

cyl-L-glycinamide (XIX—GI). Après 3 jours à 20° sous agitation et lente concentration au vide à la moitié du volume, on ajoute 50 cm³ d'acétate d'éthyle, filtre, lave le précipité à l'acétate d'éthyle puis au méthanol et sèche au vide. On obtient 385 mg (61%) de N-CBO-S-benzyl-L-cystéinyl-L-tyrosyl-L-isoleucyl-L-glutaminyl-L-glutaminyl-S-benzyl-L-cystéinyl-L-prolyl-L-leucyl-glycinamide de F. 260°.

C ₆₆ H ₈₈ O ₁₄ N ₁₂ S ₂	Calculé C 59,26	H 6,63	O 16,75	N 12,57	S 4,79%
(1337,58)	Trouvé ,, 58,36	,, 6,74	,, 17,03	,, 12,64	,, 5,06%

La scission des groupes protecteurs par le sodium dans l'ammoniac liquide et l'oxydation par aération de la solution aqueuse sont conduites selon *du Vigneaud* et coll.⁷⁾.

SUMMARY.

The syntheses of four analogues of oxytocine are described: one with a phenylalanyl residue replacing the isoleucyl residue, one with a leucyl residue replacing the isoleucyl residue, one with a valyl residue replacing the isoleucyl residue, and one with a glutaminyl residue replacing the asparaginy residue.

Laboratoire de Chimie Organique et Pharmaceutique
de l'Université, Genève.

Laboratoires de Chimie Pharmaceutique *Sandoz*, Bâle.

169. Etude théorique et expérimentale de l'équilibre de dissociation du sulfate de calcium pur et naturel aux températures élevées

par Ch. Tschappat et R. Pièce.

(13 III 56)

Introduction.

La décomposition thermique du sulfate de calcium selon la réaction: $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ présente un grand intérêt technique du fait que ce corps est très répandu dans la nature (anhydrite, gypse). L'inconvénient de ce procédé est qu'il requiert un chauffage à haute température; une décomposition appréciable du CaSO_4 ne débute qu'aux environs de 1400° C.

En examinant les diverses études consacrées à ce problème, on est étonné de l'incertitude des résultats qui parfois sont nettement contradictoires¹⁾.

¹⁾ *E. Mitscherlich*, J. prakt. Chem. **83**, 485 (1861); *J. P. Boussingault*, Ann. Chim. et Phys. [4] **12**, 419 (1867); *O. Dammer*, Handb. der anorganischen Chemie, Stuttgart, **2**, 315 (1894); *H. Moissan*, Traité de chimie minérale, Paris, **3**, 550 (1904); *K. Zulkowski*, Chem. Industrie **22**, 349 (1899); *R. Abegg*, Handb. der anorganischen Chemie, Leipzig, **2**, 136 (1905); *A. Ditte*, Etude générale des sels, Paris, **2**, 325 (1906).

Les premiers auteurs²⁻⁶⁾ qui l'ont abordé se sont surtout attachés à déterminer le «point de fusion» du sulfate de calcium et la proportion relative de sel dissocié à différentes températures. Cependant *Marchal*⁷⁾ et *Zawadski*⁸⁾ ont fait un pas en avant en précisant les conditions statiques de la dissociation du CaSO_4 , et on leur doit les résultats les plus importants dans ce domaine (v. p. 1434).

D'après *Zawadski*, seules les valeurs obtenues après chauffage à 1200°C correspondraient à des pressions d'équilibre (v. tableau 5, p. 1436). Selon cet auteur, le sulfate de calcium se présenterait d'ailleurs sous deux modifications différentes: gypse déshydraté et anhydrite. Lors de sa dissociation, cette seconde variété conduirait à la formation de sulfate basique à tension de dissociation plus faible. *Kocyan*⁹⁾ et *Serdynkow*¹⁰⁾ ont formulé des remarques analogues. Par contre *Newman*¹¹⁾ a montré plus récemment qu'il ne se forme pas de sulfate basique de calcium entre 1200 et 1545°C . Il met au contraire en évidence l'existence d'un mélange eutectique $\text{CaO}-\text{CaSO}_4$ à faible teneur en oxyde de calcium et fondant vers 1363°C . Cette température correspond assez bien à ce que d'autres auteurs ont appelé «point de fusion» de CaSO_4 .

Nous nous sommes proposé de déterminer à nouveau, par la méthode statique, les valeurs de la pression de dissociation du sulfate de calcium dans un domaine de température plus étendu et dans des conditions bien définies.

Partie théorique.

