

Mischungen von primären aliphatischen Alkoholen mit Chlorex und anderen organischen Stoffen.

(Binäre flüssige Mischungen XII.)

Von

H. Tschamler, E. Richter und F. Wettig.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1949.)

Chlorex ist ähnlich *Anilin* als selektives Lösungsmittel großtechnisch von besonderer und offenbar dauernd wachsender Bedeutung. Es war daher interessant, sein Verhalten auch gegenüber Alkoholen kennenzulernen.

I. Meßmethodik.

Die Mischungswärmen und spezifischen Wärmen wurden, wie in Arbeit X¹ beschrieben, bestimmt; zur Dichtemessung vgl. Arbeit I²; die Abkühlungskurven wurden in der von H. Tschamler³ beschriebenen Apparatur aufgenommen.

II. Reinigung und physikalische Konstanten der Reinstoffe.

Über *Chlorex* (techn. Produkt der Firma Schuchardt) vgl. Arbeit I²; physik. Konstanten s. Tabelle I.

Sämtliche Alkohole — *Methylalkohol* (Ciba, pur.), *Äthylalkohol* (Merck, puriss.), *n-Propylalkohol* (Merck, pur.), *n-Butylalkohol* (Österr. Heilmittelwerke), *n-Amylalkohol* (Leunawerke Merseburg), *n-Hexylalkohol* (Firma Schuchardt), *n-Heptylalkohol* (Firma Schuchardt) und *n-Octylalkohol* (Schering-Kahlbaum) — wurden einmal gewöhnlich, die anfallende Hauptfraktion dann ein zweites Mal über gebranntem Kalk fraktioniert destilliert und sofort verwendet (physik. Konstanten s. Tabelle 1).

¹ H. Tschamler und E. Richter, Mh. Chem. **80**, 510 (1949).

² H. Tschamler, Mh. Chem. **79**, 162 (1948).

³ H. Tschamler, Mh. Chem. **78**, 297 (1947).

Tabelle 1. Physikalische Konstanten der Reinstoffe.

Substanz	Sdp. (°C)	Schmp. (°C)	c_p^{25} (cal/g)	u_{25}^{25}
Chlorex	66,0/11 mm	— 46,9	0,387	1,2141
Methylalkohol	64,7	— 97,5	0,620	0,7869
Äthylalkohol	78,2	— 114,8	0,602	0,7852
n-Propylalkohol	96,4	— 126,5	0,591	0,8006
n-Butylalkohol	118,1	— 80,6	0,595	0,8073
n-Amylalkohol	138,0	— 78,5	0,580	0,8115
n-Hexylalkohol	155,7	— 52,0		
n-Heptylalkohol	174,0	— 34,9		
n-Octylalkohol	95,0/15 mm	— 16,8		

Sämtliche Schmelzpunkte beruhen auf Messungen des gesamten Verlaufes der Erstarrungskurven; nur Präparate mit praktisch horizontalem Schmelzast wurden zugelassen.

III. Versuchsergebnisse.

a) Die Mischungswärmen.

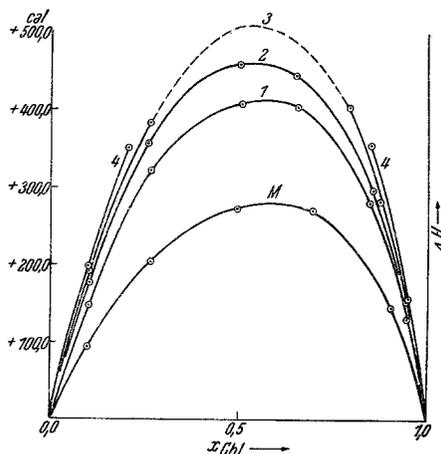


Abb. 1. Die Mischungswärmen ΔH^{25} der Chlorex-Alkoholsysteme.
 (M..... Methylalkohol, 3..... n-Butylalkohol,
 1..... Äthylalkohol, 4..... n-Amylalkohol.)
 2..... n-Propylalkohol,

Die Abb. 1 enthält die Meßpunkte, die Tabelle 2 die daraus für runde Molenbrüche x_{CHI} extrapolierten Werte.

