0°05.

La comparaison avec les données de la littérature est donnée dans le Tableau I : notre valeur concorde avec les meilleures valeurs contemporaines.

(1) Pour les détails concernant la grandeur δ, cf. ce Bulletin, 1935, 44, 121-136 et 1936, 45, 240.

(2) ou dont les modifications polymorphes n'ont pas été étudiées par nous.

TABLEAU I.(1)

T. F.	AUTEURS
29°5	Browning et Uhler, 1916 (a).
29°50	Roth, Meyer et Zeumer, 1933.
29°7	Browning et Uhler, 1916 (b).
29°7	French, Saunders et Ingle, 1938.
29°7	Weibke, Meisel et Wiegels, 1936 ; Weibke et Hesse, 1939.
29°75	D.
29°75	Richards et Boyer, 1919 et 1921.
29°755	Craig et Drake, 1934.
29°780	Roeser et Hoffman, 1934.
29°78	Volmer et Schmidt, 1937.
29°8	Einecke, 1938.
29°85	Bridgman, 1921.
30°	Guertler et Pirani, 1919.
30°1	Mott, 1918.
30°15	Lecoq de Boisbaudran, 1876 (a et b), 1877.
30°2	Jaeger, Terpstra et Westenbrink, 1926.

b) *Sous haute pression.*

T.	P.	dt/dp	dp/dt
29°75	1	—0,00194	—516
29°40	181,5	—0,00185	—541
29°10	344	—0,00194	—515
28°50	653	—0,00203	—493
28°05	875		
		M = —0,00194	—516
		δ = 0,993	

(1) Dans ce relevé nous n'avons tenu compte que des valeurs proches de la valeur moyenne.

Autres auteurs :

	1 kg/cm ²	500 kg/cm ²	1.000 kg/cm ²
Bridgman (1921)	29°85	—	27°8
Richards et Boyer (1921)	29°75	28°75	—
D.	29°75	28°80	27°82

L'accord est donc excellent.

II. Substances organiques non polymorphes.

1. Succinonitrile.

T.C. : 57°15. (Timmermans et Mme Hennaut-Roland, 1937).
 Quand nous l'avons utilisé, ce produit préparé par Van de Vloed (1939) cristallisait à 56°9 : nous l'avons utilisé tel quel, n'en possédant pas suffisamment pour lui faire subir une nouvelle purification.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
56°9	1		
		0,0195	51,1
64°0	364		
		0,0197	50,6
67°0	516		
		0,0200	50,0
70°0	666		
		0,0196	51,0
75°0	921		
		M = 0,0197	51,0
		δ = 1,060	

2. Alcool fenchylique.

Substance préparée par Fischer (1940).

T.	P.	dt/dp	dp/dt
41°5	1		
		0,0231	43,3
48°0	282		
		0,0232	43,1
55°0	584		
		0,0235	42,4
60°0	796		
		0,0231	43,2
63°6	940		
		M = 0,0232	43,0
		δ = 1,073	

3. Brombenzène.

Produit du Bureau des Etalons Physico-Chimiques, T.C. : 30°6
(Timmermans et Martin, 1926).

T.	P.	dt/dp	dp/dt
—30°6	1		
		0,0177	56,2
—23°2	416		
		0,0187	53,2
—18°0	693		
		0,0181	55,2
—13°0	914		
		M = 0,0183	54,8
		δ = 1,079	

Autres auteurs :

	1 kg/cm ²	1.000 kg/cm ²
Bridgman (1915)	—31°1	—11°5
D.	—30°6	—11°4

Nos valeurs concordent donc bien avec celles de Bridgman; Rozental (1936) avait signalé une différence entre le dt/dp expérimental et le dt/dp calculé d'après la variation de volume à la fusion déterminée par Bridgman : la différence provient de cette dernière valeur qui est erronée.

4. m-Crésol.

