

OCT 25 1966

DEFF L38 0019

Recherches piézométriques. IV.

**Influence des hautes pressions sur la courbe de
fusion des mélanges binaires,**

par Louis DEFFET,

Docteur en Sciences Chimiques.

Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

Extrait du Bulletin de la Société Chimique de Belgique, Tome 47, 1938

GAND

Maison d'Éditions et d'Impressions

Anc^t AD. HOSTE, S. A.

Rue du Calvaire, 21-23

FONDS NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE		
5289	A. 2/5	
24 SEP 1938		
Fiches	Direction	Secrétaire

Recherches piézométriques. IV. (*)

Influence des hautes pressions sur la courbe de fusion des mélanges binaires,

par Louis DEFFET,

Docteur en Sciences Chimiques.

Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

Dans un mémoire précédent (*), nous avons décrit dans tous ses détails l'analyse piézométrique qui permet d'étudier les divers aspects que présente la courbe de fusion des mélanges binaires sous pression élevée, et d'en déduire la variation de la concentration eutectique sous l'effet de la pression.

Lors de la mise au point de la méthode, nous avons déterminé l'influence de la pression sur trois systèmes à eutectique (benzène + uréthane, benzène + naphthaline et carbonate sodique + eau). Aucun de ces mélanges n'avait été exploré dans toute son étendue.

Afin de mieux vérifier les possibilités d'emploi de l'analyse piézométrique, nous l'avons expérimentée sur plusieurs autres mélanges présentant des aspects très divers et étudiés cette fois dans leur ensemble.

Nos recherches ont porté sur :

Un système présentant une série ininterrompue de cristaux mixtes (p. dichlorbenzène + p. dibrombenzène).

Deux systèmes possédant une combinaison : l'une à fusion congruente, dont la combinaison équimoléculaire forme un eutectique avec chacun des deux composants (phénol + aniline); l'autre à fusion non congruente (o + m. crésol).

Deux systèmes présentant de la démixtion et une température critique de dissolution supérieure, dont l'un appartient à la scis-

(*) III. Ce Bulletin, 1936, 45, 213.

sion de 1^{re} espèce (cyclohexane + aniline), l'autre à la scission de 2^e espèce (hexane + nitrobenzène).

Pour ces derniers mélanges, l'analyse piézométrique, quoique d'un emploi plus lent et donnant des résultats parfois difficiles à interpréter, permet de déduire l'allure générale des courbes de démixtion sous haute pression, sans faire usage d'un appareil à vision directe.

A. — INTRODUCTION.

I. — Historique.

Nous avons fait précédemment un court historique des recherches effectuées à haute pression sur des mélanges binaires, mais nous nous étions borné à citer les systèmes à eutectique.

L'influence de la pression sur les mélanges présentant un domaine de démixtion a été étudiée par divers auteurs, sur un très grand nombre de cas, jusqu'à des pressions de quelques milliers de kg/cm².

Timmermans a fait l'historique complète de ces recherches (1911, 1923, 1935)⁽¹⁾ et de plus, grâce à ses travaux personnels dans ce domaine, a pu établir une classification complète des divers types de lignes de plissement. Nous ne reviendrons donc pas sur cette question.

Quant aux mélanges binaires présentant une suite ininterrompue de cristaux mixtes qui ont été étudiés sous pression, il ne sont que trois :

m. Chlornitrobenzène + m. Bromnitrobenzène :

Puschin, 1926.

Monométhylaniline + Diméthylaniline :

Swallow et Gibson, 1934.

Aldéhyde monochlorcinnamique α + Aldéhyde monobromcinnamique α :

Kultascheff, 1911.

Puschin (1926,b) a étudié deux systèmes à complexe (phénol + p. toluidine et Na-Hg) mais n'a pas déterminé la variation de la température de fusion de la combinaison sous l'effet de la pression; Tammann (1903) a étudié deux cas de complexes à fusion non congruente : Na₂SO₄ 10H₂O, Na₂CrO₄ 10H₂O et SrCl₂ 6H₂O en équilibre avec leur solution saturée.

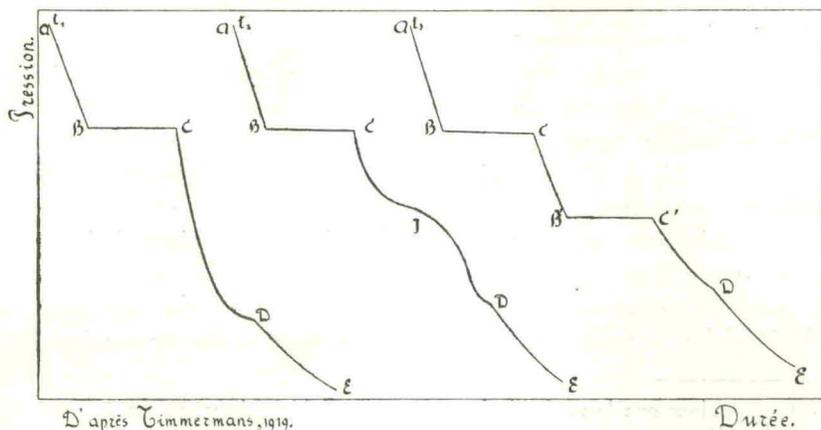
(1) Les citations bibliographiques se trouvent à la fin du mémoire.

II. — Méthode.

L'analyse piézométrique décrite dans nos mémoires antérieurs (1935, 1936) n'a pas subi de transformations pour l'étude de ces systèmes plus complexes.

Cependant l'allure des courbes pression-durée (obtenues par la lecture des photographies) est d'autant plus compliquée que les systèmes s'éloignent des mélanges à eutectique simple, et les courbes prennent un aspect très différent dans les mélanges présentant deux couches liquides. En effet, lorsque la courbe de démixtion coupe la courbe de congélation, on observe la cristallisation à la même température pour toutes les concentrations comprises entre les deux concentrations extrêmes correspondant aux deux phases liquides. Ceci se traduit par l'existence d'une horizontale sur un diagramme température—% correspondant au palier triphasique ($L_I + L_{II} + \text{Sol.}$).

La série de courbes schématisées dans notre mémoire de 1936 (p. 217, diagramme I) se complique dans ce cas. En effet entre le palier eutectique (B.-C - diagramme I) et la fin de fusion (D) apparaîtra le palier triphasique (B'-C'), plus ou moins long suivant que l'on s'approche ou que l'on s'éloigne des pressions et des températures où les mélanges ne présentent plus de démixtion. A une température proche de celle où disparaît la démixtion, ce palier est remplacé par un point d'inflexion horizontal. (J.).



D'après Timmermans, 1919.

Diagramme I.

Durée.

Dans les autres cas (deux eutectiques et combinaison équimoléculaire, fusion non congruente et eutectique), les courbes observées se rapprochent davantage de celles que nous avons décrites précédemment.

III. — Purification des produits.

Le cyclohexane, l'hexane et le nitrobenzène, que nous avons employés au cours de nos recherches ont été mis à notre disposition par le Bureau International des Etalons physico-chimiques.

Les autres substances ont été purifiées par les méthodes habituelles⁽¹⁾, jusqu'à obtention des mêmes constantes physiques que celles indiquées dans les publications du Bureau des Etalons.

B. — RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous suivrons le plan adopté jusqu'à présent pour exprimer nos résultats : pour chacune des concentrations étudiées nous donnons la pression de fusion (en kg/cm^2) déterminée à chacune des températures (en $^{\circ}\text{C}$) ; nous ajoutons à ces résultats les valeurs de dt/dp , dp/dt et δ . (cf. ce Bull., 1935, 44, pp. 60-62 et 1936, 45, p. 228). Les variations de la concentration eutectique et des paliers triphasiques sont déduites de l'ensemble de ces valeurs.

Pour les substances pures nous rappellerons les mêmes grandeurs, déterminées précédemment ou au cours de ces recherches.

I. — Système p. Dichlorbenzène + p. Dibrombenzène.

A. Sous pression atmosphérique.

Ce mélange étudié par différents auteurs, présente une suite ininterrompue de cristaux mixtes. Nous avons déterminé la courbe complète de congélation des mélanges, tant pour la température de début de cristallisation, que pour la température de fusion commençante.

La température de début de cristallisation a été déterminée au moyen de la méthode cryoscopique habituelle : les arrêts sont très nets et aisément décelables au moyen d'un thermomètre. (Th. Prolabo, gradué au $1/5$ de degré et soigneusement corrigé.)

(1) Signalons que le p. dichlorbenzène et le p. dibrombenzène ont été purifiés par sublimation.

(2) δ est une grandeur exprimant la pression de fusion par rapport aux températures absolues de fusion : $\delta = \frac{T_{1000}}{T_1}$, et permettant une meilleure comparaison de ces valeurs (voir ce Bull., 1935, 44, 121-136; 1936, 45, 240; 1938). 1938).

La température de fin de cristallisation (ou début de fusion) est difficilement observable au moyen d'une courbe de refroidissement ou de réchauffement, même si l'on emploie un couple thermoélectrique. C'est pourquoi nous avons utilisé une méthode visuelle (Beck et Ebbinghaus, 1906) : si l'on fait cristalliser brusquement une solution organique quelconque, les cristaux en se formant se décollent nettement des parois du tube à essai qui contient le mélange. On plonge alors le tube dans un bain convenablement agité et dont on élève très lentement la température. Au moment où la fusion commence, l'interstice entre les cristaux et le tube se remplit instantanément de liquide, en même temps que l'augmentation de volume, due au début de fusion se distingue très nettement. Il est aisé de déterminer cette température de début de fusion à moins d'un dixième de degré près.

Dans le tableau I, nous indiquons les valeurs que nous avons obtenues. (Il nous a paru intéressant d'étudier un grand nombre de mélanges, les valeurs des autres auteurs étant souvent discordantes : voir diagramme II).

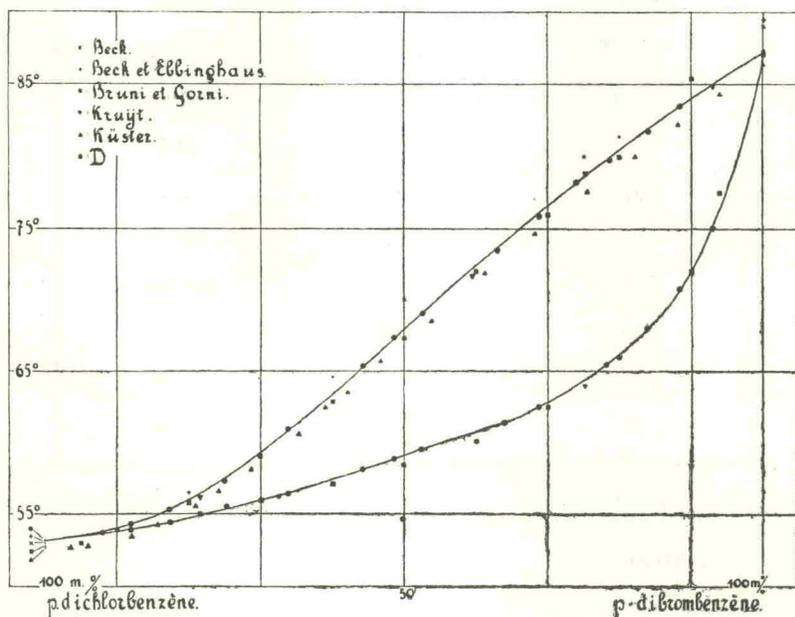


Diagramme II.