Die ΔH -Werte der mittleren Konzentrationen der Systeme mit n-Butylalkohol und n-Amylalkohol konnten wegen der zu hohen ΔT_{exp} -Werte ($> 6^\circ$) nicht direkt bestimmt werden; beim n-Butylalkoholsystem wurden sie aus dem Verlauf der ΔT_{exp} -Werte bei den anderen Konzentrationen extrapoliert.

Tabelle 2. ΔH -Werte bei 25° C der Chlorex-Alkoholsysteme.

Chlorex mit	Molenbruch x_{Chlorex}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Methylalkohol.	95,0	168	220	255	274	279	268	225	148
Äthylalkohol . .	142	270	343	385	408	412	388	325	215
n-Propylalkohol	170	303	390	439	460	455	425	355	230
n-Butylalkohol	183	320	410	—	—	—	—	393	247
n-Amylalkohol	194	344	—	—	—	—	—	415	267

Wie Abb. 1 zeigt, weisen alle Systeme *endotherme* Mischungswärmen auf, wobei aber das Methanolsystem wesentlich weniger endotherm und auch unsymmetrischer ist als alle anderen Alkoholsysteme. Unverkennbar verschieben sich die ΔH_{max} -Werte mit steigendem Molgewicht der Alkohole in das Alkohol-reichere Gebiet, wodurch die Kurven symmetrischer werden. Weiters ist vom Äthylalkoholsystem an deutlich zu sehen, daß die Unterschiede im ΔH pro CH_2 -Gruppe im Alkoholmolekül für Alkohol-arme Mischungen (rechte Seite der Abb. 1) viel geringer als für Alkohol-reiche Mischungen sind.

b) Die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen.

Tabelle 3. Die spezifischen Wärmen c_p^{25} der Chlorex-Alkoholsysteme.

Chlorex mit	x_{Chlorex}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Methylalkohol . .	0,620	0,586	0,556	0,528	0,504	0,483	0,461	0,440	0,419	0,402	0,387
Äthylalkohol . . .	0,602	0,565	0,538	0,515	0,492	0,470	0,449	0,430	0,414	0,399	0,387
n-Propylalkohol .	0,591	0,575	0,555	0,534	0,513	0,492	0,471	0,450	0,429	0,407	0,387
n-Butylalkohol . .	0,595	0,579	0,558	0,539	0,518 ⁴	0,497 ⁴	0,476 ⁴	0,455 ⁴	0,434	0,412	0,388
n-Amylalkohol . .	0,580	0,560	0,539	0,519 ⁴	0,499 ⁴	0,479 ⁴	0,459 ⁴	0,439 ⁴	0,419	0,401	0,387

Die ΔC_p -Werte sind bei allen Systemen *positiv*, das heißt, nach *Kirchhoff* wird die *endotherme* Mischungsenthalpie mit *steigender Temperatur größer*. Die $\Delta C_{p(\text{max})}$ -Werte (in Prozenten des $C_{p(\text{ber})}$) werden mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole deutlich geringer:

Chlorex mit	$\Delta C_{p(\text{max})}$
Methylalkohol	+ 12,5
Äthylalkohol	+ 7,0
n-Propylalkohol . . .	+ 9,8
n-Butylalkohol	+ 7,9
n-Amylalkohol	+ 3,5

⁴ Extrapolierte Werte.

c) Die Volumeffekte.

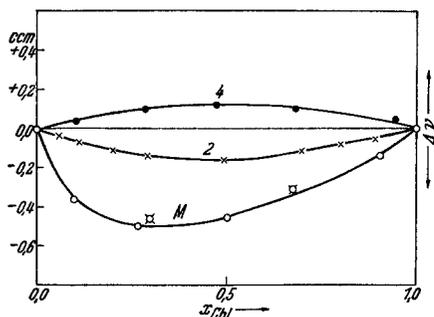


Abb. 2. ΔV -Werte bei 25° C der Systeme Chlorex-Methylalkohol (M), — n-Propylalkohol (2) und — n-Amylalkohol (4).

