

Brückenbindung. Für den Zusammenhalt der Molekeln im Kristallgitter kommen wohl hauptsächlich die VAN DER WAALS'schen Kräfte in Frage.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER (München) danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Herstellung der Substanz bestens. Die KOMMISSION ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 386) ermöglichte in dankenswerter Weise die Anschaffung und den Betrieb der IBM 1620-Rechenanlage.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Naphtalin-chromtricarboxyl kristallisiert in 2 Modifikationen: a) als Schindeln mit  $a = 12,37$ ,  $b = 6,58$ ,  $c = 7,36$  Å,  $\alpha = 107^\circ 22'$ ,  $\beta = 96^\circ 44'$ ,  $\gamma = 92^\circ 50'$ ,  $P1$  oder  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ , und b) als Nadeln mit  $a = 13,98$ ,  $b = 11,71$ ,  $c = 6,87$  Å,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ . Von letzterer wurde mittels einer  $3d$ -PATTERSON-Synthese, gefolgt von mehreren  $3d$ -FOURIER- und -Differenz-FOURIER-Synthesen und Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen die vollständige Struktur bestimmt ( $R = 8,5\%$ ). Die C-C-Abstände im ebenen Naphtalinring von  $1,37_5$ – $1,44_7$  Å weisen gegenüber denjenigen im Naphtalin selber ( $1,36_4$ – $1,42_7$  Å) keine wesentliche, durch den  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex bedingte Auflockerung auf. Keine Carbonylgruppe liegt in der "langen" Spiegelebene der Naphtalinmolekel, sondern jede ist aus ihr herausgedreht. Die zwischenmolekularen Abstände von  $3,34$ – $3,71$  Å fallen in den Bereich schwacher (CH...O)-Wechselwirkungen.

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre am  
Mineralog.-Petrograph. Institut der Universität Bern

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. O. FISCHER, K. OEFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN & W. SEMMLINGER, Chem. Ber. 91, 2763 (1958).  
 [2] V. KUNZ, «Die Kristall- und Molekülstruktur des Naphthalin-chromtricarboxyl  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ », Diss. Univ. Bern, 1967.  
 [3] D. W. J. CRUICKSHANK & R. A. SPARKS, Proceedings Royal Soc. A, 258, 270 (1960).  
 [4] P. E. BAIKIE & O. S. MILLS, Chem. Commun. 1966, No. 19, 683.

## 107. Propriétés thermodynamiques des mélanges binaires. Chaleurs de mélange des $n$ -alcanes ainsi que de leurs isomères

par J. G. Fernández-García et Ch. G. Boissonnas

(3 IV 67)

Les chaleurs de formation des mélanges d'alcanes normaux ont fait l'objet de nombreuses mesures. Nous citerons en particulier celles qui se rapportent aux systèmes hexadécane-hexane [1] [2], hexadécane-heptane [2] [3], hexadécane-octane [2] [3] et dodécane-hexane[4].

A notre connaissance, de telles mesures n'ont été faites que sur deux systèmes dont l'un des composants soit un alcane ramifié, à savoir les couples hexadécane-isooctane à  $25^\circ$  [2] et octane-tetraéthylméthane à  $50^\circ$  [5].

Comparant ces deux derniers mélanges aux précédents, on constate que la chaleur de formation est différente si l'un des composés normaux est remplacé par son isomère

Tableau 1. *Systèmes dodécane – les divers isomères de C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>*