Nous avons recherché en outre les modifications polymorphiques de ces deux substances.

TABLEAU I.

Moles % de p. dichlorbenzène	T. C.	T. F.
100,0	53°15	53°15
92,0	53°7	—
87,95	54°4	53°9
82,7	55°35	54°4
75,0	57°3	55°2
74,75	57°45	55°5
66,2	60°95	56°4
55,6	65°35	58°1
51,45	67°4	58°8-59°
50,0	68°0	58°0
47,45	69°1	59°-60
36,95	73°6	61°4
31,3	75°95	63°5
26,1	78°25	—
25	78°5	65°
21,4	79°7	65°-66°
16,0	81°8	78°0
11,75	83°5	70°8
0	87°3	87°3

B. Sous haute pression.

1. *Constituants purs.*

a) p. Dichlorbenzène

b) p. Dibrombenzène

T.F. :	53°15	87°3
dt/dp (moy.) :	0,0331	0,0353
dp/dt (moy.) :	30,1	28,4
δ :	1,101	1,098

2. *Mélanges de diverses concentrations.*

a) 25 moles % de p. dibrombenzène.

Début de fusion.

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
55°20	1		
		0,0326	30,4
60°0	146		
		0,0342	29,2
70°0	438		
		0,0338	29,6
75°0	586		
		0,0352	28,4
80°0	728		
		0,0324	30,8
85°0	882		
		M = 0,0336	29,7
		δ = 1,103	

Fin de fusion.

57°3	1		
		0,0321	31,1
65°0	242		
		0,0324	30,8
70°0	396		
		0,0347	28,8
75°0	540		
		0,0344	29,0
80°0	685		
		0,0326	30,6
85°0	838		
		M = 0,0332	30,0
		δ = 1,101	

b) 50 moles %.

Début de fusion.

58°0	1		
		0,0322	31,0
65°0	218		
		0,0381	26,2
75°0	480		
		0,0346	28,8
80°0	624		
		0,0386	
90°0	884		
		M = 0,0358	28,0
		δ = 1,107	

Fin de fusion.

La fin de fusion étant très éloignée du début de fusion, il devient difficile de la déceler; grâce à de nombreux essais, nous sommes cependant parvenu à déterminer approximativement quelques pressions de fusion.

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
68°0	1	0,0350	28,5
75°0	200	0,0341	29,3
90°0	640	0,0329	30,4
100°0	950		
		M = 0,0340	29,4
		δ = 1,100	

c) 75 moles %.

Début de fusion.

65°0	1	0,0343	29,1
75°0	292	0,0344	29,0
82°5	510	0,0367	27,2
87°5	646	0,0347	28,8
92°5	790	0,0357	28,0
97°5	830		
		M = 0,0352	28,4
		δ = 1,104	

Fin de fusion.

La fin de fusion étant très éloignée du début de fusion, il ne nous a pas été possible, malgré de nombreux essais, de la distinguer sur la courbe de chute de pression. En effet, la courbe s'étend sur 400 kg. environ, ce qui donne une fin de fusion réellement trop peu nette pour qu'il soit possible d'en déterminer exactement la valeur.

C. Discussion.

Si l'on compare les dp/dt (ou les dt/dp et les δ) des débuts de fusion des différents mélanges (Tableau II) on voit, quoique leurs valeurs soient très proches, qu'ils tendent vers un minimum

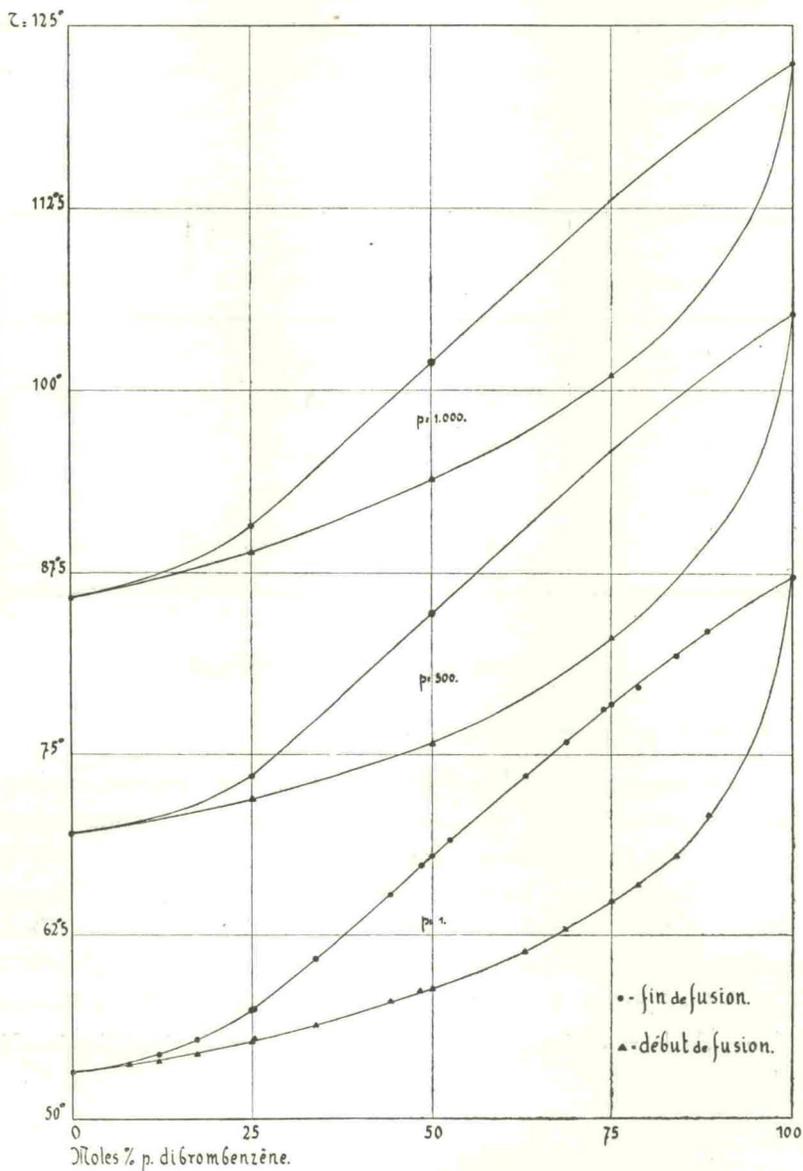


Diagramme III.

(les dt/dp et les δ , vers un maximum.) Les isobares restent cependant semblables à elle-mêmes (voir diagramme III), et ce n'est qu'à des pressions très élevées que l'on pourrait observer un changement appréciable dans l'allure générale des diagrammes, dû également au fait que la température de fusion du p. dichlorobenzène s'élevant d'environ 2 degrés de moins par 1.000 kg/cm^2 que celle du p. dibromobenzène, les débuts et fins de fusion se rapprocheront de plus en plus.

TABLEAU II.

Moles % p. dichlorobenzène	dp/dt début	dt/dp début	δ début
100	30,1	0,0331	1,101
75	29,7	0,0336	1,103
50	28,0	0,0358	1,107
25	28,4	0,0352	1,104
0	28,4	0,0353	1,098

II. — Système aniline + phénol.

A. Sous pression atmosphérique.

Le mélange aniline-phénol possède une combinaison équimoléculaire qui forme un eutectique avec chacun des composants, il a été étudié dans toute son étendue par Schreinemakers (1899) et partiellement par Paterno (1896), Lidbury (1901, Woano (1916) et Winogradow, Tichomirowa et Efremow (1936). Dans le tableau III, nous donnons les valeurs que nous avons observées comparées à celles de ces auteurs; dans le tableau IV, les diverses valeurs de la température de fusion de la combinaison équimoléculaire.

TABLEAU III.

Moles % aniline	TEMPÉRATURES DE FUSION D'APRÈS :		
	D.	Schreinemakers	Lidbury (1) Paterno (2) Woano (3) Winogradow (4)
0	40°70	40°	—
10,0	31°3	31°5	32°2 (2)
19,5	18°8	—	—
20,0	17°4	18°2	—
Eutectique	15°3	14°8	14°6 (4)
22,3	16°0	—	—
27,0	19°4	—	—
30,0	22°7	22°3	—
40,0	28°3	28°6	28°5 (3)
50,0	30°4	30°6	30°6 (1, 2, 3) 30°5 (4)
60,0	28°4	28°5	28°8 (3)
70,0	22°1	22°0	—
76,0	15°7	—	—
77,6	14°0	—	—
78,6	12°5	—	—
80,0	11°5	10°1	—
85,0	2°3	—	—
90,0	-6°9	-6°5	—
Eutectique	-11°7	-11°7	-11°7 (4)
100	-6°10	-6°1	—

TABLEAU IV.

Température de fusion	AUTEURS
29°5	Dale et Schorlemmer, 1883.
30°4	Buehler et Spreen, 1934.
30°4	D.
30°5	Winogradow, Tichomirowa et Efremow, 1936.
30°6	Lidbury, 1901.
30°6	Schreinemakers, 1899.
30°62	Woano, 1916.
30°8	Dyson, 1883.
31°	Kremann, 1904 ; Kremann et von Hoffmann, 1906
32°	Bischof et Frölich, 1906.
32°	Hübner, 1881.
32°6	Buehler, Wood, Hull et Erwin, 1932.
36°-37°	Mylius, 1886.

L'accord est bon, sauf avec les valeurs fort anciennes de Hübner, Dale et Schorlemmer et Mylius. La valeur un peu élevée de Buehler (1932) a été corrigée plus tard par ce même auteur (1934).

D'après Laurent (1935), en plus de la combinaison équimoléculaire, il existerait une combinaison instable contenant deux moles de phénol pour une d'aniline, se séparant sous forme de tablettes incolores, rapidement altérables à l'air.

Nous n'avons pas observé la formation de ce complexe, qui, d'après cet auteur, fond à 29°2.

B. Sous haute pression.

1. *Constituants purs.* (Valeurs obtenues précédemment; ce Bull., 1935, 44, pp. 75 et 78).

	a) Aniline.	b) Phénol.
T.F. :	—6°10	40°70
dt/dp (moy.) :	0,0191	0,0126
dp/dt (moy.) :	52,8	79,2
δ :	1,072	1,040

2. *Combinaison équimoléculaire.*

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
30°2	1	(0,0145)	(69,1)
32°5	160	0,0161	62,0
35°00	315	0,0165	60,4
37°50	466	0,0162	61,6
40°00	620	0,0168	59,2
42°50	768	0,0166	60,0
45°00	818	M = 0,0164	60,7
		δ = 1,069	

3. *Mélanges eutectiques.*

a) *Eutectique aniline + phénate d'aniline.*

Sous la pression atmosphérique, ce mélange contient 92,4 moles % d'aniline et fond à —11°7. Ces valeurs correspondent avec celles de Schreinemakers (1899) et de Winogradow et ses collaborateurs.⁽¹⁾

(1) La température de fusion eutectique de —17°7 indiquée dans le résumé allemand du texte de ces auteurs, et reproduit dans le *Chemisches Zentralblatt*, est une erreur d'impression : la température eutectique donnée dans le texte russe est de —11°7.

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
—11°7	1	0,0180	55,3
—10°0	95	0,0177	56,4
—7°5	236	0,0179	55,6
—5°0	375	0,0181	55,2
—2°5	513	0,0185	54,0
0°0	648	0,0189	52,8
2°5	780	0,0181	55,2
4°8	907	M = 0,0182	54,9
		δ = 1,069	

b) *Eutectique phénol + phénate d'aniline.*

Schreinemakers décrit ce mélange comme contenant 21,5 moles % de phénol et fondant à 15° environ; d'après Winogradow il fond à 14°6 et contient 22,3 moles % de phénol; d'après nous, la température de fusion est de 15°3 et la concentration en phénol de 21,3 moles %.