Hier zeigen sich Besonderheiten:

1. liegen die ΔV_{\max} -Werte bei anderen Konzentrationen als die ΔH_{\max} -Werte (z. B. für Methanol: ΔV_{\max} bei $x_{\text{ChI}} \approx 0,31$, dagegen ΔH_{\max} bei $x_{\text{ChI}} \approx 0,61$),

2. tritt bei dem bereits stark *endothermen* Methanol-system eine beachtliche *Volumkontraktion* auf; beim n-Propylalkoholsystem ist sie weniger unsymmetrisch und sehr klein, beim n-Amylalkohol geht sie

in eine schwache, praktisch symmetrische *Volumsdilatation* über.

d) Die Zustandsdiagramme, bzw. die kritischen Lösungstemperaturen.

1. Das System Chlorex—Methanol.

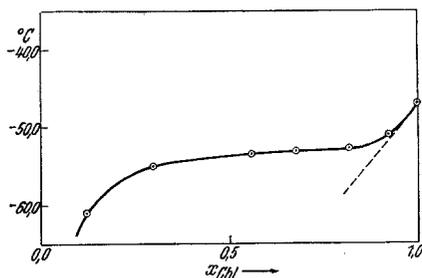


Abb. 3. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-Methanol.

Tabelle 4.
Zustandsdiagramm
Chlorex—Methanol.

x_{ChI}	Erstarrungspunkte (° C)
0,000	— 97,5
0,121	— 61,0
0,298	— 55,1
0,559	— 53,7
0,675	— 53,2
0,818	— 52,9
0,922	— 51,2
1,000	— 47,0

Nach Abb. 3 hat die Schmelzkurve bei $x_{\text{ChI}} = 0,65$ und $-53,2^\circ \text{C}$ einen Wendepunkt; dessen Lage stimmt etwa mit der des ΔH_{\max} -Wertes bei $+25^\circ \text{C}$ überein. Die Kurve zeigt, daß die beiden Komponenten in flüssiger Phase im gesamten Konzentrationsbereich gerade noch unbeschränkt mischbar sind.

Aus dem rechten Grenzzast der Erstarrungskurve läßt sich über die molare Gefrierpunktniedrigung ($E_0'' = 7,4^\circ$) die molare Schmelzwärme für *Chlorex* berechnen: $L_F = 1970 \text{ cal/Mol}$, in guter Übereinstimmung mit den bereits von uns gefundenen Werten.

2. Das System Chlorex—n-Propylalkohol.

Tabelle 5. Zustandsdiagramm Chlorex—n-Propylalkohol.

x_{ChI}	Erstarrungs- punkte ($^{\circ}\text{C}$)	Entmischungs- punkte ($^{\circ}\text{C}$)
0,000	— 126,5	
0,060	— 62,2	
0,078	— 58,8	
0,096	— 55,4	
0,145		— 51,0
0,203	— 48,9	— 40,9
0,298		— 35,0
0,403		— 33,0
0,519		— 33,1
0,648	— 48,6	— 34,6
0,732		— 36,9
0,852	— 48,6	— 44,5
0,878	— 48,6	— 49,4
0,913	— 48,0	
0,956	— 47,8	
1,000	— 46,9	

Abb. 4 zeigt eine deutliche Mischungslücke; die KLT liegt bei $-32,9^{\circ}\text{C}$ und $x_{\text{ChI}} = 0,450$.

3. Die kritischen Lösungstempe-

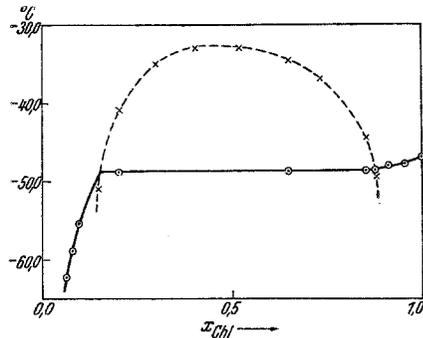


Abb. 4. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex — n-Propylalkohol.

peraturen des Chlorex mit der homologen Reihe der primären gesättigten aliphatischen Alkohole bis C_8 .