Composant C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	$x_{\text{dodéc.}}$		$\Delta H$		$x_{\text{dodéc.}}$		$\Delta H$	
	J/mole		J/mole		J/mole		J/mole	
	10°	20°	30°	10°	20°	30°	10°	20°
hexane	0,2813	48,2	0,2831	36,0	0,1880	19,1		
	0,2819	46,6	0,3731	42,4	0,3984	28,8		
	0,3428	53,0	0,4441	45,3	0,4295	29,9		
	0,4066	54,4	0,4805	45,8	0,4771	30,7		
	0,4577	58,7	0,4893	45,4	0,4876	31,1		
	0,4980	59,9	0,5082	45,2	0,4970	31,3		
	0,5019	57,0	0,5102	46,3	0,5216	31,2		
	0,5273	59,9	0,5228	43,8	0,5219	31,3		
	0,5360	58,6	0,5364	44,7	0,5394	30,9		
	0,5885	56,9	0,5474	44,6	0,5634	30,4		
	0,6131	55,1	0,5504	44,0	0,5790	29,4		
	0,6262	56,4	0,5621	45,0	0,6052	28,6		
	0,6448	52,4	0,5714	44,9	0,6159	29,4		
	0,6991	49,6	0,5815	45,1	0,6987	25,8		
			0,6218	42,6	0,7140	25,3		
	méthyl-2-pentane	0,2232	74,2	0,1685	47,9	0,2465	49,3	
0,2305		74,9	0,1697	48,6	0,2863	53,8		
0,3476		93,8	0,1790	52,2	0,3142	57,9		
0,3624		97,0	0,2853	70,2	0,4029	64,1		
0,4302		99,4	0,3219	71,7	0,4788	65,5		
0,4523		102,9	0,3417	78,2	0,4731	65,3		
0,4667		102,1	0,4052	82,9	0,4881	64,9		
0,4848		103,6	0,4325	84,4	0,4930	66,4		
0,4957		104,0	0,4795	83,7	0,5091	66,8		
0,5132		101,6	0,5044	85,5	0,5360	65,2		
0,5771		96,6	0,5465	84,6	0,5404	65,3		
0,5836		100,9	0,5467	85,6	0,5405	65,1		
0,6202		96,2	0,5840	82,9	0,5421	65,2		
0,6566		89,0	0,6088	82,8	0,5644	65,0		
0,7022		84,3	0,6225	83,2	0,5924	62,8		
0,7400		76,0	0,7015	72,1	0,6200	62,5		
		0,7327	66,3	0,6373	60,9			
		0,7264	69,4	0,6539	61,6			
				0,6541	61,9			
				0,7405	50,5			
méthyl-3-pentane	0,2857	83,9	0,2820	70,3	0,2836	51,8		
	0,3208	90,2	0,2848	70,0	0,3670	57,2		
	0,3430	92,4	0,3421	76,2	0,4692	60,5		
	0,4002	96,6	0,3570	75,0	0,4763	61,1		
	0,4468	103,1	0,4641	81,1	0,4831	60,2		
	0,4497	101,5	0,4712	82,5	0,4958	60,0		
	0,4782	103,5	0,5002	82,2	0,5071	61,6		
	0,4919	103,3	0,5045	83,9	0,5072	60,4		
	0,4963	104,0	0,5146	82,1	0,5077	62,1		
	0,5137	104,8	0,5281	83,2	0,5149	61,7		
	0,5163	104,7	0,5351	84,2	0,5181	62,3		
	0,5576	100,8	0,5473	83,4	0,5268	62,3		
	0,5803	100,2	0,5765	78,1	0,5301	61,9		

Tableau 1 (suite)

Composant C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	$x_{\text{dodéc.}}$	$\Delta H$ J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	$\Delta H$ J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	$\Delta H$ J/mole
	10°		20°		30°	
méthyl-3-pentane	0,6263	94,3	0,6087	74,6	0,5370	61,5
	0,6494	90,9	0,6635	68,8	0,5719	59,0
	0,7231	81,7	0,6834	68,4	0,5791	62,9
			0,7061	69,6	0,5841	61,0
			0,7179	68,8	0,6011	58,8
			0,7307	64,1	0,6186	60,6
			0,7430	63,9	0,6508	58,6
					0,7236	52,7
diméthyl-2,2-butane	0,1728	97,7	0,2554	105,5	0,2208	73,2
	0,2429	116,4	0,2745	108,4	0,2885	89,9
	0,2954	131,7	0,3531	128,9	0,2911	91,3
	0,3132	133,6	0,3575	126,6	0,3787	102,4
	0,3475	142,7	0,3869	128,0	0,4046	106,2
	0,3698	146,4	0,4216	128,1	0,4338	106,0
	0,4310	154,1	0,4273	127,0	0,4354	106,4
	0,4688	154,1	0,4434	127,2	0,4460	106,4
	0,5059	156,3	0,4560	129,7	0,4927	107,2
	0,5113	154,4	0,4858	133,2	0,4975	107,6
	0,5662	153,7	0,4922	128,7	0,5028	107,2
	0,5895	148,6	0,5117	129,0	0,5117	107,3
	0,6129	141,6	0,5164	125,2	0,5422	104,6
	0,6426	141,7	0,5229	127,4	0,5757	106,1
	0,6722	132,4	0,5264	129,4	0,5837	101,9
	0,7158	120,4	0,6103	118,7	0,6179	103,1
	0,7619	111,3	0,6305	116,0	0,6581	94,7
		0,6592	112,9	0,6730	88,2	
		0,6657	111,3	0,7133	81,2	
		0,6956	105,0	0,7497	76,8	
				0,7757	71,5	
diméthyl-2,3-butane	0,1943	80,3	0,2424	72,7	0,2819	59,0
	0,2181	87,1	0,3408	86,6	0,2880	59,1
	0,2555	92,0	0,4067	92,6	0,4201	73,1
	0,3006	100,4	0,4290	93,4	0,4541	74,7
	0,3206	107,7	0,4360	95,2	0,4761	74,4
	0,3881	113,0	0,5037	96,0	0,5131	76,1
	0,4310	116,4	0,5058	97,1	0,5393	76,3
	0,4521	118,0	0,5084	97,2	0,5406	75,9
	0,4623	119,5	0,5416	92,9	0,5474	73,3
	0,4809	121,4	0,5684	94,9	0,5573	75,3
	0,4957	122,1	0,5736	92,8	0,5972	72,3
	0,5104	118,5	0,6046	91,0	0,6210	72,9
	0,5210	119,1	0,7087	80,5	0,6590	68,4
	0,5508	115,4			0,6610	69,1
	0,5627	113,1			0,6896	61,6
	0,5908	114,3				
	0,6678	105,8				
0,6869	105,3					
0,7154	97,1					
0,7927	81,9					