Nous avons déterminé à nouveau les valeurs de la température de fusion du m-crésol jusqu'à 1.000 kg/cm², le produit que nous avons utilisé précédemment (1935) ne présentant pas toutes les garanties de pureté.

Produit du B. E. Ph.-ch. (Timmermans et Mme Hennaut-Roland, 1937).

T.	P.	dt/dp	dp/dt
11°90	1		
		0,0133	75,1
17°50	422		
		0,0131	75,8
24°00	910		
		M = 0,0132	75,4
		δ = 1,046	

Si l'on compare ces valeurs avec celles que nous avons déterminées antérieurement :

	1 kg/cm ²	1.000 kg/cm ²	δ
D. 1935	11°10	24°5	1,047
D. 1940	11°90	25°1	1,046

on voit que les deux courbes sont parallèles entre elles.

5. Alcool benzylique.

Produit du B. E. Ph.-ch. (Timmermans et Mme Hennaut-Roland, 1935).

T.	P.	dt/dp	dp/dt
—15°3	1		
		0,0145	68,8
—10°0	365		
		0,0156	63,4
—5°0	682		
		0,0152	65,6
0°0	1010		
		M = 0,0151	65,9
		$\delta = 1,059$	

6. α -Brom-naphtaline.⁽¹⁾

Produit du B. E. Ph.-ch. (Timmermans et Mme Hennaut-Roland, 1937).

T.	P.	dt/dp	dp/dt
6°10	1		
		0,0263	37,6
16°00	370		
		0,0270	37,0
20°00	518		
		0,0270	37,0
25°00	703		
		0,0275	36,4
30°00	885		
		M = 0,0270	37,0
		$\delta = 1,096$	

(1) Il semble que cette substance présente une seconde forme cristalline à basse température : en effet, au cours des cristallisations dans le vide nous avons observé, à —60°, deux sortes de cristaux dans l'ampoule, les uns opaques, les autres transparents.

7. *Dibenzyle.*

Préparé par Rozental (1936). Purifié par cristallisation fractionnée dans l'alcool. T.F. : 52°00.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
52°00	1		
		0,0294	34,0
55°0	102		
		0,0284	35,2
60°0	278		
		0,0294	34,0
65°0	448		
		0,0284	35,2
70°0	624		
		0,0282	35,4
75°0	801		
		0,0296	33,8
80°0	970		
		M = 0,0289	34,6
		$\delta = 1,087$	

Autres auteurs :

	1 kg/cm ²	500 kg/cm ²	1.000 kg/cm ²
Kultascheff (1915)	51°3	68°4	83°2
D.	52°0	66°4	80°7

Il y a une grande différence entre les résultats de Kultascheff et les nôtres; il est à remarquer que ses valeurs se placent parallèlement aux nôtres à partir de 500 kg/cm², ce qui fait supposer que cet auteur a commis une erreur systématique dans l'échelle des températures et des pressions.

D'après nos valeurs on remarque que cette substance (de même que le brombenzène) se comporte normalement vis-à-vis de l'équation de Clapeyron-Clausius, et que les divergences à cette loi sont uniquement dues à des erreurs expérimentales. (Cf. ce Bulletin, 1935, 44, 128.)

III. Substances organiques polymorphes.

1. Stéarate d'éthyle.

Produit préparé par Van Bellinghen (1938). T.F. : 33°4.

a) Sous pression atmosphérique.

Ce composé possède une modification instable dont la température de congélation est de 30°9. La plupart des auteurs qui ont étudié cette substance sont d'accord sur ce point et les températures de fusion (ou de congélation) qu'ils ont déterminées concordent bien avec les nôtres (Tableau II).

TABLEAU II.

