

da me studiati, non può consentire la preparazione in grande degli eteri degli o-ossi-aminoderivati aromatici, ma essa va studiata caso per caso per le numerose anomalie che può presentare.

La memoria che ho inviata alla Società svizzera di chimica per la stampa sugli *Helvetica Chimica Acta*, completa e corredata della parte sperimentale verrà pubblicata sulla *Gazzetta Chimica Italiana*.

Ringrazio il Prof. Dott. *Fr. Fichter*, Presidente del Consiglio di redazione degli *Helvetica Chimica Acta* per l'ospitalità che ha accordato nella rivista a questo breve sunto del mio lavoro.

Bologna, Istituto di Chimica farmaceutica
della R. Università. 24 febbraio 1940. XVIII^o.

51. Propriétés des polymères en solution. XII.

Energie libre et chaleur de dilution. Système caoutchouc-toluène

par Kurt H. Meyer, Eberhard Wolff et Ch. G. Boissonnas.

(23. II. 40.)

1. Introduction.

Dans un travail précédent¹⁾, nous avons montré que le système nitrocellulose-cyclohexanone s'écarte considérablement de la loi de *Raoult*. Si a_1 et N_1 désignent l'activité et la fraction moléculaire du dissolvant (cyclohexanone), l'écart entre la solution de nitrocellulose ($a_1/N_1 < 1$) et une solution idéale ($a_1/N_1 = 1$) est causé à la fois par le dégagement de chaleur accompagnant la dilution et par le fait que l'entropie de dilution est plus grande que celle de la solution idéale ($-R \ln N_1$). Le dégagement de chaleur ne suffit donc pas à rendre compte de l'écart constaté.

Ce résultat est en accord avec ceux qui ont été obtenus dans ce même laboratoire pour des solutions dont les molécules sont des chaînes de longueur moyenne, telles que celles des esters thapsique et oléique d'oléyle²⁾ et celles des sébaçate et valérianate de butyle³⁾. Pour toutes ces solutions, l'entropie de dilution observée est plus grande que l'entropie de dilution « idéale » ($-R \ln N_1$). Il semble donc qu'il s'agisse là d'une règle à laquelle obéissent généralement les solutions des molécules en longues chaînes.

Il nous a paru intéressant de compléter nos recherches par la mesure des énergies libres et des chaleurs de dilution de solutions d'autres substances à molécules très grandes.

¹⁾ *Ch. G. Boissonnas et Kurt H. Meyer*, *Helv.* **20**, 783 (1937).

²⁾ *Kurt H. Meyer et R. Lühdemann*, *Helv.* **18**, 307 (1935).

³⁾ *Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* **20**, 768 (1937).

Quelques mesures calorimétriques de *Hock*¹⁾ montrent que la dilution d'une solution de caoutchouc dans le benzène est accompagnée d'une *absorption de chaleur*. Si cette solution s'écarte également de la loi de *Raoult* dans le sens $a_1/N_1 < 1$, il sera donc impossible d'attribuer la cause de cet écart à la chaleur de dilution qui, elle, tend à produire une déviation dans le sens opposé.

Le benzène étant mal approprié à des mesures de la pression osmotique, nous avons choisi d'étudier le système caoutchouc-toluène²⁾, puis (voir la publication suivante) le système gutta-percha-toluène.

2. Méthode et appareils.

Nous avons utilisé, pour la mesure de la pression osmotique, une méthode de compensation, qui, parceque relativement rapide, permet d'observer les variations avec le temps de la pression osmotique. Ces variations peuvent avoir les causes les plus diverses; à la condition qu'elles soient régulières et relativement faibles, la méthode de compensation fournit le moyen de les éliminer des résultats finals, sans qu'il soit utile d'en rechercher les causes. Il suffit d'extrapoler ou d'interpoler les observations de telle sorte que toutes les mesures de la pression osmotique se rapportent au même instant, choisi arbitrairement d'ailleurs.

Si par contre la pression osmotique varie considérablement ou irrégulièrement, cette méthode ne donne plus une certitude suffisante et les mesures sont à rejeter. Il est évident d'ailleurs que ces phénomènes risquent de passer inaperçus et entacheront par conséquent les résultats, lorsque l'on emploie une méthode purement statique.

Comme appareil, nous avons choisi la cellule décrite dans le paragraphe suivant: elle présente l'avantage que la composition de la solution ne change pas lorsque l'on élève ou abaisse la température. Cela n'est pas le cas dans d'autres appareils³⁾.