ramifié. Ainsi, la chaleur de formation du mélange isooctane-hexadécane est plus grande (il s'agit toujours, comme pour les alcanes normaux, d'une absorption de chaleur) que celle du mélange *n*-octane-hexadécane. Au contraire, la chaleur de formation du système tétraéthylméthane-octane présente un comportement tout à fait anormal: écart très faiblement positif dans la tension de vapeur ( $\Delta G > 0$ ) combiné avec dégagement de chaleur lors du mélange. Il semble que le mélange s'accompagne d'une diminution du nombre des configurations par rapport à ce qui se présenterait pour une solution idéale, en d'autres termes à une tendance à l'association entre le tétraéthyl-méthane et l'octane.

Des mesures isolées ne pouvant conduire à une conclusion, nous avons pensé qu'il serait intéressant de mesurer la chaleur absorbée lors du mélange d'un *n*-alcane avec les isomères d'un autre alcane. Ainsi, nous avons choisi d'étudier systématiquement, à 10°, 20° et 30°, les solutions du dodécane dans l'hexane et ses isomères, méthyl-2-pentane, méthyl-3-pentane, diméthyl-2,2-butane et diméthyl-2,3-butane, ainsi que dans le méthyl-2-pentène-1. A ceci nous avons ajouté, pour la température de 20°