AUTEURS	T. F. I	T. C. II
Phillips et Mumford, 1931 et 1932 . . .	32°9	30°4
Fischer, 1940	33°4	30°8
Smith, 1931	33°4	30°9 (T. F.)
Van Bellinghen, 1938	33°4	30°9
Phillips et Mumford, 1933 et 1934 . .	33°5	30°8
Francis et Piper, 1939	33°9	31°05
Francis, Collins et Piper, 1937 . . .	34°0	31°05
Malkin, 1931	34°0	30°75
Baker et Smyth, 1938.	— (1)	30°5
King et Garner, 1934	— (1)	31°05
Meyer et Reid, 1933	— (2)	30°56

Certains auteurs ont observé, en plus de ces deux formes, une troisième modification cristalline, énantiotrope vis-à-vis des deux autres; la température de transformation de cette modification est de :

- 22° d'après Phillips et Mumford (1933 et 1934).
- 22°5 » Baker et Smyth (1938).
- 25°5-26° » Malkin (1931).
- 27° » King et Garner (1934).

(1) Non observé.

(2) Non déterminé.

Van Bellinghen, Fischer et nous-même avons recherché cette troisième modification, mais nous ne sommes pas parvenus à en confirmer l'existence.

b) *Sous haute pression.*

I. *Forme stable.*

T.	P.	dt/dp	dp/dt
33°4	1		
		0,0207	48,4
37°50	192		
		0,0208	48,0
40°00	318		
		0,0217	46,2
50°00	780		
		0,0207	48,3
53°00	925		
		M = 0,0210	47,7
		δ = 1,068	

II. *Forme instable.*⁽¹⁾

30°9	1		
		(0,0223)	(44,8)
35°00	184		
		0,0203	49,2
37°50	307		
		0,0207	48,4
40°00	428		
		0,0196	51,0
45°00	683		
		0,0207	48,4
50°00	927		
		M = 0,0203	49,2
		δ = 1,066	

L'allure de ces courbes confirme les résultats que nous avons obtenus avec d'autres substances monotropes (1935), à savoir que la courbe de fusion de la forme instable s'éloigne de plus en plus de celle de la forme stable : dt/dp I = 0,0210 et dt/dp II = 0,0203.

(1) Pour faire cristalliser cette modification dans le bloc à haute pression, on porte celui-ci à 75° environ, puis l'on provoque la cristallisation par brusque refroidissement.

2. Cyclohexanol.

Produit du Bureau des Etalons Physico-chimiques. (Timmermans et Mme Hennaut-Roland, 1937. T.C. : 25°15). L'échantillon utilisé ici provient du Bureau des Etalons qui, depuis 1937, est parvenu à pousser la purification de ce produit plus loin qu'auparavant. T.C. : 25°45.

a) *Sous pression atmosphérique.*

D'après Kelley (1929) le cyclohexanol est dimorphe énantiotrope, la température de transformation entre les deux formes étant de $-9^{\circ}6$. Yager et Morgan (1935) ont confirmé ce résultat; la température de transformation (approximative) qu'ils ont déterminée par l'étude des constantes diélectriques est beaucoup plus basse : -25° . Cette différence est due sans doute au fait que le cyclohexanol qu'ils ont utilisé était manifestement impur, puisqu'il fondait à 18° .

De leur côté, Hassel et Sommerfeldt (1938) signalent que le cyclohexanol cristallise sous forme cubique, mais qu'à basse température ces cristaux se transforment en une modification non cubique et biréfringente. Ces observations ont été faites au microscope polarisant, sans indication précise de la température.

Rozental (1938), par l'étude des volumes spécifiques et Sack (1939), par l'étude des bandes d'absorption dans l'infra-rouge ont recherché en vain cette seconde forme, dont l'existence est cependant probable si l'on en juge par la faible chaleur de fusion du cyclohexanol (4,06 cal/mole) et sa configuration qui le font classer parmi les substances présentant une certaine liberté dans le cristal en dessous du point de fusion, jusqu'au point de transition. (Timmermans, 1938).

