

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. HOLDEN, «Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments», Ed. T. W. GOODWIN, Academic Press, London 1965, p. 475 ff.
- [2] A. STOLL & E. WIEDEMANN, *Helv.* 42, 679 (1959).
- [3] A. F. H. ANDERSON & M. CALVIN, *Nature* 184, 285 (1962).
- [4] R. WILLSTÄTTER & M. ISLER, *Liebigs Ann. Chem.* 390, 269 (1912).
- [5] J. G. CONIGLIO & F. T. WOLF, *Phyton* 17, 189 (1961).
- [6] H. METZNER & S. STRUSS, *Z. Naturforsch.* 18b, 707 (1963).
- [7] R. SIGNER, K. ALLEMANN, E. KÖHLI, W. LEHMANN, H. MEYER & W. RITSCHARD, *Dechema-Monographien* 27, 32 (1956).
- [8] H. FISCHER & A. STERN, «Die Chemie des Pyrrols» II/2, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1940, p. 331.
- [9] J. H. C. SMITH & A. BENITEZ, «Moderne Methoden der Pflanzenanalyse» IV, Herausg. K. PAECH & M. V. TRACEY, Springer, Berlin 1955, p. 149.

## 98. Calorimètre pour la mesure des chaleurs de mélange des liquides

par J. G. Fernández García et C. G. Boissonnas

(17 XII 65)

Les calorimètres utilisés jusqu'à présent pour la mesure des chaleurs de mélange des liquides, notamment ceux qui ont été décrits par CARROLL & MATHEWS [1], BOISSONNAS & CRUCHAUD [2], VAN DER WAALS & HERMANS [3], MCGLASHAN [4] et HOLLEMAN [5], présentent des inconvénients auxquels nous avons cherché à remédier. En effet, les uns comportent une phase vapeur, ce qui nécessite une correction et diminue de ce fait la précision, les autres, évitant ce défaut, sont en revanche de construction et d'utilisation difficiles.

Le calorimètre que nous décrivons ici, et qui nous a permis de mesurer les chaleurs de mélange de couples d'alcane, est facile à construire. Il permet des mesures à des températures comprises entre 0° et 70°. Les quantités de liquide sont de 0,5 à 2 g. La phase vapeur est entièrement éliminée par remplissage du calorimètre avec du mercure, ce qui a pour effet secondaire de rendre très rapide l'homogénéisation du mélange. De plus, lorsque le mélange est accompagné d'une absorption de chaleur [6], celle-ci est compensée par un apport d'énergie électrique. Dans ces conditions, l'appareil permet d'évaluer des effets thermiques de l'ordre de 0,005 joule, ce qui, pour une capacité calorifique de 50 joules/degré, correspond à des différences de température de 10<sup>-4</sup> degré.

*Description du calorimètre* (voir fig. 1). Le calorimètre, fait de pyrex, comprend un corps central rempli de mercure et deux tubes latéraux dans la partie supérieure desquels sont introduits les deux liquides à mélanger. Deux thermistances Th, en série, sont fixées dans deux ouvertures pratiquées dans la cuve, et protégées contre l'action du mercure par de l'Araldite CIBA (type 103, durcisseur type 951). Une résistance de chauffe R<sub>c</sub>, est faite d'un fil de manganine (diamètre 0,3 mm, longueur 24 cm, résistance environ 30 ohms) enroulé autour d'un tube de Pyrex, qui est glissé dans deux ouvertures du calorimètre, fixé et protégé aussi par de l'Araldite. Un tube capillaire, se terminant par un petit ballon, permet de maintenir la pression approximativement constante, malgré les changements de volume des liquides lors du mélange, ou ceux qui accompagnent l'introduction du calorimètre dans le thermostat.