Tableau 2. *Système dodécane - hexène-1 à 20°*

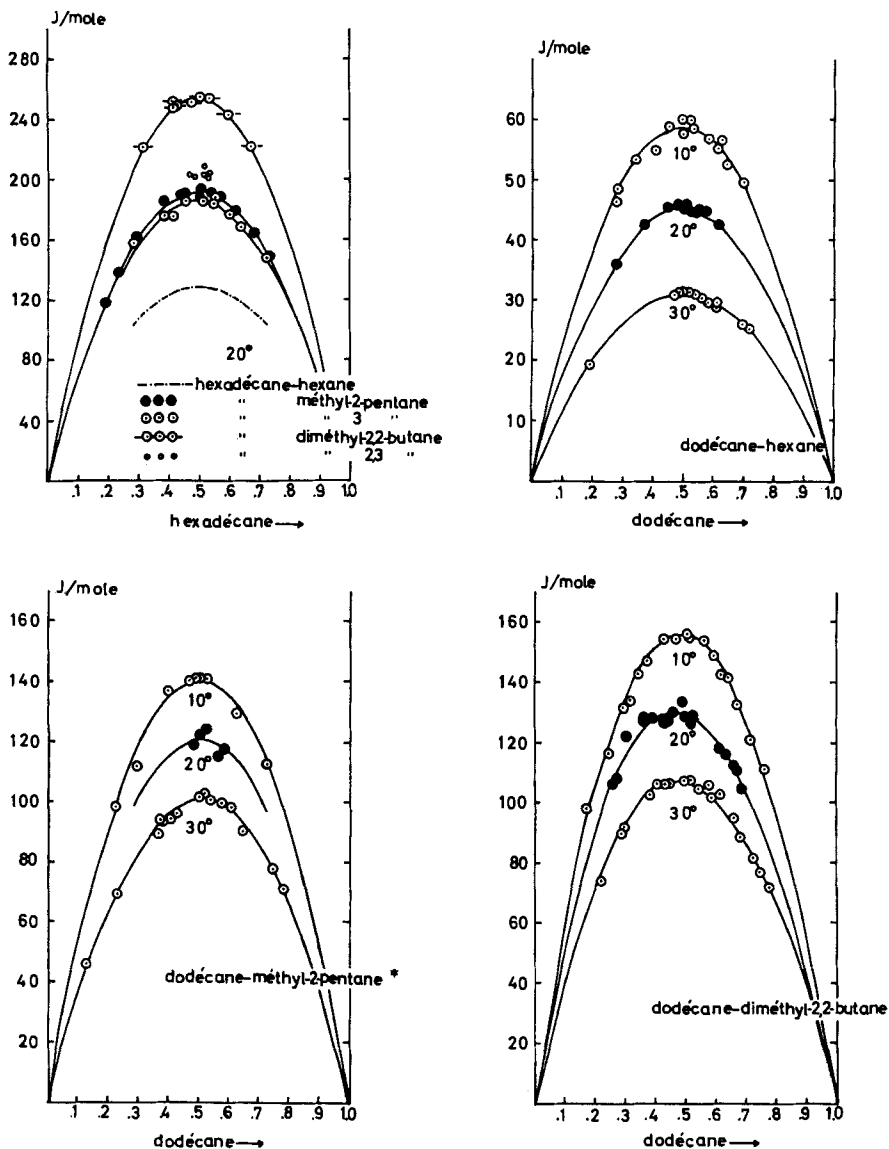
$x_{\text{dodéc.}}$	$\Delta H$ J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	$\Delta H$ J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	$\Delta H$ J/mole
0,3701	128,4	0,4783	136,9	0,5627	128,6
0,3791	128,8	0,4907	134,2	0,6205	119,3
0,3933	126,1	0,4934	135,7	0,6298	113,9
0,4137	129,9	0,4993	133,5	0,6532	113,5
0,4340	129,5	0,4996	132,1	0,7263	96,5
0,4426	135,1	0,5257	132,9		

Tableau 3. *Système dodécane - méthyl-2-pentène-1*

$x_{\text{dodéc.}}$	$\Delta H$ J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	$\Delta H$ J/mole	$x_{\text{dodéc.}}$	$\Delta H$ J/mole
10°		20°		30°	
0,2275	98,0	0,4477	112,9	0,1067	38,1
0,2927	111,7	0,4783	118,4	0,1256	45,2
0,3979	136,3	0,5034	122,2	0,1784	63,4
0,4668	139,4	0,5271	124,5	0,2276	58,0
0,4850	141,0	0,5649	114,6	0,3660	94,1
0,4942	141,4	0,5799	117,3	0,3666	89,1
0,5274	140,9	0,6654	98,6	0,3690	89,1
0,6237	128,3			0,3741	93,8
0,7266	112,5			0,4032	94,3
				0,4271	96,1
				0,5023	101,8
				0,5104	103,0
				0,5374	100,2
				0,5766	99,4
				0,6072	97,9
				0,6476	95,0
				0,7425	77,3
				0,7806	71,1

