

la malamide gauche et la tartramide droite s'unissaient molécule à molécule pour former de beaux cristaux, tandis que les amides de même signe optique déposaient des cristaux mal formés. Les courbes de fusion des mélanges montrent nettement dans le premier cas une association du type racémique, dans le second on a un minimum eutectique sans maximum. Dès lors, on peut généraliser et situer ainsi des analogies de structure qu'il serait difficile de discerner autrement. C'est ce à quoi, M. *Timmermans*, principalement a consacré de nombreuses et intéressantes déterminations. Il a donné le nom de racémoïdes aux composés de cette espèce. On conclut généralement de ces essais, quand il y a un racémoïde, que les deux molécules sont construites sur deux modèles énantiomorphes qui ne diffèrent que par quelque détail, Br au lieu de OH, NH₂ au lieu de OH, etc., qui n'entame pas la ressemblance générale avec de vrais énantiomorphes.

Mes chers Collègues,

Comme vous l'avez pu constater, vous m'avez procuré une véritable occasion de remémorer en maints endroits le souvenir de l'un des vôtres, l'illustre *Alfred Werner*; j'aurais pu lui dédier cet exposé. Je présume volontiers que c'est cet hommage de l'un de ses plus fervents admirateurs qui m'a permis d'abuser de votre attention. Je vous remercie de tout cœur de la bienveillance avec laquelle vous avez bien voulu m'écouter.

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie
organique.

63. Mélanges binaires. Calcul des pressions de vapeur partielles à partir de la pression totale

par Ch. G. Boissonnas.

(25. III. 39.)

La détermination des pressions de vapeur partielles des deux composants d'un mélange binaire est nécessaire pour résoudre les problèmes relatifs à la distillation fractionnée ou, d'une manière plus générale, pour le calcul de l'activité. Si l'un des composants a une pression de vapeur négligeable, on peut mesurer directement la pression de vapeur du composant volatil et déduire l'activité de l'autre

composant par une des méthodes connues¹⁾. Si les deux composants sont volatils, on mesure la pression totale exercée par la vapeur en équilibre avec la solution, puis on analyse la vapeur. Dans un grand nombre de cas, il est avantageux de remplacer cette analyse de la phase gazeuse, longue et parfois difficile, par le calcul. En effet, la connaissance de la pression totale en fonction de la composition moléculaire du mélange liquide suffit au calcul des pressions partielles.

Lewis et *Murphree*²⁾ ont indiqué un calcul fondé sur un procédé analytique. L'application de cette méthode est très malaisée. Sans avoir connaissance de ce travail, nous avons décrit sommairement un calcul beaucoup plus simple³⁾. Nous croyons utile de l'exposer ici avec suffisamment de détails pour qu'il puisse être immédiatement utilisé. L'équation de *Gibbs-Duhem* pour les mélanges binaires peut être mise sous la forme¹⁾

$$\frac{\partial p_1}{\partial N_1} / \frac{\partial p_2}{\partial N_2} = \frac{p_1}{N_1} / \frac{p_2}{N_2} \dots \dots \dots (1)$$

où p_1 et p_2 sont les pressions de vapeur partielles, N_1 et N_2 les fractions moléculaires des composants. (Par définition, $N_1 = n_1/(n_1 + n_2)$ où n_1 et n_2 sont les nombres de molécules-grammes des composants 1 et 2.) Cette équation découle du fait que l'énergie libre (de même que l'énergie interne, le volume, l'entropie, etc.) est une fonction homogène du premier degré des masses des composants. Si les vapeurs s'écartent de la loi des gaz parfaits, les pressions partielles doivent être remplacées par les « fugacités ».

