

- [7] P. M. DE WOLFF, *Acta cryst.* **10**, 590 (1957).
 [8] C. W. F. T. PISTORIUS, *Z. physik. Chem. [N. F.]* **34**, 293 (1962).
 [9] D. M. ROY & F. A. MUMPTON, *Econ. Geol.* **51**, 440 (1956).
 [10] W. LOTMAR & W. FEITKNECHT, *Z. Krist. [A]* **93**, 368 (1936); s. auch W. FEITKNECHT, *Helv.* **27**, 766 (1938).
 [11] J. SILVERMAN, *Diss.*, Bern 1956; W. NOWACKI & J. SILVERMAN, *Z. Krist.* **115**, 21 (1961).
 [12] Y. IITAKA, H. R. OSWALD & S. LOCCHI, *Acta cryst.* **15**, 559 (1962).
 [13] S. GHOSE, *Acta cryst.* **17**, 1051 (1964).
 [14] P. SCHINDLER, H. ALTHAUS & W. FEITKNECHT, *Helv.* **47**, 982 (1964).
 [15] R. GIOVANOLI, H. R. OSWALD & W. FEITKNECHT, *Journ. Microscopie* **4**, 711 (1965).
 [16] H. MAGDANZ & I. HERING, *Farbe und Lack* **70**, 603 (1964); D. F. ANTHROP & A. W. SEARCY, *J. physic. Chemistry* **68**, 2335 (1964); L. F. NORRIS & G. PARRAVANO, *J. Amer. ceram. Soc.* **46**, 449 (1963).

238. Propriétés thermodynamiques des mélanges binaires. Volumen de mélange des *n*-Alcanes

par J. Fernandez-Garcia, F. Stoekli et Ch. G. Boissonnas

(14 VII 66)

Au cours d'une recherche sur l'énergie de mélange des alcanes [1], nous avons été amenés à effectuer des mesures de la contraction qui accompagne la formation d'un mélange à partir des alcanes purs.

Pour ceci nous avons utilisé un dispositif très voisin de celui que nous avons décrit pour mesurer les enthalpies de mélange [2].

Le calorimètre est alors remplacé par le dispositif représenté sur la figure. Il est fait de verre pyrex et comprend un corps central et deux branches latérales.

Les résultats des mesures à 20°C sont donnés dans le tableau 1.

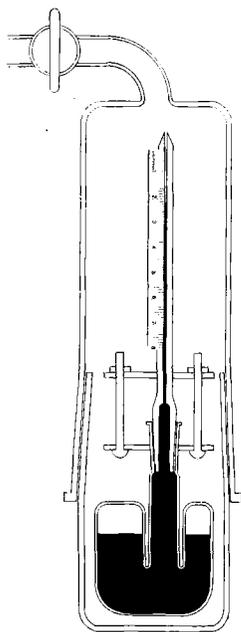
Dans l'appareil préalablement rempli de mercure, on introduit une quantité connue de substance pure dégazéifiée (0,3 à 3 g) dans chacune des deux branches, au moyen d'une seringue pour injections munie d'une aiguille incurvée. Le mercure occupe une partie du capillaire portant l'échelle graduée.

L'appareil est placé dans le thermostat. On note la position du mercure dans le capillaire, puis on mélange les deux liquides par renversement répété. De la différence des niveaux obtenus dans les conditions d'équilibre thermique on déduit le «volume de formation» d'une mole de solution à partir des composants purs.

Pour l'un des systèmes étudiés, hexane (II)-hexadécane (I) à 20°C (ces mesures ont été effectuées dans notre laboratoire par P. A. KUENZI), le volume de formation d'une mole de solution est donné par

$$\Delta V = -x_1 x_2 [2,06 + 0,225 (x_{II} - x_I)] \text{ ml/mole}, \quad (1)$$

les coefficients étant obtenus à partir de 10 mesures dont voici un exemple. Pour le mélange de 1,4444 g de I et de 0,4900 g de II, la contraction est de $6,01 \pm 0,01 \text{ mm}^3$. La solution, de fraction molaire $x_{II} = 0,529$, contenait ainsi $12,07 \times 10^{-3}$ moles du mélange et le volume de mélange était de $6,01/12,07 = 0,498 \text{ ml/mole}$.



Les deux premières colonnes donnent le nombre de grammes de liquide se trouvant dans le dilatomètre, la troisième la fraction molaire de l'hexadécane, la quatrième la contraction observée lors du mélange et la cinquième le « volume de mélange » par mole.