D'après *Kelley*¹²⁾ et *Bichowsky-Rossini*¹³⁾ les enthalpies molaires de formation et les entropies molaires des substances participant à la réaction ont les valeurs suivantes:

	ΔH_{298} kcal · mole ⁻¹	S_{298}^0 cal · mole ⁻¹ · deg ⁻¹
CaO (s)	-146,8	9,5
SO ₂ (g)	-70,9	59,23
½ O ₂ (g)	0	24,51
CaSO ₄ (s)	-338,7	25,6

²⁾ *H. Hoffmann & H. Mostowitsch*, Bull. Amer. Inst. Min. Eng. **25**, 51 (1909).

³⁾ *R. Curti*, Chim. Industria **20**, 274 (1938).

⁴⁾ *W. Graham*, Z. anorg. Chem. **81**, 256 (1913).

⁵⁾ *P. P. Budnikoff & J. Syrkin*, Chem. Ztg. **47**, 22 (1923).

⁶⁾ *K. Lossjew & S. N. Nikitin*, J. Chem. Ind. russe **6**, 169 (1929).

⁷⁾ *G. Marchal*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **177**, 1300 (1923); Bull. Soc. chim. France **39**, 401 (1926); J. Chim. phys. **13**, 38 (1926).

⁸⁾ *J. Zawadski*, Roczniki Chem. **5**, 488 (1925); **8**, 358 (1925); **10**, 501 (1930); Z. anorg. Chem. **205**, 180 (1932).

⁹⁾ *A. Kocyan*, Thèse EPF, Zürich 1948.

¹⁰⁾ *J. Serdynkow*, Ž. obšč. Chim. **10**, 1306 (1940).

¹¹⁾ *E. Newman*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **27**, RP 1413 (1941).

¹²⁾ *K. Kelley*, The Entropies of Inorganic Substances. Bur. of Min. Bull. **350** (1932), et Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. VII. The Thermodynamic Properties of Sulphur and its Inorganic Compounds, ibid. **406** (1937).

¹³⁾ *M. Bichowsky & F. Rossini*, The Thermochemistry of the Chemical Substances, Reinhold Publ. Corp., New York 1936.

Les capacités calorifiques molaires de ces substances sont données¹²⁾ (en cal·mole⁻¹·deg⁻¹) par les expressions (entre parenthèses les domaines de validité):

$$\text{CaO} : c_p = 10,00 + 4,84 \cdot 10^{-3} T - 1,08 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (273-1173^\circ \text{K}),$$

$$\text{SO}_2 : c_p = 11,40 + 1,41 \cdot 10^{-3} T - 2,04_5 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (300-2500^\circ \text{K}),$$

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 : c_p = 4,13_5 + 0,13 \cdot 10^{-3} T - 0,94 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (300-5000^\circ \text{K}),$$

$$\text{CaSO}_4 : c_p = 18,52 + 21,97 \cdot 10^{-3} T - 1,57 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (273-1373^\circ \text{K}).$$

De ces données on déduit pour la réaction $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ les valeurs de l'enthalpie et de l'enthalpie libre molaires de réaction à 298° K:

$$\Delta H_{298} = 121 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}; \quad \Delta G_{298}^0 = 100,8 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1};$$

ainsi que, par intégration¹⁴⁾:

$$\Delta H = 118,8 + 7,015 \cdot 10^{-3} T - 7,80 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,5 \cdot 10^3 T^{-1} \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}.$$

$$\Delta G^0 = 118,8 - 7,015 \cdot 10^{-3} T \ln T + 7,80 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,25 \cdot 10^3 T^{-1} \\ - 23,95 \cdot 10^{-3} T \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$

Le tableau 1 contient les valeurs de ΔH et de ΔG^0 obtenues pour les températures comprises entre 1400 et 1700° K. Il donne aussi les valeurs de la constante d'équilibre tirée de la relation $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ ainsi que de la pression totale $P = p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2}$, déduite du fait que $p_{\text{SO}_2} = 2 p_{\text{O}_2}$ et $K_p = p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$.

Tableau 1.

T °K	ΔH kcal · mole ⁻¹	ΔG^0 kcal · mole ⁻¹	K_p	P mm Hg
1400	113,5	29,5	$2,44 \cdot 10^{-4}$	1,2
1450	112,6	26,3	$9,91 \cdot 10^{-4}$	3,1
1500	112,2	23,6	$3,77 \cdot 10^{-4}$	7,5
1550	111,1	20,7	$1,22 \cdot 10^{-3}$	16,4
1600	110,2	17,8	$3,74 \cdot 10^{-3}$	34,6
1650	109,3	14,9	$1,07 \cdot 10^{-2}$	69,6
1700	108,3	12,0	$2,83 \cdot 10^{-2}$	133,5

Partie expérimentale.

a) *Principe de la méthode statique de mesure des pressions de dissociation.* Le solide à étudier est placé dans une enceinte étanche munie d'un dispositif manométrique. Après avoir réalisé un vide initial aussi poussé que possible (de l'ordre de 10^{-3} mm Hg), on note, en fonction de la température et de la durée de l'expérience, la pression engendrée par la dissociation. On s'assure qu'il s'agit bien d'un état d'équilibre en vérifiant que la pression correspondant à une température donnée prend toujours la même valeur aussi bien quand le système atteint cette température par échauffement que par refroidissement.

