

on verse la solution brune dans 70 cm³ d'alcool. Après avoir chauffé pendant deux heures cette solution sur le bain-marie, on laisse reposer la masse pendant deux jours. On essore le précipité qui s'est formé, on le lave à l'alcool et à l'éther, puis on le cristallise dans le xylène. On obtient 0,6 gr. d'un colorant jaune, fondant au-dessus de 300° et se dissolvant dans l'hyposulfite alcalin avec une coloration violette. Le produit se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brune, sans aucun dégagement de gaz chlorhydrique. Il ne s'est donc pas formé de produit analogue au corps *Dessoulavy*. Pour l'analyse, le colorant a été cristallisé dans la pyridine.

3,011 mgr. subst. ont donné 0,183 cm³ N₂ (21,5°, 764 mm.)

11,040 mgr. subst. ont donné 7,650 mgr. AgCl

| | | |
|---|----------------|-----------|
| C ₂₃ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl ₂ | Calculé N 6,71 | Cl 17,02% |
| | Trouvé „ 7,08 | „ 17,14% |

Si l'on chauffe, comme il a été indiqué plus haut pour le corps *Dessoulavy*, le mélange des corps *Dessoulavy* chlorurés au-dessus de son point de fusion, il y a décomposition, sans que l'on puisse observer bien certainement l'élimination de chlorure d'o-chloro-benzoyle. Les produits obtenus sont en partie solubles dans l'alcool et facilement solubles dans le xylène ou la pyridine à froid; leur nature n'a pas été encore étudiée, mais ils ne donnent aucune cuve d'hyposulfite et ne sauraient être du caractère du jaune Ciba. Il en faut conclure que la transformation du corps *Dessoulavy* en jaune Ciba est assez compliquée, puisqu'un seul atome de chlore dans le groupement benzoyle (cfr. formule XIV) empêche cette transformation.

Institut de Chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

61. Propriétés des polymères en solution XIV¹).

Système triacétyl-cellulose — tétrachloro-éthane

par O. Hagger et A. J. A. van der Wyk.

(27. III. 40.)

Il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés thermodynamiques de la solution de triacétate de cellulose, substance qui se dissout dans certains dérivés halogénés tels que le chloroforme etc. Par analogie avec le système acétate d'éthyle—chloroforme, on pouvait s'attendre à ce que la dilution d'une solution de triacétate de cellulose s'accompagne d'un assez fort dégagement de chaleur. Le chloroforme étant trop volatil pour l'osmométrie, nous avons choisi le tétrachloro-éthane.

¹) Communication XIII, voir Helv. **23**, 439 (1940).

Le triacétate de cellulose a été préparé par acétylation, dans un mélange de pyridine et d'anhydride acétique, du Cellit L 1000 de la *I. G. Farbenindustrie*¹⁾. Le produit de la réaction a été précipité par l'alcool, lavé à fond avec l'alcool chaud et séché dans le vide à 80°. Il était insoluble dans l'acétone et facilement soluble dans le tétrachloro-éthane. Le tétrachloro-éthane a été obtenu par fractionnement du produit commercial sous pression réduite.

La densité et la pression osmotique de solutions contenant entre 0,4 et 4 % de triacétate ont été déterminées à 24,4 et 35,7° par les méthodes décrites dans les publications précédentes. Des résultats de ces mesures, on a déduit successivement le volume partiel, le poids moléculaire, l'énergie libre, la chaleur et l'entropie partielles de dilution par les procédés qui ont été exposés. Les tableaux et les figures suivants donnent les résultats de ces opérations dans la notation habituelle.

Volume partiel moléculaire du dissolvant.