Dans ceux-ci une certaine quantité de dissolvant est expulsée de la solution lorsque la température est augmentée et inversement. Les résultats des mesures à différentes températures se rapportent alors à des solutions de compositions différentes, ce qui entraîne des corrections pour l'établissement du coefficient thermique de la pression osmotique. Ces corrections augmentent encore l'incertitude de la valeur de cette grandeur, et cela d'autant plus que l'on n'a aucune garantie que les variations de la concentration calculées s'effectuent réellement pendant la durée de l'observation. En effet, la membrane agit comme ultra-filtre lorsqu'une partie du dissolvant est expulsée de la solution et l'adsorption des molécules filiformes par la membrane peut jouer un rôle qu'il est impossible d'évaluer.

L'osmomètre. Une description de l'appareil et de la méthode de mesure par compensation a été donnée dans une publication

¹⁾ *L. Hock et H. Schmidt*, *Kautschuk* **10**, **33** (1934).

²⁾ Un exposé préliminaire des résultats a été publié dans les « *Przemysl Chemiczny* » **22**, **441** (1938).

³⁾ Comme par exemple l'osmomètre que *G. V. Schulz* a utilisé pour le système nitrocellulose-acétone, *Z. physikal. Ch. [A]* **180**, **1** (1937).

précédente¹⁾. Nous compléterons cette description par un dessin et une photo de la cuve (figures 1 et 2), dérivée de celle de Herzog²⁾.

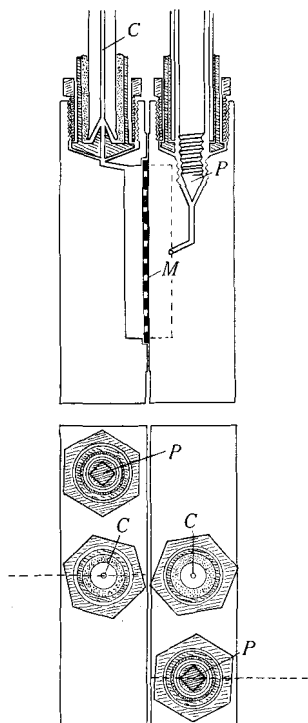


Fig. 1.

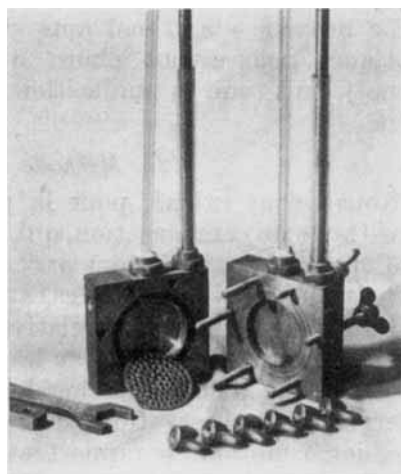


Fig. 2.

Osmomètre en laiton
(env. $\frac{1}{5}$ de la grandeur naturelle).

La membrane *M* repose sur une grille de laiton. Elle est serrée entre deux blocs de laiton ($75 \times 15 \times 75$ mm.) évidés de manière à former une double cuve cylindrique de 50 mm. de diamètre et de 5 mm. de profondeur. Chaque compartiment de cette double cuve communique d'une part avec un tube capillaire *C* de 0,5 mm. de diamètre, d'autre part avec un tube de remplissage munis d'une fermeture à pointeau *P*. Les capillaires sont fixés au moyen d'alliage de *Wood* dans des manchons coniques maintenus par un écrou dans le bloc de laiton. La base de ces manchons est relevée en son centre afin d'empêcher l'alliage de pénétrer dans le capillaire et de l'obscurer. La membrane est un Ultra-Cella-Filter « fein » des *Physikalische Werkstätten A.-G.* à Göttingen. Elle est suffisamment perméable au toluène pour qu'une différence de pression de 2 mm. d'eau entre les deux compartiments entraîne, en 15 minutes, une variation de

¹⁾ Ch. G. Boissonnas et Kurt H. Meyer, Helv. **20**, 783 (1937).

²⁾ R. O. Herzog et H. Spurlin, Z. physikal. Ch., *Bodenstein-Festband* p. 239 (1931).

0,2 mm. de la différence de niveau des ménisques dans les capillaires, à la température de 24°. Cette vitesse d'écoulement est suffisante pour permettre de bonnes mesures par compensation.