En opérant de cette manière on constate qu'on se trouve bien en présence d'un équilibre monovariant entre le sulfate de calcium et ses produits de décomposition. La constante d'équilibre est ainsi déterminée à toute température en fonction de la pression totale mesurée à cette température.

¹⁴⁾ G. N. Lewis & M. Randall, Thermodynamics and Free Energy of Chemical Substances, McGraw Hill, New York 1923.

b) *Dispositif expérimental* (fig. 1). 1. *Four*¹⁵⁾. Le four électrique F, de 250 mm de longueur, est calorifugé par une couche extérieure de 50 mm de vermiculite exfoliée. Il est chauffé par trois baguettes Silicarbon N° 473 B montées en série, disposées symétriquement autour de son axe et alimentées par un autotransformateur T de 1,8 kVA sous une tension primaire de 225 volts. La température maximum compatible avec ce type de corps de chauffe est de 1450° C environ. Elle est maintenue constante à l'aide d'une résistance R à réglage fin.

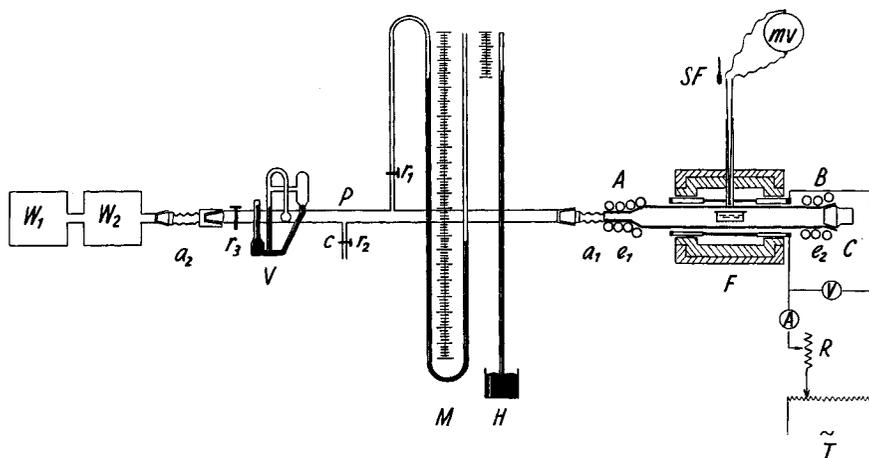


Fig. 1.

Dispositif expérimental.

2. *Tube de réaction et nacelle*. Parmi les tubes réfractaires destinés à contenir la nacelle, les tubes de silice de 2,5 mm d'épaisseur de paroi se sont révélés inutilisables après trois chauffages à 1200° C; de même des tubes de zircon (Leco, Corp. U.S.A.) ne donnèrent pas de résultats satisfaisants au-dessus de 1300° C car ils devenaient poreux également. Par contre les tubes en mullite «Triangle H 5» de la Morgan Crucible Ltd. à Londres, ont permis d'effectuer des mesures reproductibles jusqu'à 1430° C. Ces tubes, de 750 mm de longueur, de 22 mm de diamètre intérieur et de 3,5 mm d'épaisseur, ont une extrémité effilée (A) raccordée avec le manomètre (M) et la pompe à vide. Un joint rodé en pyrex RN 20/10 (B) permet d'introduire la nacelle dans le four.

Nacelle: parmi différents matériaux réfractaires examinés, seul le platine n'a pas été attaqué par les produits de la dissociation du sulfate de calcium. La nacelle, de 40 mm de longueur, de section carrée de 10 mm de côté et de 0,3 mm d'épaisseur, munie d'un couvercle perforé, peut contenir des charges de 1,5 à 1,8 g de CaSO₄. Nous avons effectué toutes nos mesures avec la même nacelle.

3. *Production du vide*. Une pompe à diffusion à mercure (W₂) montée en série avec une pompe à palette (W₁) permet d'obtenir un vide de 10⁻³ mm Hg dans l'ensemble du dispositif. Elle est reliée au tube laboratoire par une rampe en verre pyrex (P) de 11 mm de diamètre intérieur et munie à ses extrémités de deux raccords souples «Boa» à joints rodés (a₁—a₂). Une première dérivation latérale (b) est reliée par un rodage RN 5/10 au manomètre en U (M). Une deuxième dérivation (c) communique avec l'extérieur. Un rodage RN 11/10 sert à fixer le vacustat V. Les robinets à vide (r₁, r₂, r₃) et les rodages sont graissés avec de l'«Apiezon M» qui n'est pas attaquée par l'anhydride sulfureux. Un

¹⁵⁾ Nous remercions M. R. Pahud de la Fonte Electrique S.A. à Bex qui nous a obligeamment remis ce four ainsi que les tubes Leco.

dispositif de réfrigération à eau (e_1 — e_2) prévient le ramollissement de la picéine utilisée pour connecter le tube réfractaire au reste du dispositif.