Tableau I.

| w | 24,4° | | 35,7° | |
|--------|--------------------|------------|--------------------|------------|
| | dens. | vol. spéc. | dens. | vol. spéc. |
| 0,— | 1,592 ₀ | 0,6281 | 1,575 ₅ | 0,6347 |
| 0,0218 | 1,585 ₅ | 0,6307 | 1,569 ₄ | 0,6372 |
| 0,0432 | 1,579 ₀ | 0,6333 | 1,563 ₂ | 0,6397 |

On constate que le volume spécifique aux deux températures est une fonction linéaire de la composition pondérale w (poids du corps dissous divisé par le poids de la solution). Le volume partiel moléculaire du dissolvant est donc égal au volume moléculaire du dissolvant pur: $\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0$ et donc

$$\left. \begin{array}{l} \bar{V}_1 = 105,42 \text{ cm}^3 \text{ à } 24,4^\circ \text{ C} = 297,5^\circ \text{ abs.} \\ \bar{V}_1 = 106,54 \text{ cm}^3 \text{ à } 35,7^\circ \text{ C} = 308,8^\circ \text{ abs.} \end{array} \right\} \text{ poids mol.} = 167,84 = M_1$$

Poids moléculaire du triacétate de cellulose.

Les mesures de la pression osmotique à 24,4° ont donné les résultats suivants:

Tableau II.

| w × 10 ² | vol. spéc. | c (g/l) | π (mm H ₂ O) | π/c |
|---------------------|------------|---------|-------------------------|-------|
| 0,463 | 0,6283 | 7,37 | 60,0 | 8,14 |
| 0,906 | 0,6287 | 14,41 | 151,6 | 10,52 |
| 0,985 | 0,6288 | 15,66 | 171,5 | 10,95 |
| 1,255 | 0,6290 | 19,95 | 238 | 11,93 |
| 2,125 | 0,6300 | 33,73 | 539 | 15,98 |

¹⁾ Nous remercions cette maison d'avoir mis à notre disposition ce produit.

Il résulte de ces chiffres qu'entre 0 et 2% la pression osmotique réduite, π/c , peut être représentée par l'équation empirique:

$$\pi/c = 6,03 + 0,30 c \quad (0 < c < 30; t = 24,4^{\circ}).$$

La valeur de π/c à la limite $c = 0$ est donc 6,03; on en déduit le poids moléculaire de la triacétyl-cellulose utilisée:

$$M_2 = \frac{2,317 (1 + 0,00367 \times 24,4) 10^5}{6,03} = 41\,800 (\pm 2\,000)$$

Ce chiffre a été utilisé pour le calcul de la fraction moléculaire N_2 dans les tableaux suivants.

L'énergie libre de dilution.

Le tableau III contient les résultats des mesures de la pression osmotique à deux températures. Nous obtenons ainsi l'énergie libre de dilution $\Delta\bar{F}_1 = -\pi\bar{V}_1$ à $24,4^{\circ}$ et à $35,7^{\circ}$.

Tableau III.

| $w \times 10^2$ | $N_2 \times 10^5$ | π (mm H ₂ O) | | $\pi\bar{V}_1$ (at. cm ³) | |
|-----------------|-------------------|-----------------------------|----------------|---------------------------------------|--------------------|
| | | $24,4^{\circ}$ | $35,7^{\circ}$ | $24,4^{\circ}$ | $35,7^{\circ}$ |
| 0,43 | 1,73 | 55,7 | 56,3 | 0,568 ₂ | 0,580 ₆ |
| 0,92 | 3,68 | 151,6 | 153,5 | 1,546 ₆ | 1,582 ₆ |
| 2,25 | 9,03 | 614 | 607 | 6,26 ₂ | 6,25 ₈ |
| 4,38 | 18,29 | 1633 | 1610 | 16,65 ₆ | 16,59 ₈ |

A l'aide de ces chiffres nous calculons la *chaleur et l'entropie* de dilution à une température moyenne de $30,1^{\circ}$. La valeur de $T \cdot \Delta\bar{S}_1$ ainsi obtenue est confrontée dans les deux dernières colonnes du tableau IV avec la valeur idéale:

$$T \cdot \Delta\bar{S}_1 \text{ (idéale)} = -RT \cdot \ln N_1 \approx RTN_2 = 602,2 \cdot N_2$$

Tableau IV.