Substances. Le caoutchouc, légèrement « mastiqué » et soluble dans le toluène, nous a été procuré par M. *van Rossem*. Le toluène, fraîchement distillé, n'a pas subi d'autre purification.

Mesure de la pression osmotique. Nous avons constaté que la pression osmotique d'une solution de caoutchouc dans le toluène augmente lentement et régulièrement avec le temps. A titre d'exemple, la figure 3 donne, pour deux groupes de mesures, les pressions osmotiques observées en fonction du temps. Chaque mesure est représentée par les deux pressions limites, pour lesquelles il a été possible de constater un passage du toluène à travers la membrane, une fois vers la solution (limite inférieure) et une fois en sens inverse (limite supérieure). A ce moment, la pression d'équilibre se trouve nécessairement à l'intérieur de l'intervalle ainsi défini.

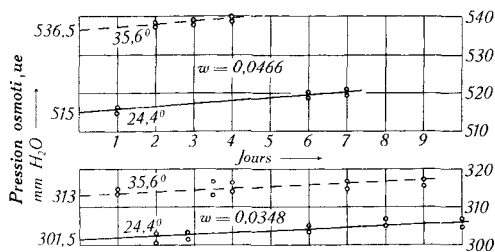


Fig. 3.

3. Détermination du poids moléculaire.

Dans la table 1 et sur la figure 4, nous avons porté, pour chaque valeur de la composition pondérale w , les valeurs de $\pi V_1^0/w$ où π est la pression osmotique extrapolée au temps zéro et V_1^0 le volume moléculaire du toluène à 24,4° C., température de l'expérience.

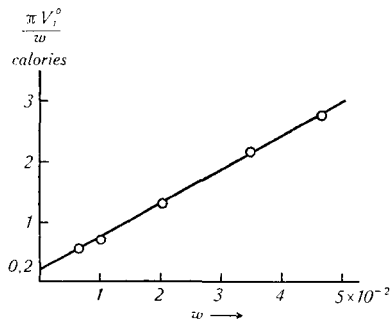


Fig. 4.

Table 1.

w	π mm. d'eau	$\pi V_1^0/w$ calories
0,0065	14,6	0,55
0,0102	29	0,72
0,0203	107,5	1,32
0,0348	301,5	2,18
0,0466	515	2,77

Comme le montre la figure 4, on obtient ainsi une droite; elle peut être représentée par:

$$\pi V_1^0/w = 0,2 + 56,3 w$$

πV_1^0 étant exprimé en calories. La déviation de la solution idéale, écart qui est mesuré par le terme $56,3 w$, est donc particulièrement grand.

Pour une solution de caoutchouc infiniment diluée ($w \rightarrow 0$) on a donc $\pi V_1^0/w = 0,2$; l'incertitude est de $\pm 10\%$. Il en résulte, pour le caoutchouc utilisé, un poids moléculaire $M_2 = 270\,000 \pm 30\,000$. C'est avec ce chiffre que nous avons calculé les fractions moléculaires de nos solutions (voir plus loin).

4. Détermination de l'énergie libre et de la chaleur de dilution.

L'énergie libre partielle de dilution, par moléculegramme de dissolvant $\Delta \bar{F}_1$ sous la pression atmosphérique P^0 est donnée par¹⁾

$$\Delta \bar{F}_1 = (\bar{F}_1 - F_1^0)_{P^0} = - \int_{P^0}^P \bar{V}_1 dP$$

où \bar{V}_1 est le volume moléculaire partiel du dissolvant et P la pression totale sur la solution, de sorte que l'on a $P - P^0 = \pi$ (pr. osm.).

La chaleur partielle de dilution $\Delta \bar{H}_1$ se déduit de la variation de l'énergie libre avec la température. En effet

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial T} \right)_{P^0} = H_{P^0}$$

d'où l'on déduit pour deux températures voisines T et T'

$$\Delta \bar{H}_1 = (\bar{H}_1 - H_1^0)_{P^0} = - \frac{1/T \left(\int \bar{V}_1 dP \right)_T - 1/T' \left(\int \bar{V}_1 dP \right)_{T'}}{1/T - 1/T'}$$

Nous attirons l'attention sur le fait que la chaleur de dilution est donnée par la variation de l'énergie libre avec la température et non pas par la dérivée de la pression osmotique $\partial \pi / \partial T$; erreur commise fréquemment.