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
15°3	1	0,0134	74,6
20°00	352	0,0137	72,8
22°50	538	0,0138	72,0
25°00	718	0,0135	74,0
28°00	950	M = 0,0136	73,3
		δ = 1,047	

4. *Mélanges de diverses concentrations.*

a) 10 moles % (La concentration de chacun de ces mélanges est donnée en moles % d'aniline.)

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
31°3	1		
		0,0144	69,4
32°5	92		
		0,0151	66,2
35°0	258		
		0,0153	65,6
37°5	422		
		0,0149	67,2
40°0	590		
		0,0153	65,6
42°5	754		
		0,0156	64,0
44°0	850		
		0,0147	68,0
44°5	890		
		M = 0,0150	66,5
		δ = 1,049	

b) 20,0 moles %.

17°4	1		
		0,0153	65,4
20°00	170		
		0,0161	62,0
25°00	480		
		0,0156	64,0
27°50	640		
		0,0152	65,6
30°00	804		
		0,0159	67,0
32°00	935		
		M = 0,0154	64,8
		δ = 1,053	

c) 22,3 moles %.			
T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
16°00	1		
		0,0170	58,6
17°50	88		
		0,0181	55,2
20°00	236		
		0,0162	61,6
22°50	390		
		0,0172	58,0
25°00	535		
		0,0162	61,5
27°00	662		
		0,0144	69,3
30°00	(870)		
		M = 0,0165	60,7
		δ = 1,057	
d) 30,0 moles %.			
22°7	1		
		0,0191	52,3
27°00	225		
		0,0195	50,2
32°00	476		
		0,0193	51,8
37°00	725		
		0,0207	48,3
40°00	869		
		M = 0,0196	50,6
		δ = 1,066	
e) 40,0 moles %.			
28°3	1		
		0,0197	50,7
35°00	340		
		0,0190	52,4
40°00	602		
		0,0187	53,2
42°50	735		
		0,0172	58,0
44°00	822		
		0,0170	58,6
45°50	910		
		M = 0,0183	54,5
		δ = 1,060	

f) 80,0 moles %.			
T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
11°5	1		
15°00	215	0,0162	61,1
20°00	535	0,0156	64,0
25°00	848	0,0159	62,8
		M = 0,0159	62,6
		δ = 1,056	
g) 90,0 moles %.			
—6°8-6°9	1		
—5°0	118	0,0154	65,0
—2°5	302	0,0136	73,6
0°0	480	0,0140	71,2
2°5	640	0,0156	64,0
5°0	815	0,0142	70,0
		M = 0,0145	68,7
		δ = 1,054	
h) 92,4 moles %.			
—11°7	1		
—10°0	95	0,0180	55,3
—7°5	236	0,0177	56,4
—5°0	375	0,0179	55,6
—2°5	513	0,0181	55,2
0°0	648	0,0185	54,0
2°5	780	0,0189	52,8
4°8	907	0,0181	55,2
		M = 0,0182	54,9
		δ = 1,069	

5. Variation de la concentration eutectique.

a) Eutectique aniline + phénate d'aniline.

P.	T. eutectique	% eutectique	$\Delta\%$
1	—11°7	92,25	—
200	—8°2	91,90	0,35
400	—4°5	91,55	0,35
600	—0°8	91,25	0,30
800	2°8	90,90	0,35
1.000	6°5	90,55	0,35

La concentration en aniline diminue dans le mélange eutectique : le sens de cette variation de concentration est normal puisque le dt/dp de la combinaison (0,0164) est inférieur à celui de l'aniline (0,0192).

La règle suivant laquelle la concentration eutectique augmente en celui des composants possédant le plus petit dt/dp est donc vérifiée ici, et il n'est pas nécessaire de substituer δ à dt/dp , les différences entre les températures de fusion de chacun des constituants n'étant pas très marquée.

b) Eutectique phénol + phénate d'aniline.

La concentration de ce mélange eutectique ne varie pratiquement pas sous l'effet de la pression (environ 0,4 % pour 1000 kg., ce qui est inférieur aux erreurs expérimentales). Il est à noter cependant que cette variation de concentration, si petite soit-elle, se fait dans le sens attendu, c'est à dire que le mélange eutectique s'enrichit en phénol, dont le dt/dp est plus petit que celui de la combinaison équimoléculaire (phénol : 0,0140; combinaison : 0,0164).

C. Discussion.

Les courbes de fusion de ce mélange, de même que celles du précédent, restent semblables à elles-mêmes sous élévation de pression, et les isobares forment une même famille de courbes.

Il est logique d'ailleurs que la combinaison équimoléculaire, qui constitue un composé chimique bien défini, se comporte comme un corps pur : de ce fait, l'ensemble du diagramme est formé en quelque sorte par l'accolement de deux diagrammes comprenant un même composant : le phénate d'aniline, avec la restriction que la combinaison moléculaire n'est parfaitement stable qu'à l'état cristallisé et qu'elle se dissocie partiellement

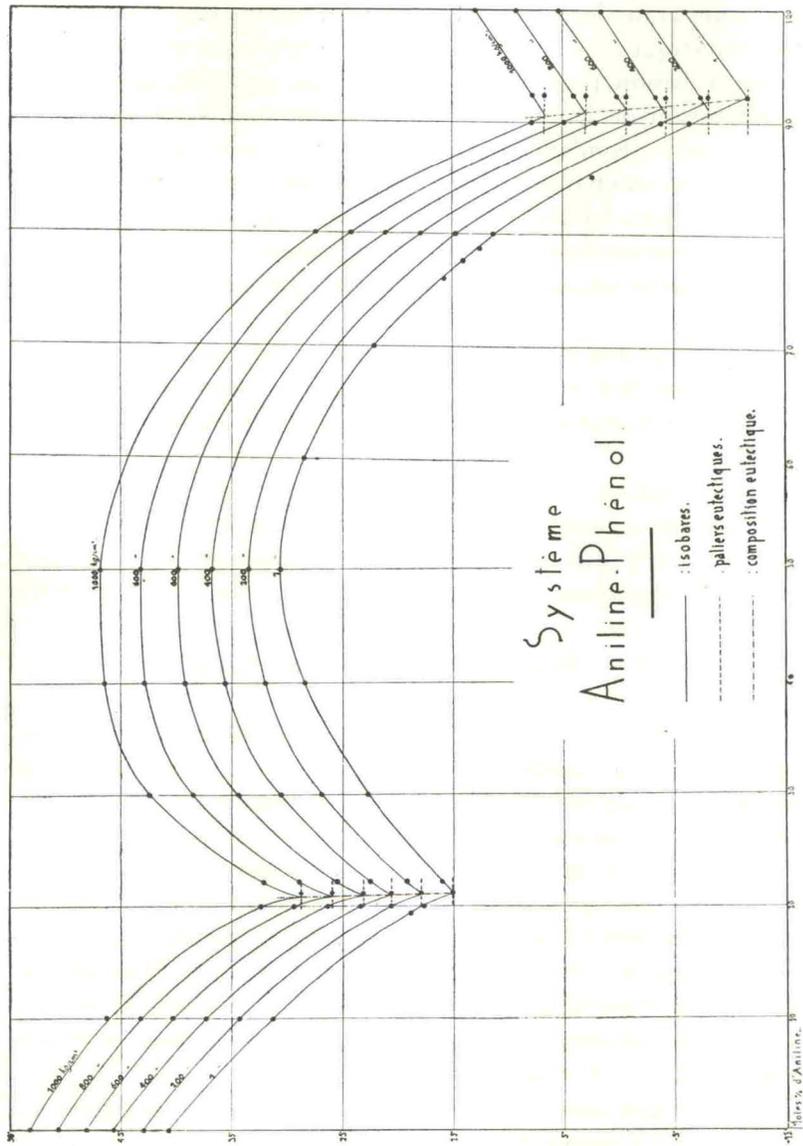


Diagramme IV.

dans le liquide. Cela est indiqué par le fait que les deux branches de la courbe de congélation de la combinaison ne se coupent pas sous un angle aigu (cas de la stabilité complète à la fusion), mais qu'elles forment une courbe présentant un maximum aplati (cf. Lidbury, 1902; Timmermans, 1935, p. 230).

En comparant les dt/dp de la combinaison (0,0164) et des deux eutectiques (0,0136 et 0,0182) on peut prévoir que la courbe de fusion passera par un stade de symétrie, la température de fusion de la combinaison s'élevant moins vite que celle de l'eutectique fondant le plus bas sous la pression atmosphérique (aniline-phénate) et plus vite que celle de l'autre.

Cet effet sera encore accentué du fait que les concentrations eutectiques varient toutes deux dans le même sens, c'est à dire que leur concentration en phénol augmente avec l'élévation de pression.

L'angle sous lequel se coupent les deux portions de la courbe de congélation restera sensiblement le même : la dissociation partielle de la combinaison restera donc longtemps dans les mêmes limites.

A des pressions encore supérieures, la température de fusion de l'eutectique aniline-phénate, pourrait atteindre et même dépasser la température de fusion de la combinaison. Nous reviendrons plus longuement sur cette question au cours du chapitre C.

III. — Système o. Crésol + m. Crésol.

Le mélange o. + m. crésol possède une combinaison additionnelle sans que la courbe de fusion passe par un maximum de température (comme dans le cas aniline-phénol : fusion congruente). C'est un exemple de fusion non congruente (Meyerhoffer, 1904) qui se produit quand la combinaison réagit avec la solution, avant que l'on ait atteint la température de fusion de cette combinaison : il s'ensuit qu'il n'est pas possible de déterminer la composition exacte de la combinaison par l'examen de la courbe de fusion, la transformation (température à laquelle se produit la réaction citée plus haut) s'effectuant pour un pourcentage quelconque, mais non variable.

On détermine cette composition en évaluant la longueur du palier de transformation; ce procédé n'a pas donné de bons résultats sous haute pression.

A. Sous pression atmosphérique.

Ce mélange a été étudié sous la pression ordinaire par trois groupes d'auteurs; seules les recherches de Dawson et Mountford (1918) ont été exécutées avec des produits présentant un degré de pureté suffisant. En effet, Fox et Barker (1918) ont utilisé de

l'o. crésol fondant à 30°0 et du m. crésol fondant à 2°4; la température eutectique est, d'après eux, de —12°. Pour Knight et ses collaborateurs (1918) les T. F. respectives sont de 29° et 3°0, et ils n'ont étudié qu'une faible portion de la courbe de fusion.

Nous avons recherché les modifications polymorphiques de l'o. crésol, tant à la pression atmosphérique que sous haute pression; les résultats paraîtront ultérieurement.

B. Sous haute pression.

1. Constituants purs.

a)	o. Crésol.	m. Crésol.
T.C. :	30°60	11°90
dt/dp (moy.) :	0,0158	0,0132
dp/dt (moy.) :	63,1	75,4
δ :	1,052	1,046

2. Mélange eutectique (16,3 m. % o. crésol).

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
1°8	1		
		0,0122	81,5
5°0	261		
		0,0124	80,6
10°0	664		
		0,0124	80,4
12°5	865		
	M =	0,0123	80,8
	δ =	1,044	

3. Mélanges de diverses concentrations.

a) 10 moles % d'o. crésol.