Le calorimètre est suspendu à un disque de liège dans lequel sont fixées 4 douilles de contact, reliées à la résistance de chauffe ainsi qu'aux thermistances. Le tout est fixé dans le bouchon d'un vase du type DEWAR, à doubles parois évacuées et argentées. La figure 2 montre le calorimètre à l'intérieur de l'enceinte isolante. L'ensemble est placé dans un thermostat à eau, par l'intermédiaire d'un dispositif permettant son retournement et ainsi le mélange des deux liquides.

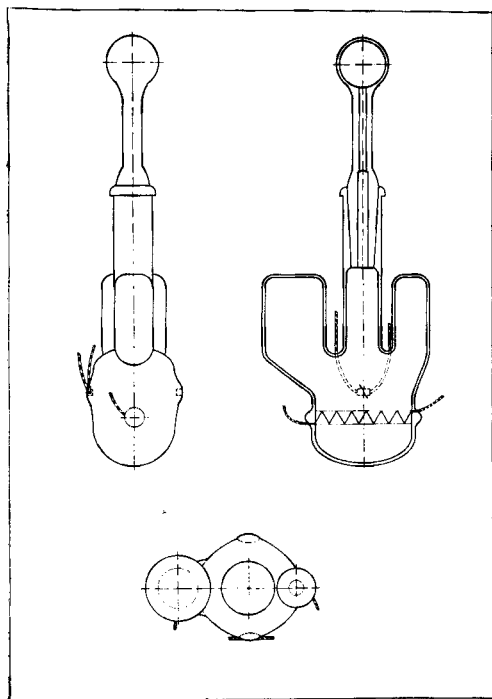


Fig. 1. Calorimètre (3 sections)

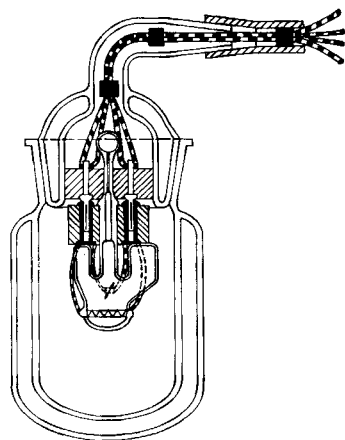


Fig. 2. Calorimètre dans son enceinte isolante

*Circuit électrique de mesure de la température* (fig. 3). Les deux thermistances  $Th^1$ , en série, forment l'une des branches d'un pont de WHEATSTONE. L'instrument de zéro est un galvanomètre à miroir KIPP & ZONEN, type ZERNICKE, Zc, avec échelle à 1,50 mètre<sup>2</sup>).

L'alimentation est assurée par une batterie d'accumulateurs qui, lorsque le pont n'est pas utilisé, débite au même régime sur un deuxième circuit résistif. La puissance dissipée dans les thermistances est négligeable en face de l'effet thermique accompagnant le mélange. R est une résistance variable (HELIPOT environ 1000 ohms) permettant d'ajuster le zéro du galvanomètre.  $R_1$  et  $R_2$  sont des résistances fixes. Entre 0° et 20° nous utilisons une seule thermistance, et les deux en série aux températures supérieures.

*Circuit de chauffe* (fig. 4). Une batterie d'accumulateurs de 6 volts débite en permanence sur une résistance  $R_a$ , de l'ordre de 30 ohms, valeur voisine de  $R_c$ , résistance de chauffe du calorimètre.  $R_e$  est une résistance étalon (GENERAL RADIO CORP.) de  $20 \pm 0,001$  ohms. Pour obtenir la puissance dissipée dans la résistance de chauffe  $R_c$ , on mesure au moyen d'un potentiomètre (CAMBRIDGE INSTRUMENT CO., LTD.) les différences de potentiel  $V_c$  et  $V_e$  aux extrémités des résistances  $R_c$  et  $R_e$  placées en série. La puissance est égale à  $V_e V_c / R_e$ .

*Exemple d'une mesure.* Il s'agit d'un mélange hexane-hexadécane à 20°. Par évacuation d'air, on remplit la cuve du calorimètre entièrement de mercure. 0,6490 g (7,532 millimoles) d'hexane

<sup>1</sup>) STANDARD DISC N.T.C. Resistors, Type B8-320-01 A/130 E, dont la résistance est d'environ 130 ohms à 25°.