Nous avons décelé un court palier de transformation, par la méthode de l'analyse thermique, de $-10^{\circ}3$ à $-10^{\circ}9$, ce qui confirme le résultat obtenu par Kelley.

D'autre part, Nagornow (1927) signale que le cyclohexanol est dimorphe énantiotrope, et que la température de transition entre les deux formes est de $21^{\circ}4$; pas plus qu'aucun des autres auteurs nous n'avons observé une transformation si proche du point de fusion.

b) *Sous haute pression.* (Seule la courbe de fusion a pu être déterminée).

T.	P.	dt/dp	dp/dt
25°45	1		
		0,0345	29,0
30°00	133		
		0,0374	26,7
40°00	400		
		0,0351	28,5
50°00	685		
		0,0353	28,3
60°00	968		
	M =	0,0355	28,1
	$\delta =$	1,119	

Autres auteurs :

	1 kg/cm ²	129,5 kg/cm ²
Nagornow (1927)	23°40-23°72	29°22
D.	25°45	29°90

L'inclinaison de la courbe de fusion de Nagornow est la même que la nôtre, ses valeurs étant toutes trop faibles par suite d'impuretés (sans doute de l'eau) existant dans son échantillon.

D'après Lange (1932), lors de la fusion du cyclohexanol, on observerait une *contraction* de volume de 2,56 cm³ par mole; ce résultat (combiné à une chaleur latente de fusion de 427 kcal. par mole) lui fait supposer que l'*abaissement* de la température de fusion, pour 1 Atm., est de 0°04.

Nos résultats, ainsi que ceux de Rozental (1936) prouvent que le cyclohexanol, tout comme les autres substances organiques, fond avec *augmentation* de volume et que sa température de fusion s'*élève* sous l'effet de la pression.

3. *p*-Dichlorbenzène.⁽¹⁾

a) *Sous pression atmosphérique.*

Les auteurs qui ont observé la deuxième modification cristalline, énantiotrope, de cette substance, donnent comme température de transformation, les valeurs suivantes :

(1) Nous avons utilisé du *p*-dichlorbenzène Schering, purifié par sublimation: après trois tours de purification nous avons obtenu diverses fractions présentant la même température de fusion, soit 53°15.

- 32° : Vuks (1937).
- 39° : Wallerant (1914).
- 39° : Wolotschnewa (1930).
- 39°5 : Beck et Ebbinghaus (1906).

Wallerant (l.c.) signale l'existence d'une troisième modification énantiotrope, dont la température de transformation est de 25°, tandis que Sirkar et Gupta (1936 et 1937) n'ont pas observé la modification II, ni par spectres Raman, ni par radiogrammes.

Nous avons recherché ces formes polymorphes au moyen des méthodes usuelles d'étude du polymorphisme énantiotrope⁽¹⁾ : analyse thermique suivie au thermomètre et au couple thermo-électrique, méthode visuelle utilisée par Beck et Ebbinghaus (l.c.), méthode dilatométrique. Seule la méthode au couple nous a donné un résultat positif pour la première des modifications : un palier de transformation se décèle de 35°4 à 35°6.

b) *Sous haute pression.*

I. Fusion.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
53°15	1	0,0350 ⁽²⁾	28,8 ⁽²⁾
55°0	45	0,0331	30,2
60°0	196	0,0315	31,4
65°0	353	0,0315	31,4
70°0	510	0,0333	30,0
75°0	660	0,0329	30,4
80°0	812		
(82°5	887)	0,0350	28,8
85°0	956		
		M = 0,0331	30,1
		δ = 1,101	

(1) On trouvera une revue des méthodes d'étude du polymorphisme dans « Le Polymorphisme des Composés organiques », par J. Timmermans et L. Deffer, Mémorial de Sciences physiques, Fascicule XLII, Paris (Gauthier-Villars) 1939.

(2) Entre 53°15 et 60°0.

Autres auteurs.