4. *Mesure de la pression et de la température. Précision.* Pour la mesure des pressions de 10^{-3} à 1 mm Hg nous utilisons le vacustat V qui sert au contrôle du fonctionnement de la pompe à diffusion et à la mesure de la pression résultant du dégazage ou de la porosité éventuelle du tube réfractaire. Les pressions résultant de la dissociation du CaSO_4 sont mesurées par le manomètre en U (M) appliqué sur une échelle graduée. Sur le même support est fixé un baromètre (H) indiquant la pression atmosphérique. La lecture de celle-ci et la mesure simultanée de la différence de hauteur du mercure dans les deux branches du manomètre donnent la valeur de la pression régnant dans le dispositif. Précision de la lecture: $\pm 0,5$ mm Hg.

La température est mesurée par un couple thermoélectrique Pt—Pt,Rh (13%) (étalonné par le *Bureau Fédéral des Poids et Mesures*), situé dans la zone isotherme du four. Il est relié à un millivoltmètre *Trüb-Täuber* permettant de déterminer des températures atteignant 1450°C environ. Une table indique, en millivolts et en fonction de la température ambiante, la correction de soudure froide à apporter à la mesure. La précision de lecture du millivoltmètre est de $\pm 0,05$ mv ce qui correspond à une erreur de $\pm 4^\circ$ sur la température lue entre 1200 et 1450°C . Le couple a été placé à l'extérieur du tube réfractaire pour qu'il ne soit pas exposé aux vapeurs sulfureuses qui peuvent modifier sa force électromotrice. Il a été tenu compte de l'écart constant de 15° entre la température du centre de la nacelle contenant le sulfate de calcium, et la température mesurée par le thermocouple. En outre, des mesures de répartition de la température à l'intérieur du tube de mullite, en présence de la nacelle de platine, ont montré qu'une zone de température constante à $\pm 4^\circ$ régnait sur une distance de 70 mm.

c) *Analyse chimique des échantillons de sulfate de calcium* (tableau 2). Les résultats de nos analyses chimiques indiquent qu'il s'agissait de produits particulièrement purs. La présence d'un peu de CaCO_3 dans l'échantillon c (gypse naturel en roche) n'affecte pas la précision des mesures si l'on prend soin d'éliminer le CO_2 issu de la dissociation, totale vers 920°C (voir essai d'étanchéité à 1000°C).

Tableau 2.

Analyse des différents échantillons de sulfate de calcium après déshydratation à 400°C

Echantillon	Perte au feu à 400°C , %	SiO_2 + insol. %	Fe_2O_3 + Al_2O_3 %	CaO %	SO_3 %	Total %
a)	20,84 $\pm 0,03$	inf. à 0,02	inf. à 0,001	41,27 $\pm 0,30$	59,05 $\pm 1,0$	100,32 $\pm 1,3$
b)	20,93 $\pm 0,03$	0,06 $\pm 0,01$	non dosable	41,07 $\pm 0,30$	59,30 $\pm 1,0$	99,77 $\pm 1,3$
c)	16,65 $\pm 0,05$	0,55 $\pm 0,05$	non dosable	40,45 $\pm 0,30$	55,87 $\pm 1,0$	96,87*) $\pm 1,3$
d)	1,84 $\pm 0,30$	0,10 $\pm 0,02$	non dosable	41,40 $\pm 0,30$	58,90 $\pm 1,0$	100,40 $\pm 1,3$
Calculé pour CaSO_4 chimiquement pur				41,19	58,81	100,00
*) Teneur en CaCO_3 3,20%.						