5°8	1		
		0,0124	80,2
10°00	338		
		0,0125	79,5
13°50	616		
		0,0123	80,8
16°00	818		
	M =	0,0124	80,3
	δ =	1,044	

b) 35 moles %.

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
12°1	1	0,0130	76,6
17°50	415	0,0129	77,2
20°00	608	0,0131	76,0
22°50	798	0,0134	74,6
24°00	910		
		M = 0,0131	76,0
		δ = 1,045	

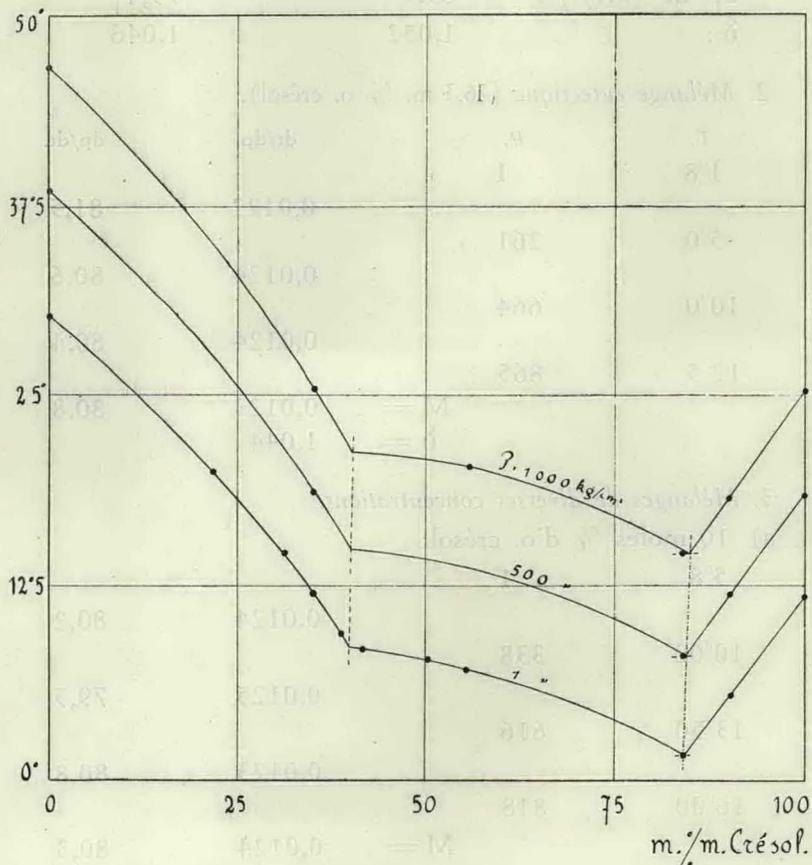


Diagramme V.

c) Pour les mélanges de concentrations se plaçant entre l'eutectique et la température de transformation, il ne nous a pas été possible d'obtenir des valeurs rigoureuses.

La température de transformation n'a pu être étudiée par la méthode des corps purs, pas plus qu'il n'a été possible de déterminer la variation de durée de cette transformation, ce qui aurait permis de déduire comment variait la composition de ce mélange.

L'examen des isobares (diagramme V) montre que la variation de la concentration à la température de transformation doit se faire suivant la même règle qui régit les concentrations eutectiques, et que la concentration en o. crésol diminuera, puisqu'il possède le plus grand dt/dp . La variation de concentration jusqu'à 1.000 kg/cm^2 est très faible (de l'ordre d'une demi mole %); cependant on remarque qu'elle augmente en m. crésol et que le système ne tend pas à devenir un mélange à fusion congruente.

4. *Variation de la concentration eutectique.*

P.	T. eut.	% eut. (môles o. crésol).	Δ %
1	1°8	16,3	0
500	8°0	15,8	0,5
1.000	14°3	15,3	0,5

La variation se fait dans le sens attendu.

IV. — **Système Cyclohexane + Aniline.**

Ce mélange présente un domaine de démixtion considérable sous la pression atmosphérique, le palier triphasique s'étendant entre 3,8 et 89,6 moles % d'aniline (Linard, 1925). L'eutectique contient 93,8 moles % d'aniline et fond à $-10^{\circ}0$.

L'influence de la pression sur la variation de la T. C. D. a été étudiée par Kohnstamm et Timmermans (1912); la solubilité mutuelle décroissant, la T. C. D. supérieure s'élève : exemple de scission de 1^{re} espèce.⁽¹⁾

Il nous a paru intéressant d'étudier la variation de la T. C. du palier triphasique, de la température eutectique et de la température de fusion de quelques mélanges afin de voir si l'analyse piézométrique permettait de faire l'étude de systèmes à démixtion.

(1) Au sujet de la classification des divers aspects de l'influence de la pression sur la température critique de dissolution, voir Timmermans (1923) et « Les Solutions concentrées », Paris, 1935.

A. Sous pression atmosphérique.

Ce mélange a été soigneusement étudié par plusieurs auteurs, dont les résultats concordent bien. Nous nous contenterons de citer les travaux se rapportant aux températures de fusion de mélanges⁽¹⁾ et à l'influence de la pression sur la T. C. D.⁽²⁾.

Nous n'avons pas étudié d'autres mélanges que ceux qui ont servi à nos expériences sous haute pression. Nous citerons dans le paragraphe suivant les valeurs que nous avons obtenues.

B. Sous haute pression.

1. *Constituants purs.* (cf. ce Bull., 1935, 44, p. 70 et 78).

a) Aniline. b) Cyclohexane.

T.C. :	—6°10	6°55
dt/dp (moy.) :	0,0191	0,0512
dp/dt (moy.) :	51,8	19,5
δ :	1,072	1,182

2. *Mélange eutectique.* (93,8 moles % aniline).

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
—10°0	1		
		0,0185	54,0
—5°0	270		
		0,0181	55,0
0°0	545		
		0,0185	54,0
2°5	680		
		0,0172	58,0
5°0	827		
		0,0172	58,0
7°0	933		
		M = 0,0179	55,9
		δ = 1,069	

Littérature : Pression atmosphérique : —10°0 : Linard.

(1) Linard, 1925; Schlegel, 1934; Timmermans, 1919.

(2) Kohnstamm et Timmermans, 1909-10 et 1912-13; Timmermans, 1910-11.

3. Palier triphasique.

T.	10 m. % A.	25 P.	50	75	dt/dp.	dp/dt.	
—0°5	1	1	1	1	}	0,0385	26,0
7°5	—	228	—	—		0,0373	26,8
10°00	295	—	—	—	}	0,0370	27,0
12°00	—	—	—	350			
13°00	—	373	—	—	}	0,0362	27,6
15°00	—	—	—	430			
18°00	—	515	—	—	}	0,0385	26,0
20°00	568	—	565	—			
25°00	698	—	[675]	—	}	0,0356	28,0
30°00	840	—	838	—			
33°00	—	—	918	—	}	0,0375	26,6
				M =			
				δ =	1,136		

Littérature : —0°15 : Schlegel; —0°2 : Linard.

4. Mélanges de diverses concentrations.

a) 95 moles % d'aniline.

Nous avons essayé de déterminer les pressions de fin de fusion de ce mélange à diverses températures. Les valeurs que nous avons obtenues sont tout à fait aberrantes, sans doute à cause de la proximité de la température eutectique et de la température de fusion de l'aniline.

Valeurs obtenues à 0°0 : 280 kg/cm².

5°0 : 610 »

7°5 : 725 »

10°0 : 894 »

Pression atmosphérique : —9°30.

Littérature : —9°2 : Linard.

—9°40 : Schlegel.

b) 90 moles %.

De même que pour le mélange précédent, la fin de fusion est difficile à repérer, à cause de la proximité de la composition eutectique et de l'éloignement de la température eutectique.

Il résulte de ces deux causes une courbe de chute de pression très longue (la température de fin de fusion s'éloignant de plus

en plus de la température eutectique avec l'élévation de pression) et une très faible concentration de corps de fond.

C'est pourquoi les mesures au delà de 600 kg/cm² ne sont pas reproductibles, les valeurs données ci-dessous n'étant pas elles-mêmes rigoureusement exactes.

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
—1°5	1	—	—
		0,0143	69,7
2°5	280	—	—
		0,0156	64,0
5°0	440	—	—
		0,0145	68,0
7°5	610	—	—
	M =	0,0148	67,2
	δ =	1,050 (par extrapolation).	

Littérature : —1°5 : Linard.

c) 75, 50 et 25 moles %.

Ces mélanges ont été étudiés afin de déterminer la variation de température de fusion du palier triphasique. Cette mesure a été faite dans tous les cas de deux manières :

- 1) par la méthode des débuts de fusion;
- 2) par la méthode des paliers de fusion.

(cf. corps purs, ce Bull., 1935, 44, 42).

Les mesures étaient continuées jusqu'à concordance. En effet, dans ce genre de déterminations, on doit toujours craindre que le mélange que l'on a fait cristalliser sous pression ne soit pas homogène, à cause de la non miscibilité des liquides aux basses pressions. C'est pourquoi, avant la cristallisation brusque du liquide, on doit chauffer pendant un jour ou plus, à une température supérieure à la température de démixtion sous la pression déterminée, afin que les deux couches liquides puissent se mélanger par diffusion. Ces précautions augmentent naturellement de beaucoup la durée des expériences.

Les résultats ont été donnés plus haut, sous la rubrique « Palier triphasique ».

d) 10 moles %.			
T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
[—0°5	1]	—	—
10°00	228		
20°00	475	0,0405	24,7
25°00	590	0,0435	23,0
30°00	708	0,0420	23,6
35°00	830	0,0409	24,0
	M =	0,0417	23,9
	δ =	1,151 (extrapolé)	

Ici, contrairement à ce que nous avons observé pour les concentrations riches en aniline, seules les valeurs aux hautes pressions (à partir de 600 kg/cm² environ) correspondent à la branche cyclohexane-palier triphasique. En effet, comme on peut le voir sur le diagramme VI, en dessous de ces pressions, cette branche se raccourcit et au mélange 90 m. % de cyclohexane correspond déjà le palier triphasique.

Cependant, il est à remarquer que sous des pressions où la branche cyclohexane-palier triphasique n'existe plus, il est encore possible d'obtenir des valeurs de fin de fusion, correspondant sans doute à des systèmes non homogènes. Pour ces valeurs, il y a moyen de déterminer également la température de fusion du palier triphasique.

5. Variation de la concentration eutectique.

D'après les valeurs des dt/dp des deux composants (aniline : 0,0191, δ : 1,072; cyclohexane 0,0512, δ : 1,182) ou même du palier triphasique (dt/dp : 0,0372, δ : 1,136) on doit s'attendre à ce que la composition eutectique varie et que la concentration en aniline augmente.

Du fait qu'il ne nous a pas été possible de déterminer la pression de fin de fusion des mélanges proches de la composition eutectique, force nous a été de tracer sur le diagramme P- %, les diverses isobares sans tenir compte de ces valeurs et en admettant que la concentration eutectique ne varie pas.