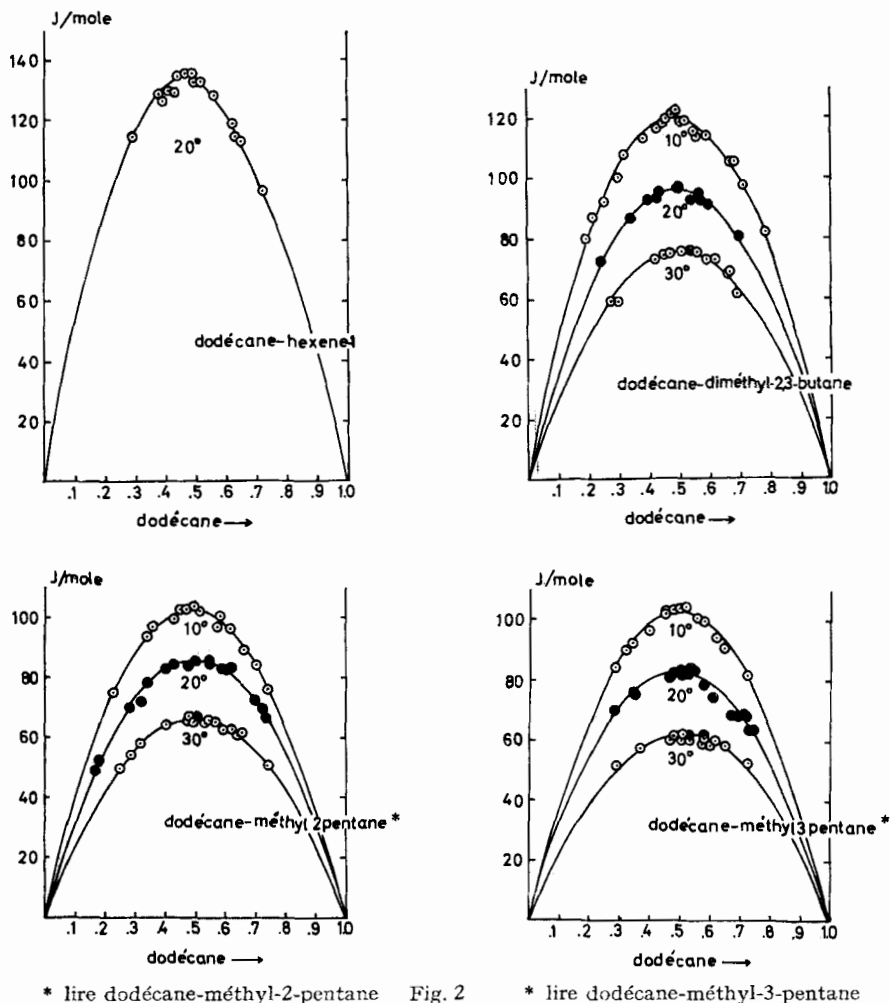
seulement, les chaleurs de formation des solutions de l'hexadécane dans l'hexane [6] et dans les quatre premiers de ses isomères cités ci-dessus, ainsi que des solutions du dodécane dans l'hexène-1.

L'interprétation des résultats sera évidemment différente s'il s'agit de paraffines normales ou ramifiées. En effet, pour des paraffines normales, on peut penser que, en première approximation, seuls des groupes  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$  sont en interaction, hypothèse implicitement comprise dans le «principe de congruence» [7] et qui nous a permis



\* lire dodécane-méthyl-2-pentène

Fig. 1



de prévoir les valeurs de l'énergie interne de mélange [8], ainsi que les volumes de mélange des *n*-alcanes [9]. Cette manière de voir ne peut s'appliquer au cas des isomères. En effet, si on dissout dans un même hydrocarbure du méthyl-2 et du méthyl-3-pentane, les quantités de chaleur absorbées sont différentes. Les écarts sont encore plus grands s'il s'agit d'isomères comprenant deux groupes méthyle latéraux tels que le diméthyl-2,2-butane ou le diméthyl-2,3-butane.

*Conditions expérimentales.* Le calorimètre ainsi que la conduite des mesures, ont été décrits précédemment [6]. La phase vapeur (source d'erreurs importantes) a été éliminée par remplissage du calorimètre avec du mercure. La méthode consiste, en principe, à compenser la chaleur absorbée lors du mélange par un apport simultané de chaleur, dissipée dans une résistance électrique placée à l'intérieur du récipient calorimétrique. La température est suivie au moyen de deux thermistances placées en série. La principale difficulté consiste à compenser exactement la chaleur absorbée.

La pureté des substances utilisées était comprise entre 99,0 et 99,9%. La comparaison des indices de réfraction avec ceux qui sont portés dans les tables de constantes [10] est satisfaisante.

Les spectres IR. sont semblables aux spectres de référence. Chacune des substances a été agitée avec du mercure pendant 24 h sans qu'un précipité ait pu être constaté. Ce traitement est sans aucune influence sur les chaleurs de mélange. La solubilité des hydrocarbures dans le mercure est de l'ordre de quelques micromoles par litre [11], donc négligeable. En revanche la solubilité de l'air [12] est de l'ordre de 200 mg par litre. Nous n'avons toutefois constaté aucune différence de chaleur de mélange entre les produits dégazéifiés ou saturés d'air.

*Résultats expérimentaux.* Dans les tableaux 1 à 4, nous avons porté, pour chaque température, les chaleurs  $\Delta H$  de formation d'une mole de solution en fonction de la fraction molaire  $x$  du composant le plus lourd. La masse des solutions obtenues après mélange était toujours comprise entre 2 et 3 g. La précision des résultats a été discutée précédemment [6] à propos du mélange hexadécane-hexane déjà étudié par McGLASHAN [1]. Le même accord a été constaté pour le mélange dodécane-hexane étudié par VAN DER WAALS [2] à 20°.