d) *Marche d'une expérience. — Réversibilité de la réaction. — Résultats.* — 1. *Marche d'une expérience.* Vérification de l'étanchéité du dispositif: si, après 8 à 12 h à la température ambiante, la pression, initialement de 10^{-3} mm Hg, ne dépasse pas 0,2 mm Hg, l'étanchéité est jugée satisfaisante. On répète le même contrôle dans l'intervalle de température

de 1473 à 1700° K: la pression ne doit pas dépasser 0,5 mm Hg après 6 à 8 h. Le choix de cette dernière valeur est lié au fait qu'à 1473° K et pour un écart de 4° sur la température (correspondant à la précision de lecture du millivoltmètre), l'écart résultant sur la pression de dissociation du CaSO_4 est précisément de 0,5 mm Hg. On laisse refroidir le four et on introduit la nacelle contenant 1,5 à 1,8 g de CaSO_4 finement pulvérisé et calciné à 400° C jusqu'à poids constant. On contrôle à nouveau l'étanchéité à froid comme précédemment. En élevant la température jusqu'à 1273° K environ, on constate toujours une augmentation de la pression (jusqu'à 30 mm Hg dans certains cas) due à des traces d'eau et de carbonates contenues dans l'échantillon. On élimine alors ces gaz (H_2O et CO_2) en abaissant la pression à $\pm 10^{-3}$ mm Hg, jusqu'à ce que celle-ci reste constante à $\pm 0,05$ mm près. On élève ensuite progressivement la température jusqu'à 1425° K à l'intérieur du tube de mullite. A cette température le CaSO_4 commence à se dissocier d'une manière appréciable et la pression atteint 3 mm Hg. On continue ensuite l'expérience aux températures supérieures.

2. *Réversibilité de la réaction.* A toute température la pression atteint très rapidement une valeur qui se maintient constante pendant plusieurs heures. Aussi avons-nous admis qu'il suffisait de maintenir le système 2 à 3 h à la température voulue pour que la pression mesurée correspondît bien à la pression d'équilibre à cette température. Nous avons d'ailleurs encore deux autres critères pour nous assurer de cet état d'équilibre: d'une part, en opérant par refroidissement (recombinaison des gaz préalablement dégagés; réaction plus lente que la réaction de dissociation) et d'autre part en éliminant, à l'équilibre pour une température donnée, une certaine quantité de gaz jusqu'à ce que la pression fût abaissée de quelques millimètres de mercure. On provoque ainsi la décomposition d'une nouvelle quantité de sulfate, ce qui doit rétablir la pression d'équilibre à sa valeur initiale. Cette expérience a donné dans chaque cas des valeurs égales à celles que l'on obtient par chauffage ou par refroidissement, aux erreurs de lecture près. De plus ces mêmes expériences ont été répétées dans la plupart des cas avec des charges différentes d'un même échantillon (1,5 à 1,8 g).

3. *Résultats* (tableau 3). Les chiffres 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux valeurs obtenues à la dissociation, à la recombinaison et après élimination de gaz (moyenne arithmétique de 4 mesures); m représente la moyenne de l'ensemble des trois déterminations. L'erreur indiquée correspond à une incertitude de $\pm 4^\circ$ sur la température lue.

4. *Remarque.* Lorsqu'on dépasse la température de 1625° K environ, nous avons toujours constaté un débordement hors de la nacelle du produit qui entre en fusion. Cet effet se manifeste précisément dans le domaine de température que différents auteurs ont appelée «température de fusion» du CaSO_4 ²⁾⁵⁾⁹⁾ et qui, selon Newman¹¹⁾, correspond à la fusion de l'eutectique $\text{CaO}-\text{CaSO}_4$.

Il convenait donc de s'assurer que cette masse fondue — qui adhère au tube réfractaire en limitant de ce fait la durée de son utilisation — ne réagissait pas chimiquement avec la matière du tube, ce qui aurait déplacé l'équilibre dans le sens endothermique. Nous avons préparé dans ce but un mélange de 25% de CaO libre et de 75% de CaSO_4 , à partir de quantités appropriées de CaCO_3 et de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ purs ou puriss., intimement mélangées sous forme d'une pâte aqueuse qui était séchée à l'étuve, puis finement pulvérisée et calcinée à 950° C jusqu'à poids constant.

Les pressions de dissociation obtenues avec ce mélange sont identiques, aux erreurs d'expérience près, à celles que nous avons observées avec nos différents échantillons de sulfate de calcium. Il est donc certain que, d'une part, le CaO en excès dans le mélange n'a pas modifié la pression d'équilibre aux différentes températures et que, d'autre part, il n'y a pas eu de réaction chimique gênante avec le tube de mullite. L'examen de la nacelle après expérience montre que le produit restant ne présente pas l'aspect d'une masse ayant fondu. En effet, le point de fusion du mélange à 25% de CaO est supérieur à 1700° K.

Tableau 3.
Pressions de dissociation mesurées avec différents échantillons de sulfate de calcium (en mm Hg).