	1 kg/cm ²	500 kg/cm ²	1.000 kg/cm ²
Block (1913)	52°28	65°30	77°80
D.	53°15	69°65	86°55

Nos valeurs sont donc très discordantes avec celles de Block, dont les déterminations sous haute pression sont, presque toujours, entachées d'erreurs souvent considérables.

II. *Transition.*

Il ne nous a pas été possible, malgré de nombreux essais, de déterminer la variation de la température de transformation sous l'effet de la pression.

4. *p.-Dibrombenzène.*⁽¹⁾

a) *Sous pression atmosphérique.*

Beck et Ebbinghaus (1906) décrivent cette substance comme possédant une seconde forme cristalline, énantiotrope, la température de transformation entre les deux formes étant de 8°5; par contre, Vuks (1937) n'a pas observé de transformation depuis la température de l'air liquide jusqu'à la température de fusion, par l'étude de cette substance au moyen de spectres de bandes.

Par la méthode de l'analyse thermique, suivie au couple, nous avons observé une température de transformation de 8°1 à 8°4, confirmant ainsi les résultats de Beck et Ebbinghaus.

b) *Sous haute pression.*

I. *Fusion.*

T.	P.	dt/dp	dp/dt
87°3	1		
		0,0363	27,5
95°0	213	0,0370	27,0
100°0	348	0,0342	29,2
110°0	640	0,0333	30,0
115°0	790	0,0354	28,2
120°0	931		
		M = 0,0353	28,4
		δ = 1,098	

(1) Produit Schering, purifié par sublimation. T.F.: 87°3.

II. Transition.

La différence de volume entre les deux formes cristallines étant sans doute très petite, il ne nous a pas été possible de déterminer l'influence de la pression sur la température de transformation.

5. o.-Crésol.⁽¹⁾

a) Sous pression atmosphérique.

D'après Tammann (1903), l'o.-crésol présente une modification énantiotrope, ayant comme température de transformation : 22°2-22°6, la température de fusion étant de 29°5. Nous avons recherché cette modification au moyen de la méthode de l'analyse thermique au couple thermo-électrique : nous avons obtenu un palier de transformation assez court à 22°5, aussi bien au réchauffement qu'au refroidissement, ce qui confirme l'existence d'une seconde forme cristalline.

De plus, nous avons observé un palier à 27° environ, également dans les deux sens, ce qui fait supposer l'existence d'une nouvelle forme solide, la température de transformation de 22°5 correspondant alors à la transition solide II-solide III.

b) Sous haute pression.

D'après Tammann (l.c.), la courbe de fusion de la forme I rencontrerait la courbe de transformation à 38°8 sous 640 kg/cm², et au-delà de ce point triple, on observerait la fusion de la forme II. La courbe de fusion de cette seconde forme se trouve, d'après cet auteur, à peu près dans le prolongement de la courbe de fusion de la forme I.

Bridgman (1914) a recherché cette seconde modification et ce triple point sous haute pression, mais n'a pu en confirmer l'existence; par contre, il signale une modification polymorphe fondant à 102°7 sous 6.000 kg/cm².

Au cours de nos expériences sous haute pression, nous avons tenté d'obtenir de valeurs correspondant aux points de transformation observés sous la pression atmosphérique. Nous n'y sommes pas parvenu, pas plus qu'il ne nous a été possible de déterminer, au-delà du point triple de Tammann, des pressions de fusion ne se plaçant pas dans le prolongement de la première partie de la courbe.

(1) Nous avons purifié 1 kg. d'o.-crésol Merck par distillation et fusion fractionnées. Nous avons ainsi obtenu un produit fondant à 30°40.

En conclusion, alors que nos résultats sous la pression atmosphérique confirment ceux de Tammann, sous haute pression, ils ne sont pas en concordance avec les siens.

