

- 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).

La figure 1 donne les mesures des pressions osmotiques en fonction du temps et leur extrapolation.

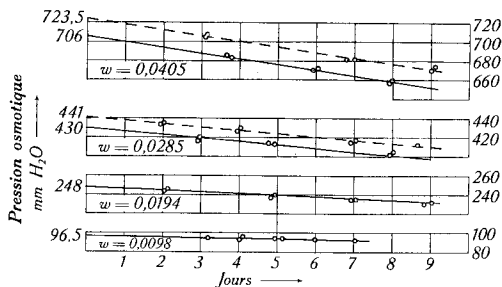


Fig. 1.

— 35,6° — 24,4°

La table 2 contient les valeurs extrapolées des pressions osmotiques π , en mm. d'eau de 4°, celles de l'énergie libre de dilution, en calories, ainsi que les éléments ayant servi au calcul de la chaleur moléculaire de dilution $\bar{H}_1 - H_1^0$.

Table 2.

| w | t | π mm. d'eau | $\bar{F}_1 - F_1^0 =$ πV_1^0 calories | $\pi V_1^0/w$ calories | $\pi V_1^0/T$ cal./degré | $\bar{H}_1 - H_1^0$ calories |
|--------|-------|--------------------|--|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 0,0098 | 24,4° | 96,5 | -0,0242 | 2,47 | | |
| 0,0194 | 24,4 | 248 | -0,0623 | 3,21 | | |
| 0,0285 | 24,4 | 430 | -0,1079 | 3,79 | $3,63 \times 10^{-4}$ | |
| | 35,6 | 441 | -0,1120 | 3,93 | 3,63 | $0,00 \pm 0,01$ |
| 0,0405 | 24,4 | 706 | -0,1772 | 4,38 | 5,96 | |
| | 35,6 | 723,5 | -0,1838 | 4,54 | 5,95 | $-0,01 \pm 0,01$ |

On constate que la dilution des solutions de gutta-percha dans le toluène est pratiquement « athermique » ($\bar{H}_1 - H_1^0 \approx 0$). Dans ces conditions, l'équation liant l'énergie libre de dilution à la chaleur et à l'entropie de dilution:

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = RT \ln a_1 = \bar{H}_1 - H_1^0 - T(\bar{S}_1 - S_1^0)$$

montre que l'écart de l'activité du dissolvant par rapport à celle dans une solution idéale est entièrement dû à la valeur anormalement grande de l'entropie de dilution.

La figure 2, où $\pi V_1^0/w$ est porté en fonction de w, permet de calculer le poids moléculaire de l'échantillon de gutta-percha. Pour une solution infiniment diluée ($w \rightarrow 0$), l'intersection de la droite obtenue donne l'ordonnée à $(\pi V_1^0/w)_{w=0} = -1,85$ cal., ce qui donne pour la gutta-percha un poids moléculaire de 30000 ± 2000 .

Au moyen de ce poids moléculaire, nous avons calculé l'entropie idéale de dilution $-R \ln N_1$ correspondant à chaque composition (table 3).

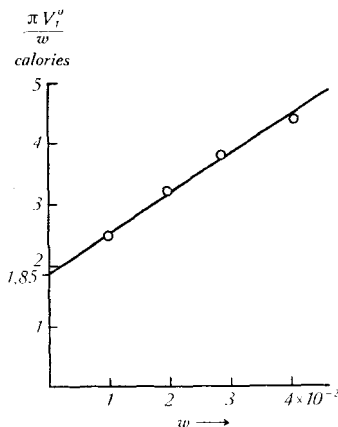


Fig. 2.

Table 3.

| w | N_2 | $\ln N_1$ | $T(\bar{S}_1 - S_1^0)_{\text{idéal}}$ | $T(\bar{S}_1 - S_1^0)_{\text{obs.}}$ |
|--------|-----------------------|------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 0,0285 | $0,91 \times 10^{-4}$ | $-0,91 \times 10^{-4}$ | + 0,055 calories | + 0,11 calories |
| 0,0405 | 1,30 | - 1,30 | + 0,078 | + 0,19 |

L'entropie de dilution des solutions de gutta-percha est plus grande que l'entropie « idéale » de dilution. Ce résultat est analogue à celui que nous avons obtenu pour le système caoutchouc-toluène.

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

53. Die Nitrierung des 1-Naphtaldehyds

von Paul Ruggli und Ernst Burekhardt.

(23. II. 40.)

Da uns ein Vergleich von peri-Nitro-aldehyden mit den entsprechenden o-Verbindungen interessierte, haben wir die Nitrierung des 1-Naphtaldehyds (I) untersucht. Die Reaktion ist bereits im Jahre 1888 von *E. Bamberger* und *W. Lodter*¹⁾ ausgeführt worden. Die Forscher teilen mit, dass sie ein Gemenge von Nitro-aldehyden

¹⁾ B. 21, 259 (1888).