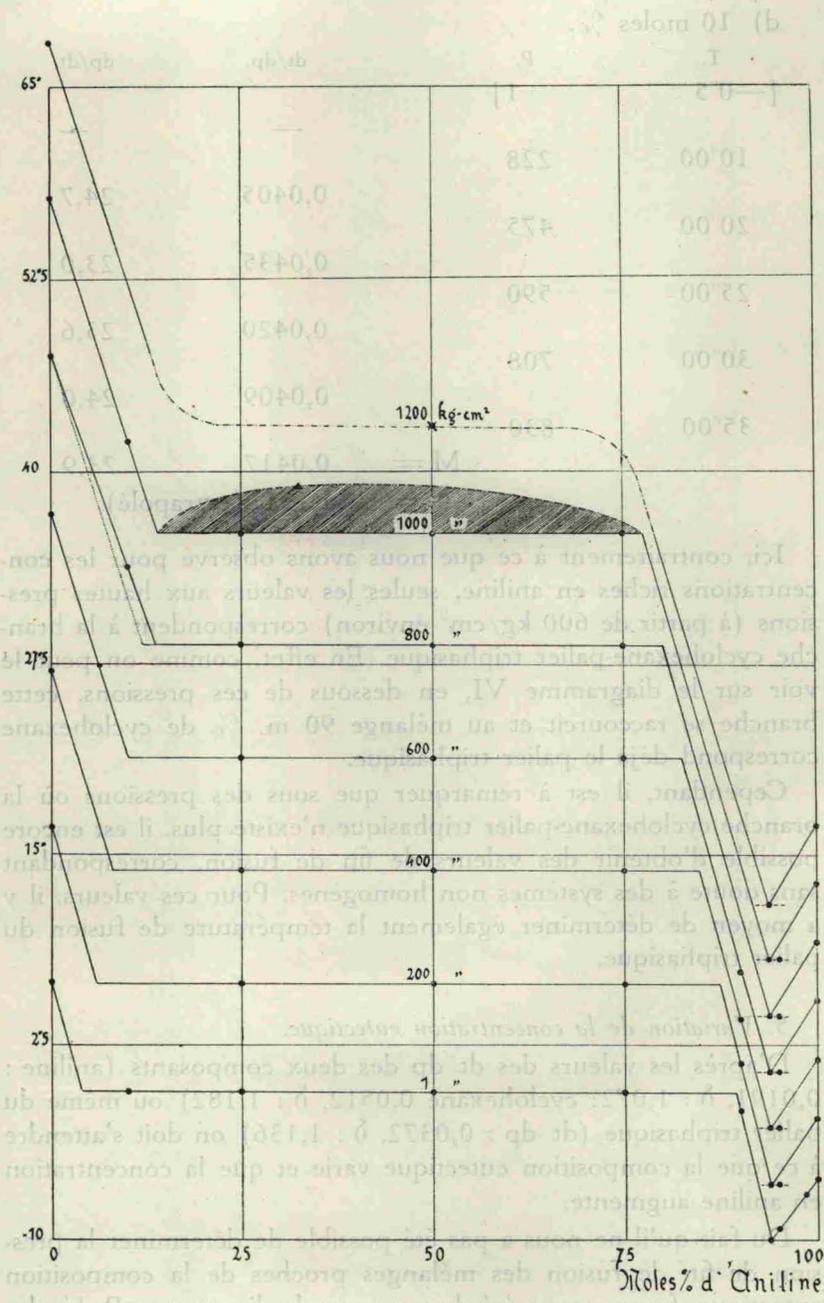


Diagramme VI.

En examinant ce diagramme (VI) on voit que les isobares déterminées de cette manière restent parallèles entre elles : il ne semble donc pas que, réellement, la composition du mélange eutectique varie beaucoup.

Il est probable qu'au delà de 1.200 kg/cm² (pression à laquelle le palier triphasique disparaît), la variation eutectique sera plus sensible, le dt/dp du cyclohexane étant supérieur à celui du palier triphasique (0,0512 et 0,0372).

6. *Variation de la longueur du palier triphasique.*

Les variations avec la pression des débuts et fins du palier triphasique ont été déterminées sur le diagramme.

P.	Limites du palier triphasique en moles % d'aniline.
1	3,9 — 89,5
200	5,8 — 87,4
400	7,9 — 85,0
600	10,0 — 82,6
800	12,0 — 80,2
1.000	13,9 — 77,6

On remarque que le palier diminue de longueur avec l'élévation de pression; au delà de 1.000 kg/cm² (aux environs de 1.100 kg/cm²) il disparaît avec la fin de l'existence du domaine de démixtion et l'on obtient une courbe continue de fusion (voir la ligne pointillée sur le diagramme VI.) La portion où les deux phases liquides existent encore sous 1.000 kg/cm² est indiquée sur le diagramme par une plage remplie de traits parallèles. Une valeur déterminée par Timmermans (1910-11) correspond parfaitement avec les nôtres.

V. — **Système Hexane + Nitrobenzène.**

A. **Sous pression atmosphérique.**

Le palier triphasique de ce mélange (T.C. : —1°5) est moins étendu que celui du système précédent : il s'étend depuis 14,7 jusqu'à 80 moles % de nitrobenzène. Ce système n'a jamais été

exploré dans toute son étendue, la température eutectique n'ayant pas encore été déterminée. Trois auteurs ont étudié la courbe de congélation : Timmermans, 1919; Hartenberg, 1926; Timofejew et Stachorsky, 1926. La T. C. D. est de 20°8. (Timmermans, 1911).

B. Sous haute pression.

La variation de la T. C. D. a été déterminée par Kohnstamm et Timmermans (1912); d'après Timmermans (1923) ce système appartient à la catégorie de la scission de 2^{me} espèce.

1. Constituants purs.

a) Hexane.

Le dt/dp de cette substance n'est pas connu. Sa température de congélation très basse ($-95^{\circ}1$, Timmermans et Martin, 1928) nous a empêché de l'étudier, nos appareils n'étant pas conçus pour l'obtention de telles températures. Il eut été d'ailleurs sans grand intérêt de connaître l'influence de la pression sur la température de fusion de cette substance, puisque la température eutectique du mélange n'a pas encore été déterminée à la pression atmosphérique.

b) Nitrobenzène. (Voir ce Bull., 1935, 44, 72).

T. C. : $5^{\circ}70$.

dt/dp (moy.) : 0,0220.

dp/dt (moy.) : 45,2.

δ : 1,078.

2. Palier triphasique.

Alors qu'il avait été facile de déterminer sous différentes pressions la température de fusion du palier triphasique du système aniline-cyclohexane, et d'en vérifier les résultats au moyen de deux méthodes, ici, nous ne sommes parvenu à la déterminer qu'au moyen de la méthode des débuts de fusion. Nos résultats concordent approximativement avec une valeur obtenue par Kohnstamm et Timmermans (l. c.).

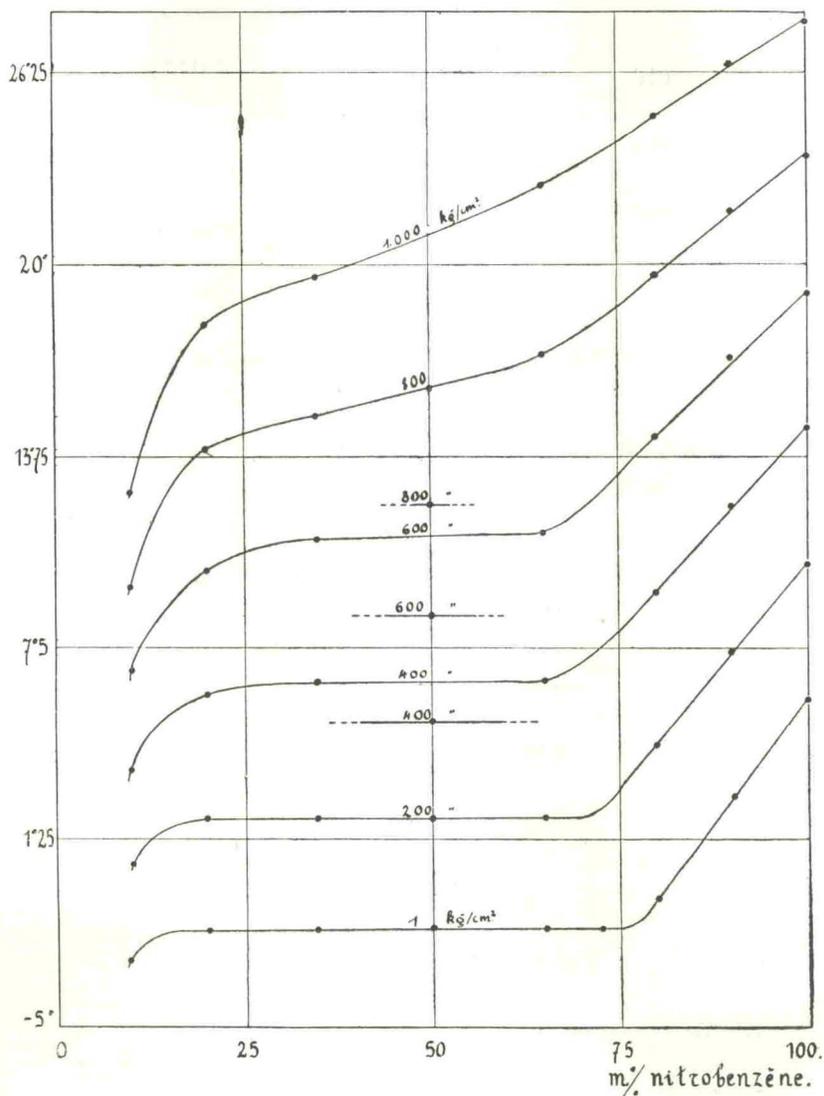


Diagramme VII.

Si l'on examine le diagramme VII, on voit que les diverses valeurs de fin de fusion forment des isobares qui ne concordent pas avec les paliers triphasiques.

T.	35 m. %	50 m. % P.	65 m. % (1)	dt/dp.	dp/dt.
-1°7	1	1	1	0,0172	58,2
0°0	110	—	—		
5°0	—	—	390		
7°5	513	—	—	0,0169	59,0
10°0	—	(660)	685		
12°5	800	—	—		
13°0	—	858	—	0,0173	57,6
			M =		
			δ =	1,063	

Littérature : 825 kg/cm² à 13°8 (Kohnstamm et Timmermans, 1912).

3. Mélanges de diverses concentrations.

a) 10 moles %.(1)

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
-2°6	1	0,0152	65,8
0°00	172		
6°65	604	0,0154	64,9
10°00	820	0,0155	64,4
		M =	0,0154
		δ =	1,056

b) 20 moles %.

[-1°86]	1	[0,0199]	[50,3]
5°0	[330-350]	—	—
10°00	597	0,0195	51,2
12°50	725	0,0197	50,8
15°00	852	0,0204	49,0
17°50	950	M =	0,0199
		δ =	1,073 (extrapolé)

(1) En moles % de nitrobenzène.

c) 35 moles %.

[—1°65]	1	[0,0213]	[47,0]		
12°50	665	}			
15°00	786			0,0207	48,4
16°50	850			0,0216	46,2
17°50	902			0,0216	46,4
		M =	0,0213 47,0		
		δ =	1,076 (extrapolé)		

d) 65 moles %.⁽¹⁾

[—1°7]	1		
10°00	506	0,0232	43,1
15°00	697	0,0261	38,2
17°50	802	0,0238	42,0
20°00	904	0,0245	40,8
		M =	0,0244 40,9
		δ =	1,089 (extrapolé)

Ces valeurs ne se rapportent pas à la fin de fusion du palier triphasique (—1°7), mais à celle d'un mélange biphasique, n'existant pas sous la pression atmosphérique à cause des deux phases liquides. Il en est de même pour les mélanges à 20 et 35 moles % d'aniline. Cependant l'extrapolation graphique des valeurs sous pression (au delà du domaine de démixtion) vers la pression atmosphérique donne des T. C. proches de celles du palier triphasique (—1°85, —1°65 et —1°7).