<sup>2</sup>) Résistance intérieure 15 ohms, sensibilité  $10^{-10}$  ampère par mm de déviation à 1 m.

sont introduits dans une des branches, et 1,7522 g (7,738 millimoles) d'hexadécane dans l'autre branche, au moyen d'une seringue médicale munie d'une longue aiguille recourbée. La masse des liquides est déterminée par pesée de la seringue. La fraction molaire du mélange est ainsi de 0,5067 en hexadécane.

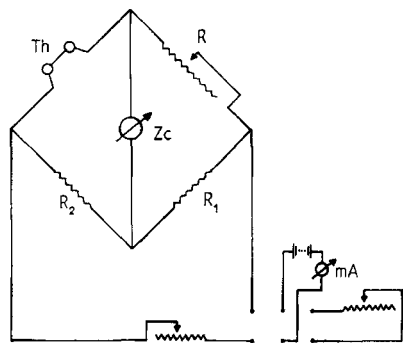


Fig. 3. Circuit électrique de mesure de la température

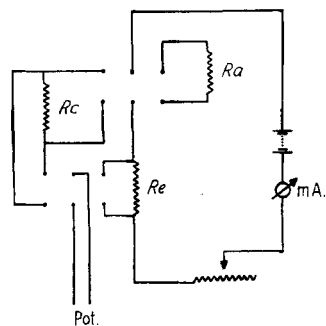


Fig. 4. Circuit de chauffe

Le calorimètre est placé dans le récipient à doubles parois. L'ensemble est introduit dans le thermostat. Après 8 h environ, les thermistances sont connectées au circuit de mesure. La tache lumineuse du galvanomètre est amenée au centre de l'échelle par le jeu de la résistance HELIPOT. L'expérience peut être entreprise lorsque la dérive de la tache est inférieure à 1 mm, soit environ  $10^{-4}$  degré par minute.

Afin de prévoir l'apport d'énergie de compensation, une valeur approximative de la chaleur de mélange doit avoir été mesurée lors d'un essai préliminaire. Dans le cas présent, nous prendrons la valeur mesurée par MCGLASHAN [7] pour la chaleur absorbée lors de la formation d'un mélange de composition très voisine (fraction molaire 0,5012 en hexadécane), soit 129,0 joules par mole. Pour  $7,53 + 7,74 = 15,27$  millimoles de mélange il faudra donc introduire  $0,01527 \times 129,0 = 1,969$  joule (sans tenir compte de l'agitation, qui libère une énergie de l'ordre de 0,03 joule). Des données d'une expérience précédente on déduit que, la résistance  $R_c$  du corps de chauffe étant de 29,6 ohms environ, la durée de passage du courant de chauffe doit être approximativement de 32 secondes.

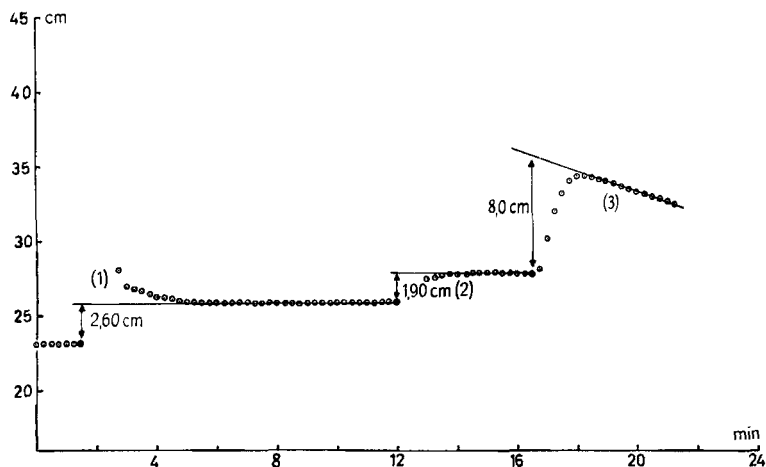


Fig. 5. Courbes expérimentales obtenues avec un mélange hexane-hexadécane à  $20^\circ$