T° K	Echantillon a)			Echantillon b)			Echantillon c)			Echantillon d)			
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	m
1425	3	3	3	3 ± 0,5	3	3	3	3	3	3 ± 0,5	3	3	3 ± 0,5
1450	4	4	4	4 ± 0,5	4	4	—	—	—	—	4	4	4 ± 0,5
1475	6	6	6	6 ± 0,5	6	6	6	6	6	6 ± 0,5	6	6	6 ± 0,5
1500	8	8	9	8 ± 0,5	9	—	9	9 ± 0,5	8	—	8	8	8 ± 0,5
1525	12	12	11	12 ± 1	12	12	13	12 ± 1	—	—	12	12	12 ± 1
1550	17	17	17	17 ± 1	17	17	—	17 ± 1	17	17	17	17	17 ± 1
1575	24	25	24	24 ± 2	24	24	24	24 ± 2	24	24	24	23	24 ± 2
1600	32	33	33	33 ± 2	33	33	—	33 ± 2	33	—	33	33	33 ± 2
1625	40	41	40	40 ± 2	41	—	41	40 ± 2	41	41	41	—	41 ± 2
1650	60	60	60	60 ± 3	61	60	60	60 ± 3	60	61	60	61	60 ± 3
1675	81	82	81	81 ± 4	81	—	81	81 ± 4	81	79	81	82	81 ± 4
1700	106	106	105	106 ± 6	106	—	106	106 ± 6	106	—	107	—	107 ± 6

Echantillons: a) Sulfate de calcium dihydraté *Merck*

b) Gypse naturel cristallisé (Marienglas, Bex)¹⁶⁾

c) Gypse naturel en roche (Granges)¹⁶⁾

d) Anhydrite naturelle cristallisée (Leissingen)¹⁶⁾.

¹⁶⁾ Nous remercions M. le Dr. G. Pièce de la *Gips-Union S.A.* à Bex qui a bien voulu nous procurer ces différents échantillons.

Interprétation des résultats.

a) *Pression P et constante d'équilibre K_p*. L'examen des résultats contenus dans le tableau 3 montre que le logarithme de la pression peut être représenté avec une bonne approximation en fonction de l'inverse de la température absolue par la relation:

$$\log P_{\text{mm Hg}} = -\frac{14024}{T} + 10,280. \quad (1)$$

Sachant que $P = 1436,4 \cdot K_p^{2/3}$ mm Hg, on obtient aussi pour la constante d'équilibre K_p :

$$\log K_p = -\frac{21036}{T} + 10,684. \quad (2)$$

Remarque: Connaissant K_p par la relation fondamentale $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, on calcule facilement la pression totale P des produits gazeux issus de la réaction de dissociation en partant des relations suivantes:

$$K_p = p_{\text{SO}_2} \cdot (p_{\text{O}_2})^{1/2} \text{ et } p_{\text{SO}_2} = 2/3 P; p_{\text{O}_2} = P/3,$$

d'où

$$P = 1,89 K_p^{2/3} \text{ atm ou } P = 1436,4 K_p^{2/3} \text{ mm Hg.}$$

La représentation graphique de $\log P$ en fonction de $1/T$ est donnée par la fig. 2. Les points indiqués correspondent aux valeurs moyennes obtenues à chaque température pour les quatre échantillons et pour le mélange $\text{CaO} + \text{CaSO}_4$ (1 + 3). Remarquons que la pression mesurée à 1625° K ($1/T = 6,15 \times 10^{-4}$) est légèrement inférieure à celle que donne la relation (1). Cette anomalie serait due, à notre avis, au phénomène de fusion de l'eutectique $\text{CaO}-\text{CaSO}_4$.

b) *Enthalpie molaire de réaction ΔH* . Par analogie entre l'équation expérimentale (2) et l'équation de *van't Hoff* intégrée, en admettant en première approximation que ΔH est constant dans l'intervalle d'intégration, on aura:

$$\log K_p = -\frac{\Delta H}{2,3 RT} + B, \quad (3)$$

et on calcule comme valeur moyenne de ΔH dans l'intervalle de température de 1425 à 1700° K :

$$\Delta H = 96,2 \pm 0,25 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}.$$

L'erreur calculée correspond à un écart de $\pm 4^\circ$ sur la température absolue.

c) *Enthalpie libre molaire de réaction ΔG°* . En combinant la relation (4) $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ avec la relation expérimentale (2), on trouve pour l'enthalpie libre molaire de réaction:

$$\Delta G^\circ = -48,868 \cdot 10^{-3} \cdot T + 96,2 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}. \quad (5)$$

d) *Comparaison de nos résultats avec les valeurs expérimentales connues* (tableaux 4 et 5 et fig. 2). Nos valeurs sont d'un ordre de grandeur totalement différent de celui des valeurs obtenues par *Marchal*⁷⁾ et par *Zawadski*⁸⁾ en partant du gypse déshydraté (voir

Tableau 4.

Comparaison de nos valeurs avec celles de Marchal et de Zawadski pour le gypse déshydraté.