(1) Malgré un grand nombre d'essais, nous ne sommes pas parvenu à obtenir des valeurs concordantes pour le mélange à 50 m. %.

e) 80 moles %.

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
—0°8	1		
		0,0248	40,2
10°00	(1)		
15°00	635		
		0,0233	42,0
17°50	740		
		0,0263	38,0
20°00	835		
		0,0255	39,2
22°50	933		
		M = 0,0250	39,8
		δ = 1,092	

f) 90 moles %.

T.	P.	dt/dp.	dp/dt.
2°6	1		
		0,0233	42,9
10°00	318		
		0,0243	41,0
15°00	523		
		0,0234	42,6
20°00	736		
		0,0242	41,3
23°00	850		
		M = 0,0238	41,9
		δ = 1,086	

4. *Variation de la longueur du palier triphasique.*

A cause de l'écart entre les isobares et les pressions de fusion du palier triphasique, il n'est pas possible de déterminer, d'une manière précise, la variation de longueur du palier triphasique.

On remarque cependant que ce palier diminue rapidement de longueur et que sous 600 kg/cm², il ne couvre plus environ qu'un quart de l'ensemble des mélanges; au delà de 14°, il a complètement disparu.

(1) Il ne nous a pas été possible d'obtenir une valeur concordant avec les autres, à cette température. La pression de fin de fusion est toujours trop faible, sans que l'on puisse déterminer la cause de cette erreur.

C. Discussion.

Nous avons déjà fait remarquer que les résultats de la variation de la température de fusion du palier triphasique ne concordent pas avec les courbes de fusion sous différentes pressions. La divergence entre les résultats commence dès 200 kg/cm^2 , et sous 800 kg/cm^2 la différence entre les températures de fusion est de $3^{\circ}8$. La raison en est peut-être que les mélanges étudiés n'étaient pas homogènes, quoiqu'ils aient été maintenus longtemps à une température de loin supérieure à la T. C. D. : il est possible, qu'à cause des différences de densité de l'hexane et du nitrobenzène la diffusion soit extrêmement lente.

Cette explication ne peut cependant pas nous satisfaire tout-à-fait puisque nous avons obtenu des résultats concordants pour plusieurs mélanges, dont le traitement préalable aux mesures avait été différent.

D'après les expériences de Timmermans (1909-10) la T. C. D. disparaît au delà de $13^{\circ}8$ et 825 kg/cm^2 . En effet, son dt/dp est négatif et les isochores (de la T. C. et de la T. C. D.) se coupent sous la température et la pression citées plus haut : la T. C. D. devient négative. (Timmermans a rattaché ce cas à la scission de la 2^{me} espèce, 1923).

D'après l'examen de notre diagramme s'il n'est pas possible de déterminer avec certitude la pression sous laquelle se passe ce phénomène, on peut cependant prévoir que la température de disparition du palier triphasique se trouve aux environs de 14° .

C. — DISCUSSION GENERALE.

Au cours de ce chapitre, nous essayerons de dégager les quelques enseignements que peuvent fournir l'aspect des divers diagrammes établis à présent.

Nous laisserons de côté la question des mélanges à démixtion, celle-ci ayant fait l'objet de recherches expérimentales et théoriques de Timmermans (1910-11, 1923, 1935).

I. Systèmes à cristaux mixtes.

D'après les résultats obtenus pour le mélange p. dichlorbenzène-p. dibrombenzène, ainsi que par l'examen des résultats expérimentaux d'autres systèmes de ce type (cf. Ch. A, § I) établis par différents auteurs, on peut dire que les courbes de congélation (début et fin) se déplacent d'une façon à peu près symétrique;

de légers changements peuvent se produire dans l'allure générale des diagrammes quand les dt/dp des composants purs sont différents.

D'une façon générale, les valeurs des dt/dp des mélanges se placent approximativement entre les valeurs correspondantes des corps purs (tableau II).

II. Systèmes à complexes.

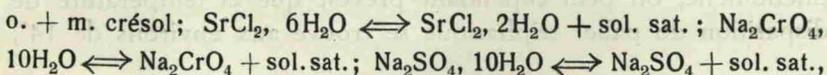
A. Fusion congruente.

Comme nous l'avons fait remarquer (Ch. B, § II_c), les courbes de fusion comprenant une combinaison et deux eutectiques sont formées en quelque sorte par l'accolement de deux courbes comprenant un composant commun. Dans ce cas, il est aisé de comprendre que de grands changements ne doivent pas être attendus sous l'effet de la pression.

Cependant l'allure générale du diagramme peut changer si la dissociation du complexe lors de la fusion augmente ou diminue sous pression. Dans ce cas, l'angle sous lequel vont se rejoindre les deux courbes partielles peut varier dans certaines proportions.

B. Fusion non congruente.

D'après les mélanges connus actuellement :



les variations de la transformation semblent suivre les mêmes règles que celles qui régissent le point eutectique.

Le système $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{sol. sat.}$ se complique du fait que la variation de volume à la fusion change de signe sous l'effet de la pression. (Cf. Tammann 1903, Timmermans 1919, Puschin 1927).

III. Systèmes à eutectiques.

La plupart des systèmes binaires étudiés jusqu'à présent sous haute pression, possédant un ou deux eutectiques, l'examen de ces derniers permet de tirer quelques conclusions quant à la variation de leur température et de leur concentration sous l'effet de la pression.

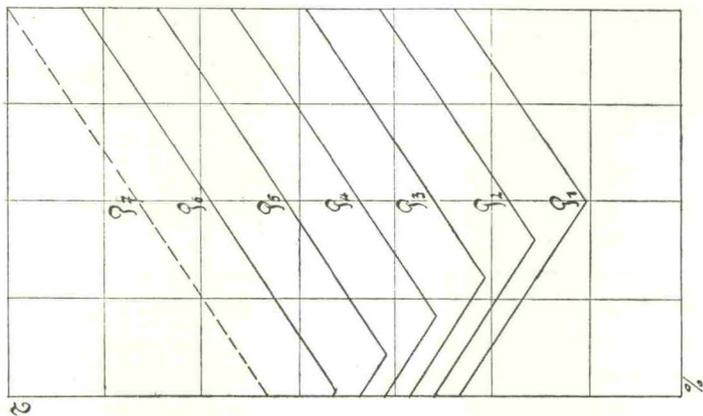


Diagramme X.

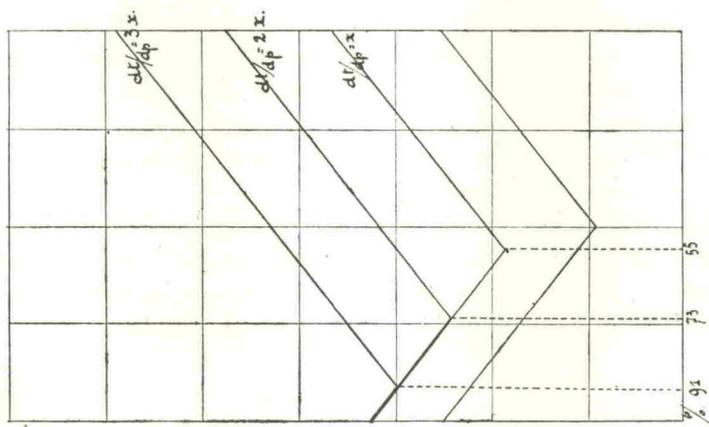


Diagramme IX.

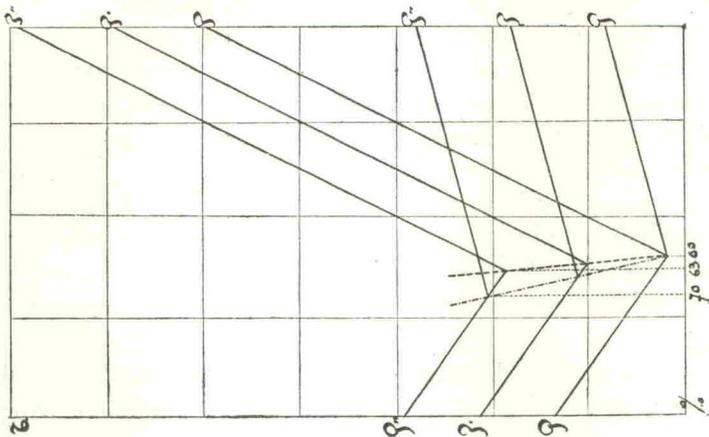


Diagramme VIII.

A. Variation de la concentration eutectique.

a) Sens de la variation.

La concentration eutectique augmente sous l'effet de la pression, en celui des composants possédant le plus petit dt/dp .

Ainsi que nous l'avons indiqué dans un mémoire précédent (1936) cette règle admise depuis longtemps (cf Roloff 1895, Van Laar 1901, etc.) n'est exacte que dans des limites assez étroites de température.

Nous avons démontré que, géométriquement, si la différence entre les températures de fusion des composants augmente en progression arithmétique, la variation de la concentration eutectique variera suivant une progression logarithmique qui tend vers zéro (diagramme VIII). De plus, nos expériences ont prouvé que si les températures de fusion sont très différentes, la concentration eutectique peut varier dans le sens contraire et c'est pourquoi il est préférable d'énoncer la règle citée plus haut de la façon suivante :

Sous l'effet de la pression, le mélange s'enrichira en celui des composants possédant le plus petit δ .

Nous croyons bon de rappeler que δ exprime l'inclinaison de la courbe de fusion sur l'axe des ordonnées et est la même expression que dt/dp avec cette différence qu'elle est indépendante de la température de fusion des substances considérées :

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

Dans le tableau V, nous avons réuni les résultats expérimentaux acquis actuellement sur la variation de la concentration eutectique sous l'effet de la pression. On peut remarquer que les changements de concentration se font toujours dans le sens prévu par notre règle. Le mélange naphthaline-benzène, qui avait servi à émettre notre hypothèse se comporte de façon à ce que la concentration eutectique augmente en naphthaline, dont le dt/dp est sensiblement plus grand que celui du benzène (0,0337 et 0,0267) mais dont le δ est plus petit (1,095 et 1,096) ; ceci étant dû à la différence entre les points de fusion des composants du mélange (74°6).

Il n'y a donc plus de doute que l'on peut prévoir le sens dans lequel se fera la variation de la concentration eutectique, quelles

(1) Pour plus détails, cf. ce Bull., 1935, 44, 121-136 et 1936, 45, 240.

que soient les températures de fusion des composants et leur élévation par rapport à la pression.

b) *Grandeur de cette variation.*

On peut admettre en première approximation, que la concentration eutectique augmentera d'autant plus vite en l'un des composants que celui-ci possède un dt/dp (ou un δ) différent plus de l'autre. Ceci découle des équations thermodynamiques régissant l'abaissement cryoscopique et, plus simplement de l'aspect général des diagrammes (diagr. IX).

Nous avons dit tantôt que la concentration eutectique varie d'autant moins vite que la différence entre les points de fusion des composants est grande (diagr. VIII).

Ces deux règles agissent en sens opposé l'une de l'autre : la concentration d'un mélange eutectique dont un des composants possède un grand dt/dp , mais une température de fusion élevée par rapport à l'autre composant, variera moins que si les températures de fusion étaient proches.