Auf Grund des Ergebnisses beim n-Propylalkoholsystem haben wir für die n-Alkohole bis $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ im mittleren Konzentrationsbereich die Lagen der Entmischungskurven aufgenommen (s. Abb. 5).

Abb. 5 zeigt:

1. Äthylalkohol ist mit Chlorex schlechter mischbar als mit n-Propylalkohol: die KLT des Äthylalkoholsystems liegt höher und die Ausdehnung des Entmischungsgebietes ist wesentlich größer.

2. Vom n-Propylalkoholsystem an steigen die KLT-Werte mit wachsendem Molgewicht des n-Alkohols an; offenbar bilden die Systeme mit den geraden ν -Werten eine Gruppe, ebenso die mit den ungeraden ν -Werten, wie es bei allen oszillierenden Eigenschaften von Paraffinderivaten der Fall ist.

3. Die linken Äste der Entmischungskurven aller Systeme scheinen

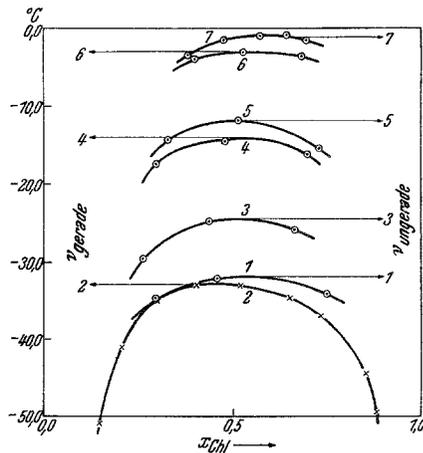


Abb. 5. Die KLT-Werte der n-Alkoholsysteme. (Die einzelnen Alkohole wurden mit ν , der Anzahl der CH_2 -Gruppen im Alkoholmolekül, bezeichnet.)

einem gemeinsamen Kurvenast zuzustreben, ähnlich wie nach *W. Trautvetter*⁵ auch für die Systeme Chlorex—n-Paraffine.

4. Die KLT rückt mit Vergrößerung des Alkoholmoleküls in das Chlorex-reichere Gebiet; dieselbe Verschiebung tritt bei den ΔV_{\max} -Werten bei $+25^\circ\text{C}$ auf, ist jedoch der der ΔH_{\max} -Werte bei $+25^\circ\text{C}$ entgegengesetzt. Der regelmäßige Verlauf der KLT für höhere normale Alkohole ($\nu > 3$) deutet darauf hin, daß diese Werte für die Reinheitsprüfung — insbesondere aber auch zum Nachweis beigemischter verzweigter Isomerer⁶ — von Nutzen sein können.

IV. Diskussion der Systeme: n-Alkohole—Chlorex.

Die auffallendsten Ergebnisse sind:

a) hohe *endotherme Mischungs Wärmen* bei $+25^\circ\text{C}$ mit einem *positiven Temperaturkoeffizienten*, dabei aber erst bei ziemlich *tiefen Temperaturen* das Auftreten von *Mischungslücken*, und

b) mit steigendem Molgewicht verschieben sich die ΔH_{\max} -Werte ins Alkohol-reichere Gebiet, dagegen die ΔV_{\max} -Werte und die KLT-Werte ins Chlorex-reichere Gebiet.

Bei den stark endothermen Mischungen von Chlorex mit Kohlenwasserstoffen⁷ traten bisher regelmäßig negative Temperaturkoeffizienten der Mischungsenthalpien auf, was eine Verstärkung des endothermen Charakters mit fallender Temperatur bedeutet. Bei einer Versuchstemperatur knapp oberhalb der KLT, also eben noch im homogen-flüssigen Mischungsbereich, nähern sich nach unseren Messungen die ΔH_{\max} -Werte solcher Systeme einem Maximalwert von zirka 550 bis 570 cal/Mol Mischung, wie folgende Beispiele zeigen:

Chlorex mit	Versuchstemp. ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{\max} cal/Mol. Mischung	ΔC_p (max) cal/Mol	KLT ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{\max} für KLT
Cyclohexan	20	+ 532	— 0,7	— 10,3	+ 553
Methylcyclohexan	20	+ 507	— 1,4	— 9,0	+ 548
n-Heptan	25	+ 540 ⁸	— 0,6	+ 15,5	+ 546
n-Octan	25	+ 560 ⁸	— 1,1	+ 19,7	+ 566

Im Gegensatz hierzu wurde beim Chlorex—n-Butylalkoholsystem bei 25°C , also noch rund 50° oberhalb der KLT dieses Systems, ein ΔH_{\max} -Wert von zirka 510 cal bestimmt, so daß unter Berücksichtigung des

⁵ Dissertation, Wien 1941.