T en °K	Pressions mesurées, en mm Hg		
	Marchal	Zawadski	ce mémoire
1273	8	—	$0,1_3 \pm 0,0_2^*)$
1278	—	7,8	$0,2_2 \pm 0,0_2^*)$
1371	—	23,2	$1,1 \pm 0,1^*)$
1373	24,1	—	$1,2 \pm 0,1^*)$
1418	—	34,4	$2,5 \pm 0,2^*)$
1428	39,3	—	$3,0 \pm 0,5$
1472	—	66,7	$5,6 \pm 0,5$
1473	67,7	—	$5,8 \pm 0,5$
1503	98,0	—	$9,0 \pm 0,5$
1508	—	103,6	$9,5 \pm 0,5$

*) Valeurs calculées par extrapolation de la relation expérimentale (1).

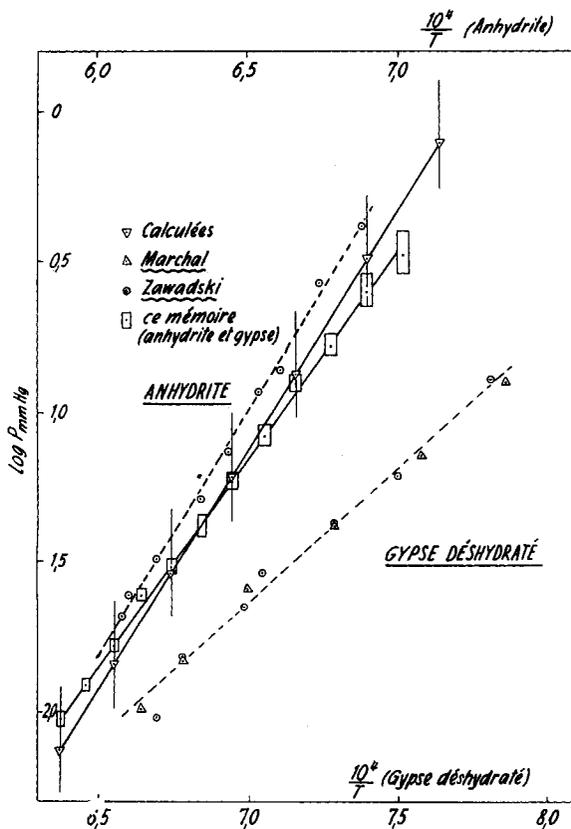


Fig. 2.

tableau 4); elles sont par contre du même ordre de grandeur que celles que *Zawadski* a mesurées avec l'anhydrite obtenue par chauffage prolongé du gypse à 1200° C (voir tableau 5).

Tableau 5.

Comparaison de nos valeurs avec celles de Zawadski pour l'anhydrite.

T en ° K	Pressions mesurées, en mm Hg	
	<i>Zawadski</i>	ce mémoire
1453	2,4	4,4 ± 0,5
1501	5,7	8,6 ± 0,5
1553	13,4	17,9 ± 1
1585	20,5	27,4 ± 2
1625	35,0	44,7 ± 2
1646	49,4	57,5 ± 3
1675	—	80,7 ± 4
1700	—	107,2 ± 6

La fig. 2 traduit graphiquement ces résultats ($\log P_{\text{mm Hg}}$ en fonction de $1/T$).

Les valeurs trouvées par *Marchal* et par *Zawadski* pour les pressions de dissociation du gypse déshydraté paraissent inexplicables. Peut-être le matériau constituant la nacelle (porcelaine chez *Marchal*, nature inconnue chez *Zawadski*) intervenait-il dans la réaction de dissociation en favorisant celle-ci dans le sens endothermique? Mais dans ce cas les valeurs beaucoup plus faibles obtenues par *Zawadski* avec l'anhydrite resteraient inexplicées puisque cet auteur semble avoir utilisé le même genre de nacelle dans ses différentes expériences.

Quant à l'explication proposée par *Zawadski* (l'anhydrite conduisant à la formation de sulfate basique à tension de dissociation plus faible), elle ne nous satisfait pas. En effet, la courbe représentant le logarithme de la pression en fonction de l'inverse de la température absolue ne présente aucun changement de direction, qui aurait indiqué la formation de sulfate basique ou d'un autre composé défini. Au contraire la courbe est sensiblement une droite et l'on peut conclure avec *Newman*¹¹⁾ qu'il ne se forme aucun produit intermédiaire pendant la dissociation, dans l'intervalle de température de 1425 à 1700° K.