Tableau 1. *Mélanges hexane-hexadécane, mesures faites à 20°C*

Hexadécane (g)	Hexane (g)	$x_{\text{hexadéc.}}$	$-\Delta V$ mm ³ mesurée	$-\Delta V^a)$ ml/mole
1,4444	0,4900	0,528	6,01	0,498
0,8865	0,3215	0,512	3,76	0,492*)
1,7075	0,6468	0,501	7,75	0,515
0,8774	0,3327	0,500	3,73	0,483*)
1,7220	0,6600	0,498	7,78	0,518
1,6071	0,6468	0,486	8,90	0,525
0,7982	0,3270	0,481	3,68	0,504*)
0,8103	0,3390	0,476	3,62	0,483*)
1,1467	0,4852	0,473	5,55	0,520
1,4841	0,6313	0,472	7,35	0,530

a) Les mélanges obtenus à partir de substances dégazéifiées à la température de l'azote liquide sont indiqués par un astérisque. Pour les autres, la dégazéification a été obtenue par ébullition à reflux à la pression atmosphérique.

Pour représenter le volume molaire des n -alcane purs en fonction du nombre n des atomes de carbone, MCGLASHAN [3] et HOLLEMAN & HIJMANS [4] ont choisi l'expression $V_n = a + b n + f(n)$, où $f(n)$ est une somme de puissances de $(n - 2)$ et demande, pour s'adapter à l'expérience, la détermination de plusieurs constantes.

Nous proposons de prendre plus simplement $f(n) = c \cdot 2 n / (n - 2)$. Ceci peut s'expliquer si on considère, pour $n > 5$, la molécule de paraffine comme une solution diluée de groupes CH_3 dans des groupes CH_2 , de fraction molaire approximativement égale au quotient du nombre 2 des groupes CH_3 au nombre $n - 2$ des groupes CH_2 . On pose alors que l'écart par rapport à la linéarité, $f(n)$, est dû au nombre d'interactions entre CH_2 et CH_3 , et est proportionnel à $2/(n - 2)$ ainsi qu'à n .

Nous avons comparé l'expression obtenue,

$$V_n = \frac{a + b + 2 c n}{(n - 2)}, \quad (2)$$

avec les valeurs expérimentales des volumes molaires des paraffines à 20°C, données par ROSSINI [5].

Si on choisit pour a , b et c les valeurs 23,69, 16,41 et 2,84, on obtient les volumes molaires des n -alcane compris entre $n = 5$ et $n = 16$, avec une approximation égale à celle des valeurs expérimentales.

L'expression (2) peut servir à évaluer les volumes de formation des solutions des n -alcane. En effet, si on admet le « principe de congruence » [6] suivant lequel le volume des solutions de n -alcane (comme les autres fonctions extensives) est égal au volume molaire d'un alcane pur dont la molécule aurait un nombre d'atomes de carbone égal à $n_c = x_1 n_1 + x_2 n_2$ (x_1 et x_2 étant des fractions molaires du mélange,

n_1 et n_2 le nombre d'atomes de carbone de chacun des deux composants), on obtient, à partir de (2), un « volume congruent »

$$V_c = \frac{\alpha + bn_c + 2cn_c}{(n_c - 2)}, \quad (3)$$

et un volume de formation d'une mole de solution

$$\Delta V = 2c \left[\frac{(x_1 n_1 + x_2 n_2)}{(x_1 n_1 + x_2 n_2 - 2)} - \frac{x_1 n_1}{(n_1 - 2)} - \frac{x_2 n_2}{(n_2 - 2)} \right], \quad (4)$$

expression ne contenant qu'une seule constante. Comparant (4) à 21 valeurs à 20°C tirées du travail de DESMYTER & VAN DER WAALS [7], pour les mélanges d'hexadécane avec le pentane, l'hexane, l'heptane et l'octane, on trouve $c = 2,45 \pm 0,05$ ml/mole.

La différence entre cette valeur et celle qui correspond aux alcanes purs (2,84), peut être attribuée au fait que les mesures de ROSSINI se rapportent à des substances saturées d'air. En effet, nous trouvons deux valeurs pour la constante c selon le mode de dégazéification: 2,58 pour les liquides dégazéifiés à la température d'ébullition à la pression atmosphérique, et 2,45 pour les mélanges de liquides dégazéifiés à la température de l'azote liquide.

Le tableau 2 permet de comparer les valeurs expérimentales de ΔV à 20°C à celles qui sont obtenues par l'expression (4), pour $c = 2,45$. Comme on le voit, la concordance est très satisfaisante.