¹⁾ Pour une discussion détaillée de ce calcul, voir *Ch. G. Boissonnas et Kurt H. Meyer, Z. physikal. Ch. [B] 40, 108 (1938)*. Dans les formules (17) (18) (21) et (23) de ce travail, il manque le signe négatif devant le second membre.

Il est donc nécessaire, pour évaluer les intégrales, de connaître les volumes partiels du dissolvant \bar{V}_1 en fonction de la pression, de la composition et de la température.

Grâce à la faible compressibilité des liquides, l'influence de la pression, tant que celle-ci ne dépasse pas 5 atm., reste inférieure à 1 : 1000; nous pouvons donc la négliger. Il en résulte que

$$\left(\int_{P^0}^P \bar{V}_1 dP \right)_{T, N_1} = ([P - P^0] \cdot \bar{V}_1)_{T, N_1} = (\pi \bar{V}_1)_{T, N_1}$$

L'influence de la concentration sur la valeur de \bar{V}_1 ne saurait être prévue, car elle dépend aussi bien du dissolvant que du corps dissous. Nous avons donc mesuré le volume spécifique des solutions dont nous avons déterminé la pression osmotique. La table 2 contient les résultats de ces mesures.

Table 2.

w	volume spécifique	
	24,4°	35,6°
0,	1,1644	1,1777
0,0065	1,1635	—
0,0102	1,1632	—
0,0203	1,1624	1,1761
0,0348	1,1612	1,1748
0,0466	1,1600	1,1738

On voit d'après ces chiffres que le volume spécifique de la solution est une fonction linéaire de la composition pondérale w (poids du caoutchouc divisé par celui de la solution) avec une approximation de $\pm 0,05\%$. Le volume moléculaire partiel du toluène dans la solution est donc constant et égal au volume moléculaire du toluène pur (à la même approximation).

$$\bar{V}_1 = V_1^0 = M_1/d_1$$

où $M_1 = 92,1$ poids moléculaire du toluène et d_1 sa densité. D'après la table 2, nous concluons donc :

$$\text{à } 24,4^\circ : \bar{V}_1 = 107,1 \text{ cm}^3; \text{ à } 35,6^\circ : \bar{V}_1 = 108,4 \text{ cm}^3$$

Nous avons ainsi finalement pour toutes les concentrations :

$$\Delta \bar{F}_1 = -107,1 \pi_T \text{ à } t = 24,4^\circ, T = 297,5^\circ \text{ abs.}$$

$$\Delta \bar{F}_1 = -108,4 \pi_{T'} \text{ à } t' = 35,6^\circ, T' = 308,7^\circ \text{ abs.}$$

et

$$\Delta \bar{H}_1 = - \frac{\frac{107,1}{297,5} \pi_T - \frac{108,4}{308,7} \pi_{T'}}{\frac{1}{297,5} - \frac{1}{308,7}}$$

où π_T et $\pi_{T'}$ sont les pressions osmotiques (en mm. d'eau) observées aux températures T et T'. La valeur en calories est obtenue en multipliant cette expression par $2,36 \times 10^{-6}$ de sorte que l'on a finalement pour notre cas :

$$\Delta \bar{H}_1 = -(0,360 \pi_T - 0,350 \pi_{T'}) 17,9 \text{ cal/mol.}$$

La table 3 contient, pour chaque valeur de la composition pondérale w, les valeurs extrapolées des pressions osmotiques π en mm. d'eau de 4°, celles de l'énergie libre de dilution $(\bar{F}_1 - F_1^0)_{P^0} = \Delta \bar{F}_1 = -\pi V_1^0$ en calories; elle contient donc tous les éléments ayant servi au calcul de la chaleur moléculaire de dilution $(\bar{H}_1 - H_1^0)_{P^0} = \Delta \bar{H}_1$

Table 3.

w	t	π mm. d'eau	$\Delta \bar{F}_1 = -\pi V_1^0$ (cal.)	$\pi V_1^0/T$ cal/degé	$\Delta \bar{H}$ calories
0,0348	24,4°	301,5	-0,076	$2,56 \times 10^{-4}$	+0,02 ± 0,01
0,0348	35,6	313	-0,080	2,59	
0,0466	24,4	515	-0,130	4,37	+0,04 ₅ ± 0,01
0,0466	35,6	536,5	-0,137	4,43	

On constate que $\Delta \bar{H}_1$ est positif, c'est-à-dire que la dilution est accompagnée d'une absorption de chaleur, résultat analogue à celui des mesures calorimétriques de *Hock* et *Schmidt*¹⁾ sur le système caoutchouc-benzène. La solution de caoutchouc dans le toluène est donc une solution légèrement endothermique.