Comparaison de nos résultats avec les valeurs calculées par la thermodynamique. Nos valeurs expérimentales de la pression sont assez voisines des valeurs calculées, comme il ressort de la fig. 2. On constate toutefois qu'aux températures supérieures à 1650° K nos résultats s'éloignent quelque peu des valeurs calculées. Ce déplacement peut être attribué au fait que nous avons extrapolé les relations

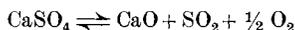
numériques utilisées pour les capacités calorifiques molaires, au delà de leur intervalle de validité expérimentale. Cependant l'écart est faible et demeure à toute température inférieur à l'erreur calculée résultant d'une incertitude de $\pm 0,2 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$ sur $\Delta c_{p,298}^{12}$). L'importance de cet écart ne pouvait donc être constatée que par des mesures nouvelles dans l'intervalle de température envisagé. Par contre, l'écart élevé existant entre la valeur moyenne de ΔH calculée et notre valeur expérimentale moyenne (resp. $111 \pm 2 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ et $96,2 \pm 0,25 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) est dû au manque de précision des mesures de pression aux basses températures. D'autre part il eût fallu pouvoir maintenir constantes et mesurer les températures supérieures à 1500° K , à $\pm 0,2^\circ$ près au lieu de $\pm 4^\circ$ pour voir diminuer l'incertitude sur les valeurs correspondantes de la pression. Malheureusement ces exigences étaient incompatibles avec les appareils de mesure dont nous disposions.

Les enthalpies libres molaires de réaction ΔG^0 calculées à partir de la relation 5 sont en bon accord avec les valeurs théoriques et comprises à toutes températures dans les limites d'erreur résultant d'une incertitude de $\pm 0,2 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$ sur $\Delta c_{p,298}$.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

1. L'étude de la dissociation thermique du sulfate de calcium a été reprise par la méthode statique dans l'intervalle de température s'étendant de 1425 à 1700° K . On a utilisé un matériau réfractaire (mullite) présentant toutes garanties d'étanchéité à ces températures et une nacelle en platine de manière à éviter que l'équilibre de dissociation ne soit influencé par des éléments étrangers susceptibles de réagir avec CaSO_4 . Les échantillons de sulfate de calcium avaient une pureté de 99 à 100% .

2. On a montré que la réaction de dissociation est réversible et qu'elle a lieu selon l'équation:



La courbe figurative du logarithme de la pression de dissociation en fonction de la température absolue réciproque est sensiblement rectiligne et ne présente aucune discontinuité qui indiquerait la formation d'un sulfate basique de calcium à pression de dissociation plus faible ou plus élevée. Toutefois, on a enregistré à 1625° K des pressions légèrement plus faibles, vraisemblablement dues à la fusion de l'eutectique $\text{CaO} - \text{CaSO}_4$.

3. On a montré que des échantillons de sulfate de calcium d'origine et de structure cristalline différentes, préalablement chauffés à poids constant à 400° C , conduisent aux mêmes valeurs de la pression de dissociation (aux erreurs d'expérience près).

4. Nos valeurs de la pression de dissociation du sulfate de calcium entre 1425 et 1700° K sont représentées avec une bonne approximation par la relation :

$$\log P_{\text{mm Hg}} = - \frac{14024}{T} + 10,280.$$

Les valeurs expérimentales de *Marchal*⁷⁾ et celles particulièrement élevées de *Zawadski*⁸⁾ n'ont pas été confirmées.

5. Les valeurs pour P, Kp et ΔG^0 sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir des données des tables de constantes thermodynamiques.

Lausanne, Laboratoire de Chimie-Physique
de l'Ecole Polytechnique de l'Université.

170. Über *Friedel-Crafts*'sche Synthesen mit aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen.

1. Mitteilung

von E. Baserga und H. Hopff.

(20. VI. 56.)

In früheren Arbeiten¹⁾ wurde gezeigt, dass *Friedel-Crafts*'sche Synthesen mit aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden können. Trotzdem sind einige dieser Synthesen bisher auf aromatische Kohlenwasserstoffe beschränkt, von denen die Umsetzung mit Phtalsäureanhydrid besonders wichtig erscheint.

Während unsere Versuche, Phtalsäureanhydrid mit Pentan und Hexan in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid zur Reaktion zu bringen, bisher gescheitert sind, gelang es uns, Cyclohexan mit Phtalsäureanhydrid unter bestimmten Bedingungen zu einem Produkt der erwarteten Zusammensetzung C₁₄H₁₂O₂ umzusetzen.

Bei Verwendung von vollständig wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde keine Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Cyclohexan erreicht; dagegen wurde ein hochsiedender Kohlenwasserstoff isoliert, der sich nach Sdp. und Brechungsindex mit dem von *Nenitzescu*²⁾ beschriebenen Dimethyl-dicyclopentyl als identisch erwies.

¹⁾ H. Hopff, Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 482 (1932); H. Hopff & C. Nenitzescu, ibid. **69**, 2244 (1936).

²⁾ C. Nenitzescu, Liebigs Ann. Chem. **491**, 189 (1931).