La connaissance de la pression totale $P = p_1 + p_2$ en fonction de la fraction moléculaire N_2 permet de calculer les pressions partielles p_1 et p_2 . En effet, remplaçant dans l'équation (1) p_1 par $P - p_2$ et remarquant que, par suite de la définition de la fraction moléculaire, $\partial N_1 = -\partial N_2$, on a

$$\frac{\partial p_2}{\partial N_2} = \frac{\partial P / \partial N_2}{1 - \frac{p_1}{p_2} \frac{N_2}{N_1}} \dots \dots \dots (2)$$

P et $\partial P / \partial N_2$ étant donnés, l'équation (2) montre que si l'on connaît la pression partielle p_2 correspondant à une composition N_2 quelconque différente de zéro ou de 1, on connaît la pente $\partial p_2 / \partial N_2$ correspondant à cette même composition. Il est donc possible de calculer une seconde valeur de p_2 (et par suite de p_1) voisine de la première. Procédant par échelons, on peut donc connaître p_2 (et par suite p_1) pour n'importe quelle composition.

¹⁾ Voir *G. N. Lewis* et *M. Randall*, « *Thermodynamics* », *McGraw-Hill*, New York, 1923.

²⁾ *W. K. Lewis* and *E. V. Murphree*, *Am. Soc.* **46**, 1 (1924).

³⁾ *Ch. G. Boissonnas*, *Arch. Gen.* **54**, 131 (1937).

Pour avoir un point de départ pour cette construction, il suffit d'utiliser la loi de *Raoult*, qui donne la pente à l'origine:

Quand $N_2 = 0$, $p_1 = p_1^0 N_1$ d'où $dp_1 = p_1^0 dN_1$. D'autre part, $P = p_1 + p_2$ d'où $dp_2 = dP - dp_1$. On a alors

$$dp_2 = dP - p_1^0 dN_1 = dP + p_1^0 dN_2 \dots \dots \dots (3)$$

et

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial N_2}\right)_{N_2=0} = p_1^0 + \left(\frac{\partial P}{\partial N_2}\right)_{N_2=0} \dots \dots \dots (4)$$

où $p_1^0 = P^0$ est la pression de vapeur du composant 1 pur.

Méthode de calcul.

Le domaine de compositions est divisé en un certain nombre de parties égales ΔN_2 . Les valeurs de p_2 et de p_1 sont calculées successivement. Les équations (2) et (3) peuvent alors s'écrire

$$\Delta p_2 = \frac{\Delta P}{1 - \frac{p_1}{p_2} \frac{N_2}{N_1}} \dots \dots \dots (2^*)$$

$$\Delta p_2 = \Delta P + P^0 \Delta N_2, \text{ quand } N_2 = 0 \dots \dots \dots (3^*)$$

Pour obtenir une précision en accord avec celle des mesures expérimentales de la pression totale P, il est en général suffisant de prendre $\Delta N_2 = 0,05$, c.-à-d. de construire vingt points.

Deux exemples feront mieux comprendre le procédé. Pour permettre une comparaison entre le calcul et l'expérience, nous avons choisi des systèmes pour lesquels les pressions de vapeur partielles ont été mesurées expérimentalement, par analyse de la phase gazeuse.

Système eau(1)-alcool éthylique (2).

Les pressions de vapeur de ce mélange ont été étudiées par un grand nombre d'auteurs. Il semble que les mesures de *Dobson*¹⁾ soient parmi les meilleures. La table 1 donne, dans tous les détails, le calcul de la pression partielle de l'eau, p_1 , et de celle de l'alcool, p_2 , à partir des valeurs obtenues par *Dobson* pour la pression totale P, à 25° C. Les pressions sont données en mm. de mercure. La première valeur de p_2 , pour $N_2 = 0,05$ est, d'après l'équation (3*)

$$p_2 = 8,45 + 23,75 \times 0,05 = 9,64.$$

La table 1 montre, sans autre explication, comment on obtient les valeurs suivantes de p_2 et p_1 , au moyen de l'équation (2*). La dernière colonne contient les valeurs de p_2 interpolées à partir des résultats des analyses de *Dobson*. Sur la figure 1, les cercles sont les valeurs expérimentales de *Dobson*, la courbe P est obtenue par interpolation, les courbes p_1 et p_2 sont les courbes calculées.

L'accord entre les courbes calculées et les mesures expérimentales est satisfaisant. Tous les calculs peuvent s'effectuer, en moins d'une heure, au moyen de la règle à calculer.