Donc, si l'on veut se faire une idée approximative du changement qui va se produire dans la concentration eutectique sous l'effet de la pression, il vaut mieux considérer δ que dt/dp .

c) *Limite de cette variation.*

De plus, la concentration eutectique tend vers une limite au fur et à mesure que la pression s'élève et que la concentration eutectique tend à rejoindre la composition d'un des corps purs. Cette concentration eutectique limite peut être extrêmement voisine d'un des corps purs; mais dans le cas où les dt/dp des composants se rapprochent de plus en plus sous l'effet de la pression, il en résulte que la concentration ne varie plus, quelle que soit sa composition.

Il s'ensuit que les grandeurs relatives du dt/dp ne peuvent donner qu'une idée très approximative de la grandeur de la variation de la concentration eutectique.

L'examen des valeurs consignées dans le tableau V le prouve : même si les composants de certains systèmes possèdent des dt/dp très différents, la concentration eutectique ne varie presque pas, surtout quand on se rapproche de la composition d'un des corps purs; ex. : le mélange cyclohexane-aniline.

Nous nous sommes demandé s'il n'est pas possible de calculer les valeurs théoriques de la variation de la concentration eutectique, et de voir si cette méthode ne donne pas de meilleurs résul-

tats que les approximations d'une méthode graphique, pour prévoir la grandeur de la variation eutectique.

Certains auteurs ont essayé d'établir une formule déterminant la variation de la concentration eutectique par rapport à la pression. Citons l'équation de Van Laar (1901) et celle plus simple de Roloff (1895) qui ne peuvent donner de bons résultats qu'aux environs de la pression atmosphérique, puisqu'elles font appel à des grandeurs dont on ne connaît qu'approximativement la variation sous l'effet de la pression (abaissement cryoscopique, chaleur latente de fusion).

Un autre type d'équation ne se basant que sur les températures de fusion des corps purs et de l'eutectique a été mise au point par Kordes dans une série de publications (1926-1928) :

$$\frac{T_a - T_e}{T_a} : \frac{T_b - T_e}{T_b} = \frac{a}{b}$$

Il a contrôlé l'application de cette formule aux hautes pressions pour le système $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (qui présente en plus de l'eutectique une série de cristaux mixtes instables) étudié expérimentalement par Hasselblatt (1921). La concordance étant assez bonne, nous avons calculé la concentration eutectique sous 1 et 1.000 kg/cm² pour tous les systèmes connus (tableau VI).

Les valeurs observées et calculées concordent assez bien dans plusieurs cas. On peut remarquer que la variation de la concentration eutectique du système naphthaline-benzène se fait dans le sens observé par nous et explicable suivant les grandeurs des δ , c'est à dire qu'elle augmente en naphthaline.

Cependant les divergences entre certaines valeurs calculées et expérimentales, empêche d'utiliser en tous cas une telle formule pour la détermination a priori de la concentration eutectique. Seule, la variation de la concentration eutectique, en valeur relative, de 1 à 1.000 kg/cm² tirées de ces grandeurs, concorde, aux erreurs d'expérience près, avec les valeurs observées. Cela revient à dire que jusqu'à 1.000 kg/cm², les grandeurs qui déterminent la concentration eutectique, c'est à dire le changement de volume à la fusion et la chaleur latente de fusion, ne subissent pas de grandes variations.

Il est à remarquer que la formule de Kordes est influencée par la dissociation chimique des molécules composantes et que, dans

TABLEAU V.

SYSTÈMES		COMPOSANT a		COMPOSANT b		EUTECTIQUE		CONCENTRATION EUTECTIQUE en m. % de a.		GRANDEURS RELATIVES A L'EUTECTIQUE		AUTEURS
a	b	dt/dp	δ	dt/dp	δ	dt/dp	δ	sous 1 kg/cm ²	sous 1000 kg/cm ²	dt/dp	δ	
Cyclohexane	Aniline	0,0372 ⁽¹⁾	1,136 ⁽¹⁾	0,0191	1,072	0,0179	1,069	6,2	≈6,2	< a < b	< a < b	Deffet, ce mémoire.
Benzène	Uréthane	0,0267	1,096	0,0092	1,029	0,0232	1,084	96,1	79,5	< a > b	< a > b	Deffet, 1936.
p. Xylène	o. Xylène	0,0333	1,113	0,0233	1,093	0,0220	1,093	26	?	< a < b	< a = b	Swallow et Gibson, 1934.
o. Crésol	Complexe o. + m. Crésol	0,0158	1,052	0,0128 ⁽²⁾	1,046 ⁽²⁾	0,0123	1,031	16,3	15,3	< a < b	< a < b	Deffet, ce mémoire.
p. Nitroanisol	Uréthane	0,0224	1,068	0,0092	1,029	0,0098	1,031	39	37	< a > b	< a > b	Puschin et Grebenschtikow, 1925.
Aniline	Phénate d'aniline	0,0191	1,072	0,0164	1,069	0,0182	1,069	92,25	90,55	< a > b	< a = b	Deffet, ce mémoire.
Phénate d'aniline	Phénol	0,0164	1,069	0,0126	1,040	0,0136	1,047	21,3	20,9	< a > b	< a > b	id. ibid.
p. Toluidine	Phénate de p. toluidine	0,0241	1,076	[0,0126	1,040] ⁽³⁾	0,0131	1,051	25	≈25	< a > b	< a > b	Puschin, 1926 (b).
Naphtaline	Uréthane	0,0337	1,095	0,0092	1,029	0,0106	1,033	15	≈15(?)	< a > b	< a > b	Kultascheff, 1915.
Naphtaline	Benzène	0,0337	1,095	0,0267	1,096	0,0234	1,087	12,5	13	< a < b	< a < b	Deffet, 1936.
Naphtaline	m. Dinitrobenzène	0,0337	1,095	0,0248	1,071	0,0237	1,073	56	≈50	< a < b	< a > b	Puschin, l. c.
Naphtaline	p. Toluidine	0,0337	1,095	0,0241	1,076	0,0259	1,082	29	≈29(?)	< a > b	< a > b	Kultascheff, 1915.
Naphtaline	Diphénylamine	0,0337	1,095	0,0260	1,080	≈0,0301 ⁽⁴⁾	≈1,090 ⁽⁴⁾	36,3	≈30	< a > b	< a > b	Roloff, 1895.
Diphénylamine	Uréthane	0,0261	1,080	0,0092	1,029	0,0126	1,041	39	24	< a > b	< a > b	Puschin et Grebenschtikow, l. c.
Diphénylamine	p. Nitroanisol	0,0261	1,080	0,0234	1,068	0,0182	1,063	48,5	≈48,5	< a < b	< a < b	Puschin, l. c.
Ca (NO ₃) ₂ , 4 H ₂ O	Cd (NO ₃) ₂ , 4 H ₂ O	0,0100	1,031	0,0070	1,021	0,0098	1,022	93	83,2	< a > b	< a > b	Hasselblatt, 1921.
Na	Na ₃ Hg	0,0083 ⁽⁵⁾	1,022	≈0,0080 ⁽⁵⁾	1,022	0,0073	1,025	85	≈85	< a > b	> a > b ⁽⁶⁾	Puschin et Grebenschtikow, l. c.

Remarques. — I. Citons pour mémoire le système à eutectique uréthane-monobrombenzène, étudié par Kultascheff, 1915; ni la concentration eutectique, ni la température de fusion du monobrombenzène ne sont connus sous haute pression.
 II. Cryohydrates. — D'une manière générale, on ne connaît pas le dt/dp d'un des composants (le sel pur), il n'est donc pas possible de déduire des conclusions de la variation de la température et de la température eutectique des quelques cryohydrates étudiés jusqu'à présent par Denecke (1919), Adams (1931 et 1932), Adams et Gibson (1932) et nous-même (1936).

(1) dt/dp et δ du palier triphasique.

(2) Valeur extrapolée.

(3) Le dt/dp de la combinaison équimoléculaire phénol-p. toluidine n'a pas été déterminé; d'après l'auteur, il doit être peu différent du dt/dp du phénol pur.

(4) Valeurs approximatives, calculées à partir des données de Roloff, dont les mesures n'ont pas dépassé quelques dizaines de kg/cm².

(5) D'après Bridgman, (1914, 1915).

(6) Ce résultat montre que l'une des valeurs expérimentales est fautive.

ce cas, il faudrait écrire la formule de la façon suivante :

$$\frac{T_a - T_e}{T_a} : \frac{T_b - T_e}{T_b} = \frac{na}{mb}$$

n et m étant le nombre de particules dissociées qui existent dans l'eutectique. Puisque nous n'avons pas apporté ces corrections, on peut dire que dans les cas où cette dissociation peut exister, elle n'est pas sensiblement influencée par l'élévation de pression.

B. Variation de la température eutectique.

Il existe quelques formules permettant de calculer la température eutectique à partir des températures de fusion des corps purs. Précédemment (1936) nous avons utilisé la formule de Washburn et Read (1915) à partir des températures et chaleurs de fusion des composants purs : sous 1.000 kg/cm² cette formule est encore applicable dans certains cas (en admettant que les chaleurs de fusion n'ont pas varié) mais il est évident que pour des pressions plus élevées on ne peut plus faire une telle approximation.

La formule de Kordes (l.c.) n'emploie que les températures de fusion des composants purs :

$$\left(\frac{T_b - T_e}{T_a - T_e} \right)^K = \frac{T_b}{T_a}$$

K est l'abaissement cryoscopique relatif de chacun des composants et est déterminé par l'équation suivante :

$$K = \left(\frac{T_b - T_e}{T_b} \right) = \left(\frac{T_a - T_e}{T_a} \right) \text{ quand } \frac{a}{b} = 1.$$

On en tire :

$$T_e = \frac{T_b - T_a \sqrt[K]{T_b : T_a}}{T_a - T_b \sqrt[K]{T_b : T_a}}$$

Nous avons consigné dans le tableau VI les valeurs de la température eutectique sous 1 et 1.000 kg/cm² calculées de cette façon : nous n'y avons indiqué que celles ne présentant pas une trop grande divergence avec les valeurs observées.⁽¹⁾

En général, même quand la concordance est assez bonne entre les valeurs observées et calculées, les dt/dp calculés sont plus

(1) En effet, dans plusieurs cas, les températures eutectiques calculées, tant à la pression atmosphérique que sous haute pression, dépassent la valeur observée de 10 à 15°.

grands que les valeurs obtenues par l'expérience : c'est à dire que d'après cette formule, on obtient des températures eutectiques calculées s'éloignant de plus en plus de la réalité à mesure que s'élève la pression. Ce résultat est logique et si l'on évalue le dt/dp par d'autres procédés, on arrive aux mêmes conclusions. Ainsi, d'après les diagrammes obtenus par construction géométrique (diagrammes VIII, IX et X), le dt/dp de l'eutectique est intermédiaire entre dt/dp des composants. Comme, par définition, la température eutectique ne peut dépasser la température de fusion d'un des composants, il faut nécessairement que le dt/dp devienne plus petit que celui des deux corps purs et que les isobares ne restent pas parallèles entre elles.

On arrive à la même conclusion en raisonnant sur la concentration eutectique qui ne peut devenir égale à celle d'un corps pur. Pour que cela ne se produise pas, il faut nécessairement que les courbes de congélation ne restent pas parallèles entre elles (diagramme X.)

D'après la formule de van 't Hoff sur l'abaissement cryoscopique ($K=RT^2/L$) on pouvait prévoir ce résultat : puisque L ne varie que très peu sous l'effet de la pression et que T s'élève, l'abaissement cryoscopique doit être de plus en plus considérable au fur et à mesure que la pression s'élève. (Puschin et Grebenschtikow, 1925).