Tableau 4. *Systèmes hexadécane – méthyl-2-pentane, méthyl-3-pentane, diméthyl-2, 2- et 2, 3-butane à 20°*

$x_{\text{hexadécane}}$	$\Delta H$ J/mole	$x_{\text{hexadécane}}$	$\Delta H$ J/mole	$x_{\text{hexadécane}}$	$\Delta H$ J/mole	$x_{\text{hexadécane}}$	$\Delta H$ J/mole
C <sub>16</sub> -méthyl-2		C <sub>16</sub> -méthyl-3		C <sub>16</sub> -diméthyl-2, 2		C <sub>16</sub> -diméthyl-2, 3	
0,1921	117,9	0,2873	157,6	0,3147	221,6	0,4707	203,6
0,2337	137,8	0,3857	176,1	0,4130	252,0	0,4875	202,0
0,2958	161,9	0,4170	174,9	0,4136	247,0	0,5165	202,6
0,3896	185,7	0,4579	186,3	0,4225	249,5	0,5172	209,2
0,4399	189,4	0,5162	185,7	0,4778	251,3	0,5236	202,7
0,4518	192,1	0,5170	186,5	0,5056	254,9	0,5310	200,1
0,5069	194,8	0,5500	184,0	0,5382	253,9		
0,5070	186,1	0,5687	189,1	0,5987	243,3		
0,5489	191,2	0,6070	177,2	0,6732	221,1		
0,5789	188,3	0,6407	168,4				
0,6243	178,9	0,7287	146,0				
0,6852	164,8						
0,7321	147,7						

Sur les figures 1 et 2,  $\Delta H$  est porté en fonction de la fraction molaire du composant le plus lourd. La relation

$$\Delta H = x_1 x_2 [a + b(x_2 - x_1) + c(x_2 - x_1)^2 + \dots]. \quad (1)$$

s'adapte aux résultats expérimentaux d'une manière satisfaisante, déjà si on se contente des deux premiers termes. Les courbes ont été tracées de telle manière que l'écart quadratique moyen soit minimum. Les valeurs de  $b$  sont petites ce qui correspond à des courbes à peu près symétriques (tableau 5).

Afin de faciliter la discussion des résultats, nous rassemblons dans le tableau 6 les valeurs interpolées de  $\Delta H$  pour les mélanges équimoléculaires.

*Discussion des résultats.* McGLASHAN, FRIEND, LARKIN & MAROUDAS [13] et plus tard HOLLEMAN [14] ont montré que, pour les mélanges de  $n$ -alcanes, la chaleur de formation ( $\Delta H > 0$ ) diminue lorsque la température s'élève, ou, ce qui revient au même, que  $\Delta C_p < 0$ . Au dessus d'une certaine température l'absorption de chaleur fait place à un dégagement ( $\Delta H < 0$ ). De même, nos mesures montrent que, pour les alcanes ramifiés on observe une diminution de la chaleur de formation avec l'élévation de la température mais l'absorption de chaleur est plus grande pour un hydrocarbure ramifié que pour un  $n$ -alcane. Dans les oléfines au contraire, la chaleur de formation est plus petite en présence de groupes méthyles formant ramification. La chaleur de

Tableau 5. Constantes *a* et *b* de l'équation (1) pour les mélanges étudiés

Système	10°		20°		30°	
	a	b	a	b	a	b
C <sub>12</sub> -hexane	234,3	9	181,3	1	123,4	1
C <sub>16</sub> -méthyl-2-pentane			767,0	9		
C <sub>12</sub> -méthyl-2-pentane	410,1	26	344,0	0	264,7	0
C <sub>16</sub> -méthyl-3-pentane			746,2	15		
C <sub>12</sub> -méthyl-3-pentane	411,2	9	331,5	15	247,2	20
C <sub>16</sub> -diméthyl-2, 2-butane			1021,0	33		
C <sub>12</sub> -diméthyl-2, 2-butane	620,5	46	518,8	73	427,0	41
C <sub>16</sub> -diméthyl-2, 3-butane			815,0	0		
C <sub>12</sub> -diméthyl-2, 3-butane	482,0	15	384,7	8	301,0	0
C <sub>12</sub> -hexène-1			540,0	61		
C <sub>12</sub> -méthyl-2-pentène-1	559,4	8	482,2	0	403,0	13

Tableau 6. Chaleur de mélange. Mélanges équimoléculaires (valeurs interpolées)