¹⁾ *Dobson*, Soc. **127**, 2866 (1925).

Table 1.
Système eau(1)-alcool éthylique (2) à 25°.

N_2	P	ΔP	N_2/N_1	p_1	p_2	$\frac{p_1 N_2}{p_2 N_1}$	$1 - \frac{p_1 N_2}{p_2 N_1}$	Δp_2	P_2 Dobson
0	23,75	8,45	0,0	23,75	0,0	—	—	—	
0,05	32,3	6,7	0,0526	22,56	9,64	0,123	0,877	7,64	
0,1	38,9	4,7	0,1111	21,62	17,28	0,139	0,861	5,46	18
0,15	43,6	3,0	0,1765	20,86	22,74	0,162	0,838	3,58	
0,2	46,6	2,2	0,2500	20,28	26,32	0,193	0,807	2,73	27
0,25	48,8	1,6	0,3333	19,75	29,05	0,227	0,773	2,07	
0,3	50,4	1,2	0,4285	19,28	31,12	0,266	0,734	1,63	31
0,35	51,6	1,0	0,5386	18,35	32,75	0,310	0,690	1,45	
0,4	52,6	1,0	0,6667	18,40	34,20	0,359	0,641	1,56	34
0,45	53,6	0,8	0,8181	17,84	35,76	0,408	0,592	1,35	
0,5	54,4	0,7	1,0000	17,29	37,11	0,466	0,534	1,31	37
0,55	55,1	0,8	1,223	16,68	38,42	0,531	0,469	1,71	
0,6	55,9	0,7	1,500	15,77	40,13	0,588	0,412	1,70	40
0,65	56,6	0,6	1,857	14,77	41,83	0,656	0,344	1,74	
0,7	57,2	0,6	2,333	13,63	43,57	0,730	0,270	2,22	44
0,75	57,8	0,6	3,000	12,01	45,79	0,786	0,214	2,80	
0,8	58,4	0,4	4,000	9,81	48,59	0,807	0,193	2,08	48
0,85	58,8	0,2	5,666	8,13	50,67	0,909	0,091	2,20	
0,9	59,0	0,1	9,000	6,13	52,87	1,04 (!)	—	—	53
0,95	59,1	-0,1	19,000	—	—	—	—	—	
1,0	59,0	—	—	0	59,0	—	—	—	

Pour $N_2 = 0,05$ $p_2 = 8,45 + 23,75 \times 0,05 = 9,64$

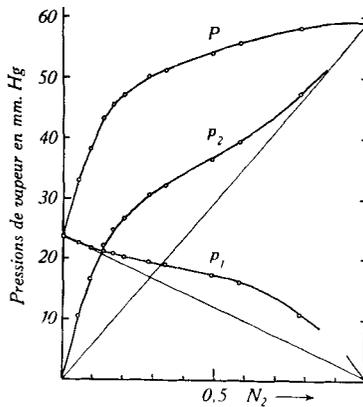


Fig. 1.

Pressions de vapeur dans le système eau(1)-alcool (2), à 25° C.

Courbe P: pressions totales, interpolées.

Courbe p_1 : pressions partielles de l'eau, calculées.

Courbe p_2 : pressions partielles de l'alcool, calculées.

Cercles: mesures de Dobson.

Système alcool éthylique(1)-chloroforme (2).

La table 2 donne, pour ce système, le calcul des pressions partielles d'après les valeurs de P mesurées par *Scatchard* et *Raymond*¹⁾ à 45° C. Les mesures sont suffisamment précises pour justifier un calcul plus serré pour les compositions comprises entre $N_1 = 0$ et $N_1 = 0,1$. La dernière colonne contient les valeurs de p_2 interpolées à partir des mesures de *Scatchard* et *Raymond*. Les résultats sont représentés sur la figure 2.

Table 2.
Système alcool éthylique(1)-chloroforme (2) à 45° C.