⁶ *H. Tschamler*, Mh. Chem. 80, 431 (1949).

⁷ *H. Tschamler*, Mh. Chem. 79, 223 (1948). — *H. Tschamler, F. Wettig und E. Richter*, Mh. Chem. 80, 572 (1949).

⁸ Extr. polierte Werte.

positiven Temperaturkoeffizienten dieser Mischungsenthalpie der oben für die KLT normaler Chlorexsysteme angeführte Maximalwert von 550 bis 570 cal bei zirka 40° C erreicht wird. Unter der Annahme, daß die endothermen ΔH_{\max} -Werte pro CH_2 -Gruppe im Alkoholmolekül annähernd konstant zunehmen, wird der maximale Grenzwert beim n-Amylalkoholsystem bereits bei zirka 35° C erreicht, würde sich somit bei den noch höheren Alkoholsystemen immer mehr der Versuchstemperatur 25° C nähern. In diesen Temperaturbereichen zeigen aber die Alkoholsysteme noch keine Mischungslücken, sondern bei allen diesen Systemen liegen die KLT-Werte erst bei wesentlich tieferen Temperaturen.

V. Vergleich mit den Systemen n-Alkohole—Benzol und n-Alkohole—n-Hexan.

I. n-Alkohole—Benzol.

Die von *H. Pahlke*⁹ bei 20° C bestimmten Mischungswärmen des Methanol-, Äthanol-, n-Propanol- und n-Butanolsystems zeigen, daß

- a) das Methanolsystem das unsymmetrischeste ist,
- b) der positive Wärmebedarf mit wachsendem Molgewicht der n-Alkohole zunimmt, wobei sich deutlich die ΔH_{\max} -Werte ins Alkoholreichere Gebiet verschieben, und
- c) die Unterschiede zwischen den Benzol-reichen und -armen Gebieten sehr groß sind.

Weiters liegen die ΔH -Werte bei 15° C von *G. C. Schmidt*¹⁰ des Methanol- und n-Propanolsystems sämtlich um etwa 10% unterhalb der von *H. Pahlke* bei 20° C bestimmten Werte, so daß ein positiver Temperaturkoeffizient auch bei diesen Systemen anzunehmen ist.

G. C. Schmidt bestimmte auch die Volumeffekte bei 17° C für die beiden Systeme Benzol—Methanol und—n-Propanol und fand in beiden Fällen Volumkontraktionen, wobei

- a) die des n-Propanolsystems wesentlich größer als die des Methanolsystems ist (trotz der stärker endothermen Mischungswärme beim n-Propanolsystem!) und

b) beim Methanolsystem ΔV_{\max} bei $x_B \simeq 0,62$, hingegen ΔV_{\max} des n-Propanolsystems bei $x_B \simeq 0,25$ liegt, so daß auch bei diesem System ΔH_{\max} und ΔV_{\max} bei wesentlich verschiedenen Mischungskonzentrationen liegen.

Die Zustandsdiagramme des Methanol- und n-Propanolsystems wurden von *L. Vieth*¹¹, das des Äthanol-systems von *E. R. Washburn, V. Hvizda*

⁹ *Landoldt-Börnstein*, III. Erg.-Bd., S. 2822 (1936).

¹⁰ *Z. physik. Chem.*, Abt. A **121**, 244 (1926).

¹¹ *Physik. Z.* **30**, 126 (1929).

und *R. Vold*¹² bestimmt. Das Ergebnis ist in allen drei Fällen dasselbe; es tritt bei dem vom Benzol ausgehenden Ast der Kristallisationskurve ein Wendepunkt auf, so daß diese Systeme im gesamten Konzentrationsgebiet in flüssiger Phase *gerade noch unbeschränkt mischbar* sind.