5. Détermination de l'entropie de dilution.

L'entropie partielle de dilution par moléculegramme de toluène $(\bar{S}_1 - S_1^0)_{P^0} = \Delta \bar{S}_1$ a été calculée d'une manière analogue à celle utilisée pour l'évaluation de $(\bar{H}_1)_{P^0}$ à l'aide de l'équation générale

$$(\partial F/\partial T)_{P^0} = -S_{P^0}$$

La table 3 contient tous les éléments pour ce calcul.

Il est évident que les valeurs de $\Delta \bar{H}_1$ et $\Delta \bar{S}_1$ ainsi obtenues se rapportent à une température comprise entre 24,4 et 35,6°, d'ailleurs indéterminée. Comparons donc les valeurs expérimentales de $T(\Delta \bar{S}_1)_{\text{exp}}$ ainsi obtenues avec les valeurs correspondantes pour une solution idéale $T(\Delta \bar{S}_1)_{\text{id.}} = -RT \ln N_1$ à une température de 30°.

Table 4.

w	N ₂	T $\Delta \bar{S}_1$ (cal)		$\Delta \bar{H}_1$ (cal)	
		exp.	idéale	exp.	rég.
0,0348	$1,23 \times 10^{-5}$	0,11	0,0074	+0,02	-0,071
0,0466	$1,67 \times 10^{-5}$	0,19	0,0100	+0,04 ₅	-0,125

¹⁾ *Hock* et *Schmidt*, loc. cit.

L'écart entre les chiffres de la troisième et quatrième colonne est très grand; comme dans les cas examinés précédemment, $\Delta \bar{S}_1 > \Delta \bar{S}_{id.}$.

D'autre part, on peut facilement calculer quelle aurait dû être la chaleur $\Delta \bar{H}_{reg.}$ évoluée, si l'entropie de la solution était la même que celle d'une solution idéale, c'est-à-dire si la solution était « régulière ». On a alors $(\Delta \bar{H}_1)_{reg.} = (\Delta \bar{F}_1)_{obs.} - RT \ln N_1$. En comparant, dans les deux dernières colonnes de la table 4, les valeurs de cette quantité avec celles déduites de l'observation, on se rend compte que les signes de ces deux quantités sont opposés. Il n'est donc pas question d'expliquer la grande déviation de la loi de *Raoult* que présente la solution de caoutchouc par l'intervention de la chaleur de dilution; cette dernière tend plutôt à créer une déviation $a_1/N_1 > 1$ dans le sens opposé à celle observée, c'est-à-dire $a_1/N_1 < 1$.

En vue des résultats de *Hock* et *Schmidt*, il y a lieu d'assumer que le comportement du système benzène-caoutchouc est tout à fait analogue. Les solutions de caoutchouc obéissent donc également indubitablement à la règle énoncée au début, d'après laquelle l'entropie de dilution des solutions diluées de substances à molécules caténiformes est généralement plus grande que celle d'une solution idéale.

6. *Activité du toluène aux fortes concentrations.*

Pour compléter cet exposé, nous donnerons encore les résultats des mesures de pression de vapeur effectuées par l'un de nous (*Bs.*), sur une solution de caoutchouc de Revertex¹⁾ dans le toluène. L'échantillon de Revertex fut répandu sur la paroi intérieure d'une ampoule de verre tarée et ensuite soumis au vide jusqu'à cessation de toute évolution de vapeurs. La mince pellicule de caoutchouc qui adhère à la paroi, fut ensuite pesée et l'ampoule fixée à l'appareil. Le toluène a été séché et distillé plusieurs fois dans le vide pour le débarrasser de gaz occlus.

La méthode de mesure et l'appareil ont été décrits précédemment²⁾. Les résultats, consignés dans la table 5, sont pratiquement indépendants de la température entre 25 et 36°.

Table 5.

w	$p_1/p_1^0 = a_1$	πV_1^0 (cal)
0,4	0,98	10
0,5	0,945	33
0,6	0,855	93
0,7	0,73	190
0,8	0,575	330
0,9	0,36	600
0,95	0,20	950

¹⁾ Revertex = latex conservé.