N_2	P	ΔP	N_2/N_1	P_1	P_2	$\frac{P_1 N_2}{P_2 N_1}$	$1 - \frac{P_1 N_2}{P_2 N_1}$	ΔP_2	$\frac{P_2}{S. et R.}$
0,0	172,8	27,2	0	172,8	0	—	—	—	
0,05	200	33	0,0526	164,16	35,84	0,241	0,759	43,5	36
0,1	233	33	0,1111	153,7	79,34	0,2155	0,7845	42,05	78
0,15	266	32	0,1765	144,6	121,39	0,2105	0,7895	40,55	119,5
0,2	298	28	0,2500	136,06	161,94	0,210	0,790	35,45	161
0,25	326	25	0,3333	128,6	197,39	0,217	0,783	31,9	195
0,3	351	21	0,4285	121,7	229,3	0,227	0,773	27,2	226
0,35	372	19	0,5386	115,5	256,5	0,2425	0,7575	25,1	255
0,4	391	12,5	0,6667	109,4	281,6	0,259	0,741	16,9	279
0,45	403,5	12,5	0,8181	105,0	298,5	0,288	0,712	17,55	299
0,5	416	10,5	1,0000	100,0	316,05	0,316	0,684	15,35	316
0,55	426,5	8,5	1,223	95,1	331,4	0,351	0,649	13,1	330
0,6	435	6	1,500	90,5	344,5	0,394	0,606	9,9	342
0,65	441	6	1,857	86,6	354,4	0,454	0,546	11,0	354
0,7	447	4	2,333	81,6	365,4	0,521	0,479	8,35	364,5
0,75	451	3	3,000	77,2	373,8	0,620	0,380	7,9	374,5
0,8	454	—	4,000	72,3	381,7	0,758	0,242	—	384
Pour $N_2 = 0,05$ $p_2 = 27,2 + 172,8 \times 0,05 = 35,84$									
N_1	P	ΔP	N_1/N_2	P_2	P_1	$\frac{P_2 N_1}{P_1 N_2}$	$1 - \frac{P_2 N_1}{P_1 N_2}$	ΔP_1	$\frac{P_2}{S. et R.}$
0,0	433,5	5,0	0	433,5	0	—	—	—	
0,01	438,5	3,5	0,0101	429,16	9,34	0,464	0,536	6,53	
0,02	442,0	2,9	0,0204	426,13	15,87	0,547	0,453	6,4	425,5
0,03	444,9	2,5	0,0309	422,6	22,27	0,586	0,414	6,0	
0,04	447,4	1,9	0,0417	419,1	28,3	0,596	0,404	4,7	419
0,05	449,3	1,6	0,0526	416,3	33,0	0,664	0,336	4,77	
0,06	450,9	1,4	0,0638	413,1	37,8	0,698	0,302	4,63	413,5
0,07	452,3	1,2	0,0753	409,9	42,4	0,727	0,273	4,40	
0,08	453,5	1,0	0,0870	406,7	46,8	0,755	0,245	4,08	408,5
0,09	454,5	0,7	0,0989	403,6	50,9	0,784	0,216	3,24	
0,10	455,2	—	0,1111	401,1	54,1	—	—	—	404
Pour $N_1 = 0,01$ $p_1 = 5,0 + 433,5 \times 0,01 = 9,34$									

¹⁾ George Scatchard and C. I. Raymond, Am. Soc. **60**, 1275 (1938).

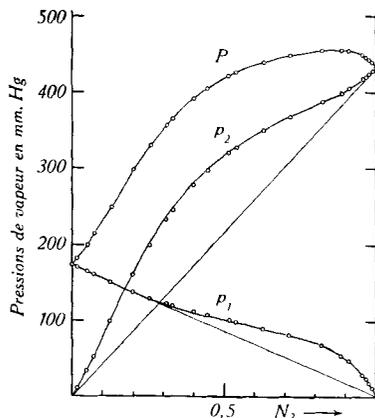


Fig. 2.

Pressions de vapeur dans le système alcool(1)-chloroforme (2) à 45° C.

Courbe P: pressions totales, interpolées.

Courbe p₁: pression partielle de l'alcool, calculée.

Courbe p₂: pression partielle du chloroforme, calculée.

Cercles: mesures de *Scatchard et Raymond*.