Fusion.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
30°40	1		
		(0,0172	58,1) ⁽¹⁾
32°50	123		
		0,0161	62,0
35°00	278		
		0,0159	62,8
40°00	592		
		0,0158	63,2
42°50	750		
		0,0158	63,2
45°50	943		
		M = 0,0159	62,8
		δ = 1,052	

Autres auteurs.

	1 kg/cm ²	500 kg/cm ²	1.000 kg/cm ²
Bridgman (1914)	30°8	—	47°4
Tammann (1903)	29°5	36°8	—
D.	30°4	38°6	46°2

La différence entre notre valeur et celle de Tammann s'explique par le fait que cet auteur a utilisé un produit impur; la température de fusion sous 1.000 kg/cm² indiquée par Bridgman présente avec la nôtre une différence de l'ordre de celles que nous avons parfois constatées, pour d'autres substances étudiées par cet auteur à la même pression : elles proviennent sans doute d'une erreur systématique dans son échelle de pression ou de température.

6. *Vératrol.*⁽²⁾

a) *Sous pression atmosphérique.*

D'après R. Thibaut, cité par Tammann (1911) et par Block

(1) Sur les valeurs anormales de dt/dp et de dp/dt, cf. ce Bulletin, 1935, 44, pp. 119-120.

(2) Nous avons employé du vératrol purifié par Rozental (1936). T. C. : 22°7. Cette valeur semble un peu élevée; en effet après fusion fractionnée de son produit nous avons obtenu : 22°5.

(1913), le vératrol possède une modification instable. Nous avons observé une fusion partielle aux environs de 20°, ce qui indiquerait l'existence d'une forme monotrope. De plus, de nos valeurs sous haute pression, l'on peut également conclure à la monotropie.

b) *Sous haute pression.*

Nous avons obtenu quelques valeurs de fusion confirmant l'existence d'une seconde forme. Après la fusion de cette modification, le manomètre indiquait une diminution de volume correspondant à une recristallisation, ce qui prouve que cette seconde forme est monotrope. Il est à noter que ces observations sont délicates, la forme monotrope n'étant obtenue que fort difficilement.

I. *Forme stable.*

T.	P.	dt/dp	dp/dt
22°5	1	0,0181	55,2
25°00	139	0,0191	52,2
30°00	400	0,0188	53,0
35°00	665	} 0,0185	54,0
37°00	763		
39°50	890		
		M = 0,0186	53,6
		δ = 1,064	

Autres auteurs.

	1 kg/cm ²	500 kg/cm ²	1.000 kg/cm ²
Block (1913)	22°31	33°00	42°91
D.	22°5	31°90	41°50

La discordance entre nos valeurs et celles de Block est de l'ordre de celles observées habituellement entre nos valeurs expérimentales et celles de cet auteur.

II. *Forme instable.*

T. (20°9) (1)	P. 1	dt/dp	dp/dt
25°00	248	0,0193	51,8
30°00	507	0,0170	59,0
35°00	802		

$$\delta = 1,059 \text{ (environ)}$$

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Au cours de ce travail, nous avons déterminé la variation de la température de fusion, sous l'effet de la pression, du gallium, de quelques substances organiques et des modifications instables du stéarate d'éthyle et du vératrol. Nous avons également étudié le polymorphisme énantiotrope du cyclohexanol, du p.-dichlorobenzène, du p.-dibrombenzène et de l'o.-crésol sous la pression atmosphérique.

Les résultats obtenus sous haute pression nous ont permis de relever quelques erreurs de la littérature et de confirmer les hypothèses émises antérieurement, entre autres, que δ est élevé pour les substances possédant une symétrie rayonnante autour d'un point et que les points de fusion des formes instables s'éloignent des points de fusion des formes stables sous l'influence de la pression.

De plus, ces nouvelles constantes, ainsi que celles déterminées par Robberecht (1938) dans ce même laboratoire, permettront d'envisager les rapports entre l'inclinaison de la courbe de fusion (dt/dp et δ) et le caractère chimique des substances, sous un aspect plus étendu que nous ne l'avions fait dans le premier mémoire de cette série.