Système	$\Delta H_{10}$ J/mole	$\Delta H_{20}$ J/mole	$\Delta H_{30}$ J/mole
C <sub>12</sub> -hexane	58,6	45,3	30,9
C <sub>16</sub> -méthyl-2-pentane		191,8	
C <sub>12</sub> -méthyl-2-pentane	102,5	86,0	66,2
C <sub>16</sub> -méthyl-3-pentane		186,6	
C <sub>12</sub> -méthyl-3-pentane	102,8	82,9	61,8
C <sub>16</sub> -diméthyl-2, 2-butane		255,1	
C <sub>12</sub> -diméthyl-2, 2-butane	155,1	129,7	106,7
C <sub>16</sub> -diméthyl-2, 3-butane		203,8	
C <sub>12</sub> -diméthyl-2, 3-butane	120,5	96,2	75,3
C <sub>12</sub> -hexène-1		135,0	
C <sub>12</sub> -méthyl-2-pentène-1	139,8	118,6	100,7

mélange ne varie d'ailleurs pas linéairement avec la température. En d'autres termes  $\Delta C_p$  n'est pas constant.

Examinant ces valeurs, nous avons constaté que les chaleurs de mélange des alcanes varient linéairement avec l'inverse de la température absolue aussi bien pour les *n*-alcanes que pour les alcanes ramifiés. Ceci ressort très nettement des droites de la figure 3.

Remarquons d'ailleurs que, en accord avec l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON  $\log p = (\Delta H_{vap}/2,30 R) 1/T + \text{const.}$  et, dans la mesure où la chaleur de vaporisation est indépendante de la température, on obtiendrait aussi une relation linéaire entre la chaleur de mélange et le logarithme de la pression de vapeur du composant le plus volatil (l'autre composant ayant une pression de vapeur négligeable) (Fig. 4). Comme le montre le tableau 7, l'extrapolation de la droite permet d'obtenir de bonnes valeurs des températures correspondant à une chaleur de mélange nulle. Il est donc permis, au moins pour des mélanges de *n*-alcanes, d'extrapoler les valeurs expérimentales à des températures pour lesquelles les mesures seraient difficiles, voire impossibles à réaliser.

A l'aide de la chaleur spécifique des composants purs [15] nous avons calculé la capacité calorifique moyenne  $C_p$  d'une mole de solution entre 10° et 20° et entre 20°



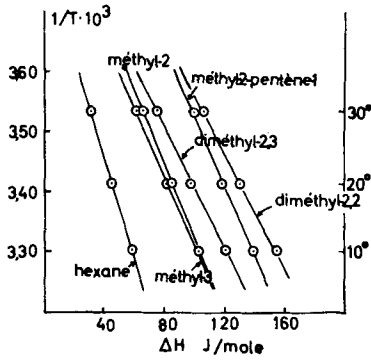


Fig. 3

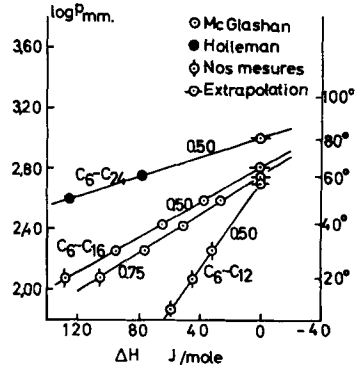


Fig. 4

Tableau 7. Températures à chaleur de mélange nulle

Système	$x_{\text{hexane}}$	Temp. ( $\Delta H = 0$ ) expérimentale	Temp. ( $\Delta H = 0$ ) extrapolation
$C_{16} + C_6$	0,50	$\approx 65$ a)	63,7
$C_{16} + C_6$	0,75	$\approx 60$ b)	60,0
$C_{24} + C_6$	0,67	$\approx 76$ b)	76,0
$C_{12} + C_6$	0,50	–	54,7
$C_{24} + C_6$	0,50	–	81,3
$C_{24} + C_8$	0,42 ( $X_{C_8}$ )	$\approx 96$ b)	95,5

a) MC GLASHAN [1]

b) HOLLEMAN [14]

et 30° pour les systèmes dodécane et resp. hexane, méthyl-2-pentane, méthyl-3-pentane, diméthyl-2,2-butane et diméthyl-2,3-butane.

On a, en effet

$$C_{p \text{ mel.}} = x_1 C_{p_1} + x_2 C_{p_2} + \Delta C_{p \text{ mel.}}$$

où  $\Delta C_{p \text{ mel.}} = (\Delta H_{t_1} - \Delta H_{t_2}) / (t_1 - t_2)$ , et où  $C_{p_1}$  et  $C_{p_2}$

sont les capacités calorifiques molaires des liquides purs.