On fait passer le courant puis, après 10 s, soit  $\frac{1}{3}$  de la durée de chauffe, on effectue le mélange par plusieurs renversements du récipient calorimétrique. Cette agitation est effectuée dans des conditions reproductibles, de manière qu'on puisse ensuite évaluer la correction correspondant à l'énergie mécanique dissipée pendant le mélange. Le courant est interrompu après 31,20 s puis on note toutes les quinze s la position de la tache, jusqu'à ce que les variations de température correspondent de nouveau, au plus, à 1 mm par min, comme au début de l'expérience. Les lectures sont encore prolongées suffisamment pour permettre une extrapolation linéaire. On obtient ainsi un déplacement de +2,60 cm (voir la courbe 1 de la fig. 5), correspondant à la somme des effets thermiques de chaleur de mélange, chaleur d'agitation et chaleur de compensation.

On soumet alors le calorimètre aux mêmes mouvements que lors du mélange. La déviation due à l'agitation est ainsi de +1,90 cm (courbe 2).

On attend de nouveau que la dérive de la tache soit inférieure à 1 mm par min, puis procède à l'étalonnage. A cet effet on fait passer le courant de chauffe pendant environ 4 s (ici 3,85 s). La déviation est de +8,0 cm (courbe 3). Au moyen du potentiomètre, on mesure la différence de potentiel aux extrémités de la résistance étalon de  $20 \pm 0,001$  ohm, soit  $V_e = 0,923$  volt, ainsi qu'aux extrémités de la résistance de chauffe, placée en série, soit  $V_c = 1,369$  volt. La quantité de chaleur dégagée lors de l'étalonnage est ainsi de  $R_c I^2 t = V_c V_e t / R_e = 1,368 \times 0,923 \times 3,85 / 20,00 = 0,243$  joule pour une déviation de 8,0 cm, soit 0,030 joule/cm. L'énergie introduite par chauffage est  $1,369 \times 0,923 \times 31,20 / 20 = 1,971$  joule. La chaleur absorbée lors du mélange est de 0,030 (2,60–1,90) – 1,980 = 1,949 joule pour 15,270 millimoles de mélange, soit 127,66 joules par mole, résultat très voisin des 129,0 joules trouvés par MCGLASHAN.

*Evaluation de l'erreur maximum.* Le poids des composants présente un écart maximum de 0,5 mg, ainsi les écarts sur les fractions molaires sont inférieurs à 0,05%. De même, l'écart sur les différences de potentiel est au plus de 1 mV; il est de  $10^{-3}$  sur la résistance et de 0,01 s sur les durées de chauffage. A partir de ces valeurs, on calcule que l'écart sur la quantité de chaleur dissipée par la résistance ne dépasse pas 0,3%.

Pour des mesures comprises entre 40 et 250 joules/mole, l'erreur sur  $\Delta H$  est due en premier lieu à la difficulté de compenser exactement la chaleur absorbée. L'agitation, ainsi que l'étalonnage du calorimètre, donnent en revanche des erreurs négligeables (inférieures à 0,1%).

Afin d'éviter les erreurs systématiques, nous contrôlons périodiquement le déplacement du zéro du galvanomètre ainsi que les différences de potentiel, et utilisons des substances dont la pureté est supérieure à 99,5%.