*
* *

Je tiens à remercier très vivement le Fonds National de la Recherche Scientifique, dont l'appui m'a permis d'effectuer une partie de ces recherches, avant l'expiration des mandats d'Aspirant qu'il avait bien voulu m'accorder.

Laboratoire de Chimie-physique de la
Faculté des Sciences.
Université libre de Bruxelles.

(1) Par extrapolation graphique.

BIBLIOGRAPHIE.

- W. O. BAKER et C. P. SMYTH. — J. am. chem. Soc., 1938, **60**, 1229.
K. BECK et K. EBBINGHAUS. — Berichte, 1906, **39**, 3870.
E. A. BLOCK. — Z. phys. Chem., 1913, **82**, 403.
P. W. BRIDGMAN. — Phys. Rev., 1914, **3**, 126; 1915, **6**, 1 et 94.
Proc. am. Acad. Sc. and Arts, 1921, **56**, 61.
P. E. BROWNING et H. S. UHLER. — Amer. J. Sc., 1916, **41**, 351 (a);
1916, **42**, 389 (b).
W. H. CRAIG et G. W. DRAKE. — J. am. chem. Soc., 1934, **56**, 584.
L. DEFFET. — Bull. Soc. chim. Belg., 1935, **44**, 42 et 97; 1936, **45**,
213; 1938, **47**, 461.
E. EINECKE. — Z. anorg. Chem., 1938, **238**, 113.
L. O. FISCHER. — Bull. Soc. chim. Belg., 1940, **49**, 129.
F. FRANCIS, F. J. E. COLLINS et S. A. PIPER. — Proc. Roy. Soc.,
1937, **158**, A, 691.
F. FRANCIS et S. A. PIPER. — J. am. chem. Soc., 1939, **61**, 577.
S. J. FRENCH, D. J. SAUNDERS et G. W. INGLE. — J. phys. Chem.,
1938, **42**, 265.
W. GUERTLER et M. PIRANI. — Z. Metallk., 1919, **11**, 5.
O. HASSEL et A. M. SOMMERFELDT. — Z. phys. Chem., (B), 1938,
40, 391.
F. M. JAEGER, P. TERPSTRA et H. G. K. WESTENBRINK. — Verslag
Akad. Amsterdam, 1926, **35**, 833.
K. K. KELLEY. — J. am. chem. Soc., 1929, **51**, 1400.
A. M. KING et W. E. GARNER. — J. chem. Soc., 1934, 1449.
N. V. KULTASCHEFF. — Thèse Dorpat, 1915.
J. LANGE. — Z. phys. Chem., (A), 1932, **161**, 77.
P.-E. LECOQ DE BOISBAUDRAN. — C. r. Acad. Sc. Paris, 1876, **82**,
1036; 1876, **83**, 612. Ann. Chim. et Phys., 1877, **10**, 100.
T. MALKIN. — J. chem. Soc., 1931, 2801.
J. D. MEYER et E. E. REID. — J. am. chem. Soc., 1933, **55**, 1577.
W. R. MOTT. — Trans. am. electroch. Soc., 1918, **34**, 287.
N. NAGORNOW. — Ann. Inst. Anal. phys.-chim., 1927, **3** (II), 593.
J. W. C. PHILLIPS et S. A. MUMFORD. — J. chem. Soc., 1931, 1735;
1932, 898; 1934, 1657. Rec. Trav. ch. P.-B., 1933, **52**, 175.
T. W. RICHARDS et S. BOYER. — J. am. chem. Soc., 1919, **41**, 133;
1921, **43**, 274.
J. ROBBERECHT. — Bull. Soc. chim. Belg., 1938, **47**, 597.
W. E. ROESER et J. I. HOFFMAN. — J. Research nat. Bur. Stand.,
1934, **13**, 673.
W. A. ROTH, I. MEYER et H. ZEUMER. — Z. anorg. Chem., 1933,
214, 309.
D. ROZENTAL. — Bull. Soc. chim. Belg., 1936, **45**, 585.
H. SACK. — Comm. privée, 1939.
S. C. SIRKAR et J. GUPTA. — Indian J. Phys., 1936, **10**, 473; 1937,
11, 283.