Les valeurs obtenues sont reportées sur le tableau 8.

Elles doivent être considérées comme plus précises que celles que l'on peut déduire de la mesure directe des chaleurs spécifiques des mélanges.

Tableau 8. Capacité calorifique moyenne  $C_p$  par mole de solution

Système	15°		25°	
	$-\Delta C_{p \text{ mel.}}$ J/mole	$C_{p \text{ mel.}}$ J/mole	$-\Delta C_{p \text{ mel.}}$ J/mole	$C_{p \text{ mel.}}$ J/mole
$C_{12}$ -hexane	1,3	280,4	1,4	283,9
$C_{12}$ -méthyl-2-pentane	1,6	278,9	2,0	282,7
$C_{12}$ -méthyl-3-pentane	2,0	277,2	2,1	281,1
$C_{12}$ -diméthyl-2,2-butane	2,5	275,7	2,3	279,8
$C_{12}$ -diméthyl-2,3-butane	2,4	275,7	2,1	280,1

Nous n'avons pas pu comparer nos résultats avec l'énergie de mélange prévue par la théorie de SCATCHARD-HILDEBRAND [16]. En effet, tous les mélanges sont accompagnés d'une diminution de volume, et par conséquent  $\Delta H$  doit être différent de  $\Delta U$ .

Une analyse détaillée des résultats expérimentaux rend nécessaire les mesures de volumes de mélange. Nous nous proposons de poursuivre des recherches dans ce sens.

#### SUMMARY

The following heats of mixing have been measured: the five isomers of hexane with *n*-dodecane at 10°, 20° and 30°C, and with *n*-hexadecane at 20°C, as well as the systems dodecane-hexene-1 at 20°C, and dodecane-methyl-2-pentene-1 at 10° 20° and 30°C.

In every case the mixing is accompanied by heat absorption which increases with the number of CH<sub>3</sub> groups of the mixed isomer.

The values of  $\Delta H$  are maximum for nearly equimolecular mixtures. The most striking feature of the results is the large negative temperature coefficient of  $\Delta H$ , which is proportional to  $1/T$ .

Measurements of the system *n*-hexane-*n*-dodecane at 20°C show a satisfactory agreement with the data obtained previously for the same system by VAN DER WAALS and HERMANS.

Laboratoire de Chimie Physique  
Université de Neuchâtel

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. L. McGLASHAN, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 581 (1961).
- [2] J. H. VAN DER WAALS & J. J. HERMANS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **69**, 949 (1950).
- [3] M. L. McGLASHAN, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 907 (1961).
- [4] J. H. VAN DER WAALS, *Rec. Trav. chim. Pays Bas*, **70**, 101 (1951).
- [5] V. MATHOT, *Bull. Soc. chim. belges*, **59**, 111 (1950).
- [6] J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* **49**, 854 (1966).
- [7] J. N. BRÖNSTED & J. KOEFOED, *Kgl. Danske Vidensk. Selsk.*, **22**, (No. 17) (1946).
- [8] H. F. STOECKLI, J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA & CH. G. BOISSONNAS, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3044 (1966).
- [9] J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA, H. F. STOECKLI & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.*, **49**, 1984 (1966).
- [10] G. E. GLOFF, «Physical Constants of Hydrocarbons», Vol. 1, Monographic Series, Amer. chem. Soc.
- [11] R. R. KUNTZ & G. J. MAINS, *J. physic. Chemistry*, **68**, 408 (1964).
- [12] A. SEIDELL, «Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds», Van Nostrand 1940.
- [13] J. A. FRIEND, J. A. LARKIN, A. MAROUDAS & M. L. McGLASHAN, *Nature* **198**, Nr. 4881, 683 (1963).
- [14] TH. HOLLEMAN, *Physica*, **31**, 49 (1965).
- [15] D. R. DOUSLIN & H. M. HUFFMAN, *J. Amer. chem. Soc.*, **68**, 1704 (1946); H. L. FINKE, M. E. GROSS, G. WADDIGTON & H. M. HUFFMAN, *ibid.* **76**, 333 (1954); «Landolt-Börnstein, Tabellen, 6e éd., II, 4, p. 522, 524.».
- [16] H. HILDEBRAND & R. L. SCOTT, «Regular Solutions», Prentice-Hall, Inc. (N.J.) (1962).