²⁾ *Ch. G. Boissonnas et A. J. A. van der Wyk, Helv. 20, 779 (1937).*

Sur la figure 5, nous avons porté les valeurs de $\frac{\pi V_1^0}{w}$ en fonction de la composition pondérale 2, pour divers groupes de mesures. Pour permettre une comparaison, nous avons adopté une échelle logarithmique. La courbe I se rapporte aux solutions diluées de caoutchouc dans le toluène (mesures de pressions osmotiques: table 1). La courbe II a été construite à partir des mesures des pressions de gonflement d'une solution de caoutchouc dans le benzène, effectuées par *Posnjak*¹). La courbe III a été calculée à partir des pressions de vapeur de la table 5 (caoutchouc-toluène). La courbe IV a été construite à partir des mesures de pression de vapeur (caoutchouc-benzène) de *Stamberger*²).

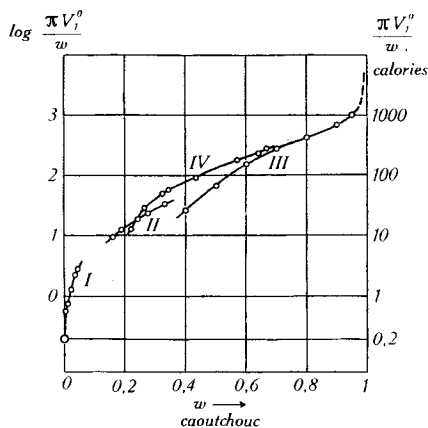


Fig. 5.

$\frac{\pi V_1^0}{w}$ en fonction de la composition $w = \left(\frac{\text{igr. caoutchouc}}{\text{gr. solution}} \right)$

- I par les pressions osmotiques (*M.*, *W.* et *Bs.*) (toluène)
- II par les pressions de gonflement (*Posnjak*) (benzène)
- III par les pressions de vapeur (*Bs.*) (toluène)
- IV par les pressions de vapeur (*Stamberger*) (benzène)

Si on tient compte du fait que ces quatre groupes de mesures se rapportent à divers échantillons de caoutchouc dissous dans deux dissolvants différents (toluène et benzène), on peut considérer qu'elles se complètent d'une manière satisfaisante.

RÉSUMÉ.

- 1° Nous avons mesuré la pression osmotique à 24,4° et 35,6° de solutions de 0 à 5% de caoutchouc dans le toluène.
- 2° A partir des résultats de ces mesures, l'énergie libre, la chaleur et l'entropie de dilution partielles du toluène ont été calculées.

¹) *E. Posnjak*, cité par *H. Freundlich*, « *Kapillarchemie* » 1932, Vol. II, p. 571.

²) *Paul Stamberger*, *Soc.* 1929, 2318.

- 3° L'écart observé entre une solution de caoutchouc (où $a_1/N_1 < 1$) et une solution idéale (où $a_1/N_1 = 1$) est causé par une entropie de dilution plus grande que l'entropie de dilution idéale.
- 4° L'activité du toluène dans le caoutchouc jusqu'aux concentrations élevées de ce dernier a été déterminée par la mesure de pression de vapeur.

Genève, Laboratoires de chimie inorganique
et organique de l'Université.

52. Propriétés des polymères en solution. XIII.

Energie libre et chaleur de dilution. Système gutta-percha-toluène

par Eberhard Wolff.

(23. II. 40.)

Comme suite au travail précédent¹⁾, nous avons mesuré les pressions osmotiques de plusieurs solutions de gutta-percha dans le toluène. Du coefficient de température nous avons déduit la chaleur et l'entropie de dilution.

L'appareil et la méthode sont les mêmes que précédemment. La table 1 donne les volumes spécifiques des solutions en fonction de la composition pondérale w (poids de la gutta-percha divisé par celui de la solution).

Table 1.

w	volume spécifique 1/d	
	24,4°	35,6°
0	1,1637	1,1777
0,0098	1,1627	
0,0194	1,1620	
0,0285	1,1611	1,1750
0,0405	1,1604	1,1739

Les valeurs obtenues montrent que le volume spécifique de ces solutions varie linéairement avec la composition pondérale. Le volume moléculaire partiel du toluène dans la solution est donc égal, pour les compositions envisagées, au volume moléculaire du toluène pur, et est égal à 107,1 cm³ à 24,4° et à 108,4 cm³ à 35,6°.

¹⁾ K. H. Meyer, Eb. Wolff et Ch. G. Boissonnas, Helv. **23**, 430 (1940).