- J. C. SMITH. — J. chem. Soc., 1931, 804.
- G. TAMMANN. — « *Kristallisieren und Schmelzen* », Leipzig, 1903, p. 267; *Naturwissenschaften*, 1911, **43**, 1021.
- J. TIMMERMANS. — J. Chim.-phys., 1928, **35**, 331.
- J. TIMMERMANS et L. DEFFET. — « *Le Polymorphisme des Composés organiques* », Mémorial des Sc. Physiques, Paris, (Gauthier-Villars), 1939.
- J. TIMMERMANS et Mme HENNAUT-ROLAND. — J. Chim.-phys., 1935, **32**, 501; 1937, **34**, 693.
- J. TIMMERMANS et F. MARTIN. — J. Chim.-phys., 1926, **23**, 733.
- R. VAN BELLINGHEN. — Bull. Soc. chim. Belg., 1938, **47**, 640.
- A. VAN DE VLOED. — Bull. Soc. chim. Belg., 1939, **48**, 229.
- M. VOLMER et O. SCHMIDT. — Z. phys. Chem., (B), 1937, **35**, 467.
- M. VUKS. — Acta phys.-chim. U. R. S. S., 1937, **6**, 11.
- F. WALLERANT. — C. r. Acad. Sc. Paris, 1914, **158**, 597.
- F. WEIBKE et E. HESSE. — Z. anorg. Chem., 1939, **240**, 291.
- F. WEIBKE, K. MEISEL et L. WIEGELS. — Z. anorg. Chem., 1936, **226**, 201.
- E. WOLOTSCHNEWA. — J. Soc. phys.-chim. russe, 1930, **62**, 77.
- W. A. YAGER et S. O. MORGAN. — J. am. chem. Soc., 1935, **57**, 2078.
-

- J. C. SMITH — *J. chem. Soc.*, 1931, 804.
- C. TAMMANN — « *Kristalliten und Schmelzen* », Leipzig, 1903, p. 287; *Naturwissenschaften*, 1911, 43, 1021.
- J. TIMMERMANS — *J. Chim.-phys.*, 1928, 35, 331.
- J. TIMMERMANS et L. DREFFET — « *Le Polymorphisme des Composés organiques* », Mémoires des Sci. Physiques, Paris (Cassini-Villard), 1939.
- J. TIMMERMANS et Mme HENNAUT-KOLAND — *J. Chim.-phys.*, 1937, 32, 501; 1937, 34, 603.
- J. TIMMERMANS et F. MARTIN — *J. Chim.-phys.*, 1916, 23, 333.
- R. VAN BELLINGHEE — *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1928, 47, 640.
- A. VAN DE VLEED — *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1930, 48, 320.
- M. VOLMER et O. SCHWABT — *X. phys. Chem.*, (B), 1937, 32, 467.
- M. VORS — *Acta physicochim. U. R. S. S.*, 1937, 7, 11.
- F. WALLERANT — *C. r. Acad. Sc. Paris*, 1914, 158, 297.
- F. WEINKE et E. HESSE — *X. anorg. Chem.*, 1939, 240, 291.
- F. WEINKE, K. MEISEL et L. WUNDERLICH — *X. anorg. Chem.*, 1936, 228, 201.
- E. WOLFSCHNIRWA — *J. Soc. phys.-chim. russ.*, 1930, 62, 73.
- W. A. YATER et S. O. MORGAN — *J. nat. chem. Soc.*, 1937, 57, 2058.