Température moyenne = $30,1^{\circ}$; cal/molécule-gramme de dissolvant.

| $N_2 \times 10^5$ | $\Delta\bar{F}_1$ | $\Delta\bar{H}_1$ | $T \cdot \Delta\bar{S}_1$ | $T \cdot \Delta\bar{S}_1$ (id) |
|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 1,73 | -0,014 | -0,006 | +0,008 | +0,010 |
| 3,68 | -0,038 | -0,015 | +0,023 | +0,022 |
| 9,03 | -0,152 | -0,155 | -0,003 | +0,054 |
| 18,29 | -0,403 | -0,440 | -0,037 | +0,110 |

Les valeurs du tableau IV sont représentées dans la fig. 1. On voit que le comportement de cette solution diffère de ce que nous avons observé jusqu'à présent. La solution est relativement très exothermique. Aux environs de $w = 2\%$ elle se comporte approximativement comme une solution «idéalement concentrée» d'après *Nernst*: $\Delta\bar{F}_1 \approx \Delta\bar{H}_1$. Le caractère particulier de la solution de triacétyl-cellulose se traduit également par l'allure de $\Delta\bar{F}_1/w$ en fonction de w . Cette courbe, qui est pratiquement une droite dans les autres solutions de ce genre, est ici nettement concave vers l'axe w : elle n'est

approximativement une droite que jusqu'à $w = 0,02$. Dans la fig. 2, nous la comparons à celle qui se rapporte au système nitrocellulose-cyclohexanone.

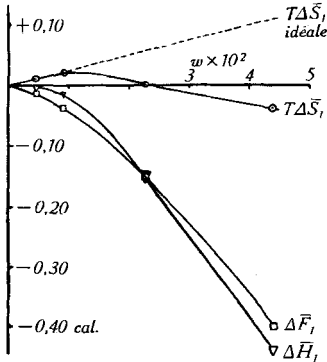


Fig. 1.

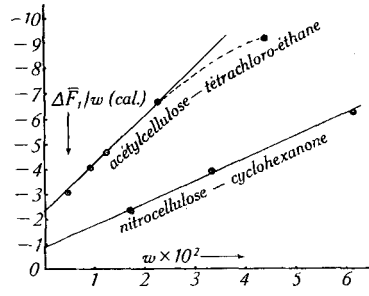


Fig. 2.

L'entropie de dilution reste inférieure à la valeur idéale. La concentration s'élevant, elle devient de plus en plus faible et elle prend même des valeurs négatives. En langage statistique on peut dire que les arrangements possibles des molécules du dissolvant sont plus nombreux dans le liquide pur que dans la solution: les molécules « dissoutes » de triacétyl-cellulose immobilisent dans une certaine mesure les molécules du dissolvant, immobilisation qui se traduit par le dégagement de chaleur de dilution. En effet, $\Delta \bar{H}_1$ est toujours négative.

Nous sommes ici en présence d'une véritable solvation. Remarquons que la fixation des molécules du dissolvant se montre déjà à une concentration d'environ 2,5 %; c. à d. à une fraction moléculaire d'environ 1×10^{-4} l'entropie est déjà nettement inférieure à la valeur idéale. Comme une molécule de triacétate de cellulose, dont le poids moléculaire est de 42000, contient env. 145 résidus glucosiques, la solution de 2,5 % correspond à environ 70 molécules de tétrachloro-éthane par résidu glucosique. La solvation comporte donc beaucoup plus qu'une « couche monomoléculaire ». Ce n'est qu'à partir du moment où chaque résidu est entouré en moyenne par plus de 150 molécules de tétrachloro-éthane, que le système se comporte comme une solution « régulière ».

Il semble donc que l'entropie de dilution anormalement grande que l'on a observée dans les solutions d'autres polymères caténiformes disparaisse ici du fait de l'immobilisation des molécules du dissolvant par les macro-molécules dissoutes.

Laboratoires de chimie inorganique et organique
de l'Université, Genève, mars 1940.