Les résultats de 4 mesures à 20° sont donnés dans le tableau suivant:

Hexadécane (g)	Hexane (g)	$x_{\text{hexadéc.}}$	Chaleur mesurée (joules)	$\Delta H$ (J/mole)
1,7921	0,6538	0,5105	1,989	128,31
1,7290	0,6606	0,4989	1,946	127,16
1,7522	0,6490	0,5067	1,949	127,66
1,7630	0,6593	0,5043	1,976	128,00

#### SUMMARY

A calorimeter has been designed for measuring the heat of mixing of liquid systems, which eliminates the need to correct for changes in the composition of the vapour phase on mixing. Improved accuracy has been obtained. It permits the meas-

urements of thermic effects of the order of 0.005 joule, corresponding to temperature differences of  $10^{-4}$  of a degree. Heats of mixing have been measured for the system hexadecane-hexane, the results of which are highly satisfactory.

Institut de Chimie  
de l'Université de Neuchâtel

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. H. CARROLL & J. H. MATHEWS, J. Amer. chem. Soc. **46**, 30 (1934).  
 [2] CH. G. BOISSONNAS & M. CRUCHAUD, Helv. **27**, 994 (1944).  
 [3] J. H. VAN DER WAALS & J. J. HERMANS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 949 (1950).  
 [4] D. S. ADCOCK & M. L. MCGLASHAN, Proc. Roy. Soc. [A] **226**, 266 (1954); J. A. LARKIN & M. L. MCGLASHAN, J. chem. Soc. **1961**, 3425.  
 [5] TH. HOLLEMAN, Physica **31**, 1, 49 (1965).  
 [6] J. H. VAN DER WAALS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **68**, 181 (1949); **70**, 101 (1951); *idem*, Thesis 1950, University of Groningen.  
 [7] M. L. MCGLASHAN & K. W. MORCOM, Trans. Faraday Soc. **57**, 588 (1961).

### 99. Zur Kenntnis des Fuerstions; Synthesen alkylsubstituierter Phtalsäuren

von J. S. Scarpa [1], M. Ribi [2] und C. H. Eugster<sup>1)</sup>

(22. XII. 65)

In Fortführung von strukturellen Untersuchungen an neuen chinoiden Blattfarbstoffen [3] haben wir die während einiger Jahre aus äusseren Gründen unterbrochenen Arbeiten an *Fuerstion* wieder aufgenommen. Mit *Fuerstion*<sup>2)</sup> bezeichnen wir einen sehr labilen Blattfarbstoff, den wir 1951 in der ostafrikanischen Labiate *Fuerstia africana* T. C. S. FRIES entdeckt und in reinem Zustand isoliert hatten [4]. Die damals aus zahlreichen Verbrennungsanalysen abgeleitete Summenformel  $C_{20}H_{26}O_3$  war wegen der ausgeprägten Neigung des Pigmentes, bei der Kristallisation die verschiedenartigsten Lösungsmittel im Kristallgitter einzuschliessen, nicht völlig gesichert. Die diterpenoide Formel konnte jetzt durch chemische Abbaureaktionen und Massenspektren bestätigt werden.

*Fuerstion* ist gegenüber nucleophilen und elektrophilen Reagentien ungewöhnlich labil; beispielsweise tritt Umwandlung in verschiedene Produkte schon beim Kontakt mit Kieselgel oder mit wasserfreiem Magnesiumsulfat ein<sup>3)</sup>. Die Struktur solcher Umwandlungsprodukte wird Gegenstand späterer Arbeiten sein. Die Labilität des *Fuerstions* ist der Grund, weshalb bisher keine einfachen funktionellen Derivate hergestellt

<sup>1)</sup> Autor, an den diese Arbeit betreffende Korrespondenz zu richten ist.

<sup>2)</sup> Da *Fuerstion* kein typisches Chinon ist, wird der von uns in den ersten Arbeiten verwendete Name «*Fuerstiachinon*» sinngemäss abgeändert.

<sup>3)</sup> Kristallisiertes *Fuerstion* wurde aus Gründen der Vorsicht stets in kleinen Portionen in evakuierten Ampullen aufbewahrt. Trotz dieser Vorsichtsmassnahme erlitten wir Materialverluste durch spontane Zersetzung einzelner Chargen.