Remarques concernant l'emploi de la méthode.

1° La précision du calcul dépend de celle de l'interpolation de P.

2° La précision est d'autant meilleure que le produit

$$\frac{p_1 N_2}{p_2 N_1}$$

est plus petit (il est toujours plus petit que 1 en valeur absolue). Quand ce produit se rapproche de l'unité, la précision diminue rapidement. Ceci a lieu dans les cas suivants.

a) Dans le voisinage d'un maximum ou d'un minimum de P.

On a alors $p_1 = P N_1$ et $p_2 = P N_2$ d'où

$$\frac{p_1 N_2}{p_2 N_1} = 1.$$

Pour le mélange eau-alcool à 25° C, la pression totale passe par un maximum (59,1 mm. Hg.) pour $N_2 = 0,95$ environ. On a alors $p_2 = 59,1 \times 0,95 = 56,2$ et $p_1 = 59,1 \times 0,05 = 2,95$. Dans le voisinage de ce point, une application irraisonnée de la méthode conduit naturellement à des résultats imprécis.

b) Dans certains cas particuliers, par exemple pour une solution presque idéale dont les deux composants auraient, à l'état pur, une pression de vapeur voisine. (La solution idéale correspond à $p_1 = p_1^0 N_1$ et $p_2 = p_2^0 N_2$ d'où

$$\frac{p_1 N_2}{p_2 N_1} = \frac{p_1^0}{p_2^0}).$$

Ces cas particuliers, étant faciles à déceler grâce au critère indiqué, ne compromettent pas la sécurité du calcul.

- 3^o *Scatchard* et *Raymond* remarquent que, pour le mélange alcool-chloroforme, il est probable que les fugacités soient différentes des pressions de vapeur, et que, d'autre part, les fugacités ne soient pas additives. La table 2 et la figure 2 montrent que, malgré celà, la correspondance entre les valeurs de p_1 et p_2 calculées et mesurées est suffisante pour justifier l'emploi du calcul.

Université de Genève, Laboratoire de Chimie
inorganique et organique.

64. Über ein Alkaloid aus *Vallesia glabra*

von M. Hartmann und E. Schlittler.

(28. III. 39.)

Vallesia glabra, in Argentinien gemeinhin Ancoche genannt, ist ein Strauch aus der Familie der Apocynaceen. Die Pflanze wurde 1904 erstmals von *Mainini*¹⁾ untersucht, und es gelang ihm der Nachweis eines in dieser Pflanze vorkommenden Alkaloids, das er Vallesin nannte. *Mainini's* Bemühungen um die Reindarstellung der neuen Base waren erfolglos, er wies lediglich ihre Toxizität nach und behauptete mehrere Male, ein krystallisiertes Pikrat erhalten zu haben. Im Juli 1934 haben *G. V. Stuckert* und *Manuel Paya* am Chemiker-Kongress in Buenos-Aires über das krystallisierte Alkaloid Vallesin aus *Vallesia glabra* vorgetragen. Nach einem sehr komplizierten und langwierigen Prozess gelang es diesen Autoren, aus frischen oder trockenen Blättern sowie aus der Rinde von Zweigen ein krystallisiertes Alkaloid darzustellen. *Stuckert* und *Paya* geben den Schmelzpunkt der reinen Base mit 184—185^o an, ferner beschreiben sie ihre Löslichkeitsverhältnisse und recht eingehend ihre Farbreaktionen.

Wir sind im Herbst 1934 in den Besitz eines Versuchsquantums von Ancocherinde gekommen, jedoch waren damals alle Isolierungsversuche vergeblich. Im Herbst 1935 erhielten wir erneut ein Quantum *Vallesia*-Blätter, die von einem Apotheker in der Nähe der Provinzstadt Catamarca für uns gesammelt worden waren. Nach dem im experimentellen Teil geschilderten Verfahren gelang es uns verhältnismässig leicht, krystallisiertes Vallesin in einer Ausbeute von ca. 0,3 % zu erhalten. Das Alkaloid kann am besten aus absolutem

¹⁾ Diss. *Mainini*, 1904.