On voit que, contrairement à ce que l'on attendait par construction géométrique et par calcul, le dt/dp eutectique doit tendre à devenir plus petit que celui de chacun des deux composants.

Parmi les systèmes connus, 6 sont dans ce cas (tableau V). On remarquera que ces mélanges ne présentent pas de grandes variations dans la concentration eutectique.

Les dt/dp eutectiques des autres mélanges sont intermédiaires entre les valeurs de cette constante des composants purs. Pour ceux-ci on n'a pas encore atteint ce que l'on pourrait appeler le stade d'équilibre de l'eutectique, caractérisé par le fait que les dt/dp des composants sont plus grands que le sien et que la variation de la concentration eutectique est faible.

En conclusion, on peut dire que nos connaissances sur les variations de température et de concentration eutectiques ne dépassent pas les limites de pression auxquelles elles ont été étudiées expérimentalement et que sous ces pressions il n'existe pas de formules permettant d'en déterminer la valeur, si l'on ne connaît que les températures de fusion de chacun des composants.

TABLEAU VI.

S Y S T È M E S		P R E S S I O N A T M O S P H É R I Q U E				1 0 0 0 K g / c m ²				D i f f é r e n c e e n t r e l e s d t / d p c a l c . e t o b s .	V a r i a t i o n d e l a c o n c e n t r a t i o n e u t e c t i q u e ⁽¹⁾ e n t r e 1 e t 1 0 0 0 k g / c m ²	
a	b	T e m p é r a t u r e e u t e c t i q u e		C o n c e n t r a t i o n e u t e c t i q u e ⁽¹⁾		T e m p é r a t u r e e u t e c t i q u e		C o n c e n t r a t i o n e u t e c t i q u e ⁽¹⁾			o b s e r v é e	c a l c u l é e
		o b s e r v é e	c a l c u l é e	o b s e r v é e	c a l c u l é e	o b s e r v é e	c a l c u l é e	o b s e r v é e	c a l c u l é e			
Cyclohexane	Aniline	-10°	-10°3	6,2	7,1	7°9	8°9	∞ 6,2	5,4	0,0013	0	-1,7
Benzène	Uréthane	4°1	1°4	96,1	85,2	27°4	28°6	79,5	74,6	0,0035	-16,6	-10,6
p. Xylène	o. Xylène	-36° ⁽²⁾	—	26 ⁽²⁾	29,1	∞ -14°	—	?	∞ 29	0,0062	?	0
o. Crésol	Complexe o. + m. Crésol	1°8	4°7	16,3	19,8	14°1	20°9	15,3	19,2	0,0039	-1	-0,6
p. Nitroanisol	Uréthane	34°2	—	39	43	43°7	—	37	40	-0,0014	-2	-3
Aniline	Phénate d'aniline	-11°7	-10°2	92,25	87	6°5	9°3	90,55	84,7	0,0013	-1,7	-2,3
Phénate d'aniline	Phénol	15°3	—	21,3	14,1	28°9	—	20,9	11,9	0,0109	-0,4	-2,1
p. Toluidine	Phénate de p. toluidine	9°1	—	25	37,1	22°2	—	∞ 25	29,1	-0,0089	0	-8
Naphtaline	Uréthane	42°8	44°9	15	13,8	53°4	54°7	∞ 15 (?)	8,8	-0,0024	0	-5
Naphtaline	Benzène	-3°5	0°1	12,5	12	19°9	25°0	13	14,2	0,0017	+0,5	+2,2
Naphtaline	m. Dinitrobenzène	51°0	—	56	56	74°1	—	∞ 50	50,4	0,0109	-6	-5,6
Naphtaline	p. Toluidine	30°3	23°9	29	23,6	54°2	62°9	∞ 29 (?)	18,7	0,0131	0	-4,9
Naphtaline	Diphénylamine	30°5	—	36,3	32,3	60°6 ⁽³⁾	—	—	30 ⁽³⁾	?	?	-2,3 ⁽³⁾
Diphénylamine	Uréthane	32°0	—	39	47,5	44°6	—	24	30	-0,0016	15	-17,5
Diphénylamine	p. Nitroanisol	20°5	—	48,5	51,4	38°7	—	∞ 48,5	49,3	0,0168	0	-2,1
Ca (NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Ca (NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	40°5	39°7	93	92,6	47°7	48°9	83,2	83,4	-0,0006	-9,8	-9,2
Na	Na ₃ Hg	20°8	—	85	—	28°2	—	∞ 85	—	—	0	—

- (1) En moles % de a.
(2) D'après Nakatsuchi, 1929.
(3) Cf. note 4, tableau V.

D. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Au moyen de l'analyse piézométrique nous avons déterminé l'influence de la pression sur la courbe de fusion de cinq mélanges organiques de types très divers : série ininterrompue de cristaux mixtes, complexe équimoléculaire à deux eutectiques, complexe à fusion non congruente et eutectique, démixtion et palier triphasique.

Les résultats très satisfaisants font de cette méthode un excellent moyen d'étude des courbes de fusion de mélanges binaires. La méthode paraît applicable aux très hautes pressions sans difficultés techniques excessives : grâce à l'appui financier du Fonds National de la Recherche Scientifique nous sommes occupés à la réalisation de cette seconde partie de nos recherches.

*
**

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur J. Timmermans qui n'a cessé de me conseiller et de m'encourager durant ces recherches, ainsi que le Fonds National de la Recherche Scientifique dont l'appui m'a permis de les réaliser.

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

BIBLIOGRAPHIE.

- L. H. ADAMS. — J. am. chem. Soc., 1931, **53**, 3008; 1932, **54**, 2229.
L. H. ADAMS et R. E. GIBSON. — J. am. chem. Soc., 1932, **54**, 4510.
K. BECK. — Z. phys. Chem., 1907, **58**, 425.
K. BECK et K. EBBINGHAUS. — Berichte, 1906, **39**, 3870.
C. A. BISCHOFF et E. FROELICH. — Berichte, 1906, **39**, 3965.
P. W. BRIDGMAN. — Phys. Review, 1914, II, 3, 157; 1915, II, **6**, 1.
G. BRUNI et F. GORNI. — Atti, 1899, V, A, **8**, II, 181; id., 1900, V, A, **9**, II, 326.
C. A. BUEHLER et E. H. SPREEN. — J. am. chem. Soc., 1934, **54**, 2061.
C. A. BUEHLER, J. H. WOOD, D. C. HULL et E. C. ERWIN. — J. am. chem. Soc., 1932, **54**, 2398.
R. S. DALE et C. SCHORLEMMER. — J. chem. Soc. London, 1883, **43**, 185.
H. M. DAWSON et C. A. MOUNTFORD. — J. chem. Soc. London, 1918, **113**, 923.

- L. DEFFET. — *Bul. Soc. chim. Belg.*, 1935, **44**, 42 et 97; *id.*, 1936, **45**, 213.
- W. DENECKE. — *Z. anorg. Chem.*, 1919, **108**, 1.
- G. DYSON. — *J. chem. Soc. London*, 1883, **43**, 466.
- J. J. FOX et M. F. BARKER. — *J. Soc. chem. Ind.*, 1918, **37**, 268.
- W. HARTENBERG. — Thèse Bruxelles, 1926 (inédit).
- M. HASSELBLATT. — *Z. anorg. Chem.*, 1921, **119**, 313.
- H. HUEBNER. — *Lieb. Ann.*, 1881, **210**, 328.
- G. A. HULETT. — *Z. phys. Chem.*, 1899, **28**, 629.
- G. W. KNIGHT, C. T. LINCOLN, G. FORMANEK et F. L. FOLLET. — *J. ind. eng. Chem.*, 1918, **10**, 9 et 239.
- PH. KOHNSTAMM et J. TIMMERMANS. — *Verslag Akad. A'dam*, 1912, 783.
- E. KORDES. — *Z. anorg. Chem.*, 1926, **154**, 93; 1927, **167**, 97; 1927-28, **168**, 177; 1928, **169**, 246 et **173**, 1.
- R. KREMANN. — *Monatshefte f. Chem.*, 1904, **25**, 1235.
- R. KREMANN et R. VON HOFFMANN. — *Monatshefte f. Chem.*, 1906, **27**, 109.
- H. R. KRUYT. — *Verslag Akad. A'dam*, 1910-11, IV, **19**, 32; *Z. phys. Chem.*, 1912, **79**, 657.
- N. V. KULTASCHEFF. — *Sitzungsb. Naturf. Ges. Dorpat*, 1911, **20**, 47; Thèse Dorpat, 1915.
- N. KURNAKOW et S. ZEMCUZNI. — *Z. phys. Chem.*, 1913, **83**, 481.
- F. W. KÜSTER. — *Z. phys. Chem.*, 1904, **50**, 65.
- P. LAURENT. — *Bul. Soc. chim. France*, 1935, V, **2**, 945; *C. r. Acad. Sc. Paris*, 1935, **201**, 554.
- F. A. LIDBURY. — *Z. phys. Chem.*, 1901, **39**, 451.
- J. LINARD. — *Bul. Soc. chim. Belg.*, 1925, **34**, 363.
- W. MEYERHOFFER. — *Z. phys. Chem.*, 1904, **48**, 109.
- F. MYLIUS. — *Berichte*, 1886, **19**, 999.
- A. NAKATSUCHI. — *J. Soc. chem. Ind., Jap.*, 1929, **32**, 333.
- E. PATERNO. — *Gazz. chim. ital.*, 1896, **26**, II, 363.
- N. A. PUSCHIN. — *Z. phys. Chem.*, 1925, **118**, 449; 1926, **124**, 16 (a); 1926, **124**, 217 (b); *Proc. serb. Roy. Acad.*, 1927, 161.
- N. A. PUSCHIN et J. V. GREBENSCHTIKOW. — *Z. phys. Chem.*, 1925, **118**, 276.
- M. ROLOFF. — *Z. phys. Chem.*, 1895, **17**, 325.
- H. SCHLEGEL (Mlle). — *J. Chim.-phys.*, 1934, **31**, 516 et 668.
- F. A. H. SCHREINEMAKERS. — *Z. phys. Chem.*, 1889, **29**, 577.
- J. C. SWALLOW et R. O. GIBSON. — *J. chem. Soc. London*, 1934, 18 et 440.
- G. TAMMANN. — *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903.
- J. TIMMERMANS. — *Verslag Akad. A'dam*, 1910-11, IV, **19**, 562; Thèse Bruxelles, 1911; *Bull. Acad. Belg.*, 1919, p. 767; *J. Chim.-phys.*, 1923; *Les Solutions concentrées*, Paris, 1935.

- J. TIMMERMANS et PH. KOHNSTAMM. — Verslag Akad. A'dam, 1909-10, IV, **18**, 267.
- J. TIMMERMANS et F. MARTIN. — J. Chim.-phys., 1928, **25**, 411.
- W. TIMOFEJEW et K. U. STACHORSKY. — J. ch. Ukraine, 1926, **2**, 395.
- J. J. VAN LAAR. — Lehrbuch der math. Chemie, Leipzig, 1901.
- E. W. WASHBURN et J. W. READ. — Proc. nat. Acad. Amer., 1915, **1**, 191.
- A. D. WINOGRADOW, A. M. TICHOMIROWA et N. N. E. EFREMOW. — Bul. Acad. Sc. U. R. S. S., classe Sci. math. nat., Sér. chim., 1936, 1027.
- V. WOANO. — J. Soc. chim.-phys. russe, 1916, **48**, 76.
- W. WÜRFEL. — Thèse, Marburg, 1896.
-