Tableau 2. Valeurs de ΔV à 20°C

Système	x_{16}	$-\Delta V$ exp. ml/mole	$-\Delta V$ th. équ. (4) avec $c = 2,45$ ml/mole
$C_5 + C_{16}$	0,441	0,868	0,871
$C_5 + C_{16}$	0,493	0,827	0,829
$C_5 + C_{16}$	0,527	0,793	0,791
$C_6 + C_{16}$	0,447	0,510*)	0,505
$C_6 + C_{16}$	0,501	0,488*)	0,480
$C_6 + C_{16}$	0,512	0,492*)	0,474
$C_6 + C_{16}$	0,593	0,427*)	0,421
$C_7 + C_{16}$	0,382	0,335	0,314
$C_7 + C_{16}$	0,424	0,332	0,330
$C_7 + C_{16}$	0,443	0,330	0,308
$C_8 + C_{16}$	0,406	0,195	0,195
$C_8 + C_{16}$	0,426	0,195	0,175
$C_9 + C_{16}$	0,535	0,183	0,178
$C_{10} + C_{16}$	0,372	0,080	0,071
$C_{10} + C_{16}$	0,374	0,080	0,071
$C_{10} + C_{16}$	0,482	0,074	0,070

*) Nos mesures.

La relation (4) est valable à d'autres températures. Ainsi pour les mélanges étudiés par HOLLEMAN [8] à 51, 76, 96, 106 et 126°C les valeurs de la constante c sont respectivement 4,22, 6,3, 8,4, 9,5 et 12,7.

SUMMARY

A dilatometer is described for accurate measurements of "volumes of mixing" of liquid mixtures at temperatures between 10°C and 60°C.

Measurements of the system *n*-hexane + *n*-hexadecane at 20°C show a satisfactory agreement with the data obtained previously for the same system by DESMEYTER & VAN DER WAALS.

A new formula with only one parameter is proposed in order to calculate ΔV of mixing of normal alkanes. The agreement of the experimental and the theoretical values is quite satisfactory.

Institut de Chimie
Université de Neuchâtel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. FERNÁNDEZ-GARCIA, Thèse, Neuchâtel 1966.
 [2] J. FERNÁNDEZ-GARCIA & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* 49, 854 (1966).
 [3] M. L. MCGLASHAN, *Mol. Physics* 1, 56 (1958).
 [4] J. HIJMANS & TH. HOLLEMAN, *Mol. Physics* 1, 307 (1958).
 [5] D. ROSSINI, «Selected Values of Hydrocarbons», Pittsburgh 1953.
 [6] J. N. BRONSTED & J. KOEFOED, *Kgl. danske Vidensk. Selsk.*, 1946, 22 (No. 17).
 [7] A. DESMEYTER & J. H. VAN DER WAALS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 77, 53 (1958).
 [8] TH. HOLLMAN, *Physica* 29, 585 (1963).

239. Photochemische Reaktionen

37. Mitteilung [1]

**Die Beeinflussung der photochemischen Umsetzungen von
gesättigten Ketonen durch α -Substituenten**

(Vorläufige Mitteilung)

von G. Hüppi [2], Frl. G. Eggart, S. Iwasaki¹⁾, H. Wehrli,
K. Schaffner und O. Jeger

(18. VII. 66)

Vor einigen Jahren nahmen wir die Untersuchung der photochemisch ausgelösten Umsetzungen von gesättigten Ketonen mit Heterosubstituenten in α - bzw. vinyl-homologer α -Stellung in Lösung auf²⁾. Im folgenden wird über eine Gegenüberstellung von α -Hydroxy- und α -Acetoxy-ketonen einerseits und α -Sulfonyloxyketonen andererseits berichtet, die sich durch eine markante Selektivität in der Wahl der zu Produkten führenden photolytischen Primärreaktionen auszeichnen. So liefern die Vertreter der ersten Gruppe (vgl. **a**, X = OH, OAc) praktisch ausschliesslich Produkte, die aus sog. α -Ketonspaltungen (\rightarrow **b**) resultieren. Aus den entsprechenden Derivaten der zweiten Gruppe (vgl. **a**, X = OSO₂R) hingegen werden unter denselben Reaktionsbedingungen die α -Sulfonyloxy-substituenten eliminiert. Die Struktur der dabei entstehen-

¹⁾ SYNTEX-Stipendiat 1965–1966.

²⁾ Für zusammenfassende Literaturbesprechungen vgl. z. B. die Übersichtsartikel [3], ferner neuere Veröffentlichungen [1] [4] [5].