Die Ergebnisse an n-Alkohol—Benzolsystemen sind also, zusammengefaßt:

a) endotherme Mischungswärmen mit positiven Temperaturkoeffizienten, dabei aber — nach den Abkühlungskurven — *eine eben noch vollständige Mischbarkeit* im flüssigen Zustand, und

b) eine Verschiebung der ΔH_{\max} -Werte mit steigendem Molgewicht der n-Alkohole in das Alkohol-reichere Gebiet, bzw. eine mit der Lage des ΔH_{\max} nicht in Einklang stehende Lage des ΔV_{\max} .

2. n-Alkohole—n-Hexan.

Die Mischungswärmen bei 45° C des Methanolsystems wurden von *G. v. Elbe*¹³, die ΔH -Werte bei 20° C des Äthanol-, n-Propanol-, n-Butanol- und n-Hexanolsystems von *H. Pahlke*⁹ gemessen. Hieraus folgt:

a) das Methanolsystem besitzt den größten positiven Wärmebedarf und ist am unsymmetrischesten (ΔH_{\max} bei $x_H = 0,87$);

b) die endothermen Mischungswärmen werden von System zu System kleiner, wobei sich die ΔH_{\max} -Werte ins Alkohol-reichere Gebiet verschieben, und

c) die Unterschiede zwischen Hexan-reichen und -armen Gebieten sind sehr groß.

Das Zustandsdiagramm des Methanolsystems wurde von *V. Rothmund*¹⁴ und *E. C. Bingham*¹⁵ genau bestimmt, wobei eine Mischungslücke (KLT bei $-42,8^\circ\text{C}$ und $x_H \simeq 0,55$) gefunden wurde. Beim Äthanol-system wurde von *J. P. Kuenen*¹⁶ eine KLT bei -65°C festgestellt. Die Zustandsdiagramme der folgenden Systeme sind unseres Wissens nicht gemessen; jedoch werden diese Systeme sehr wahrscheinlich unbeschränkt mischbar sein, worauf auch der starke Abfall der KLT des Äthanol-systems hindeutet, und außerdem werden die endothermen Mischungswärmen wegen des Ähnlicherwerdens der beiden Komponenten ständig abnehmen.

Interessant ist jedenfalls beim Methanolsystem, daß

a) der ΔH_{\max} -Wert nur zirka 2° oberhalb der KLT bei einer wesentlich anderen Konzentration liegt als die KLT, und daß

b) die absolute Größe des positiven Wärmebedarfes knapp oberhalb

¹² J. Amer. chem. Soc. **53**, 3239 (1931).

¹³ J. chem. Physics **2**, 73 (1934).

¹⁴ Z. physik. Chem. **26**, 456 (1898).

¹⁵ J. Amer. chem. Soc. **37**, 549 (1907).

¹⁶ Vgl. *J. Timmermans*, Les Solutions Concentrées, S. 379. Paris. 1936.

der Entmischungstemperaturen *wesentlich kleiner* ist als der von uns bei normalen Systemen gefundene maximale Grenzwert (550 bis 570 cal).

Auch diese Systemreihe zeigt besonders mit den niedrigen Gliedern der n-Alkohole ähnliche Anomalien wie die Benzol- und Chlorexreihe, so daß wohl angenommen werden kann, daß die Assoziation und der mit der Temperatur veränderliche Assoziationsgrad der Alkoholkomponente für die eigenartigen Erscheinungen verantwortlich ist.

VI. Das Mischungsverhalten von Anilin mit der homologen Reihe der normalen gesättigten primären aliphatischen Alkohole.

Da *Anilin*, ebenso wie *Chlorex*, als selektives Lösungsmittel für Paraffine, α -Olefine und Naphthene von Bedeutung ist, sollte noch geprüft werden, ob ein selektives Verhalten gegenüber den n-Alkoholen, wie wir dies beim *Chlorex* gefunden haben, auch hier auftritt.

Für die Mischungswärmen des Systems Anilin—Methanol bei 25° C fand *E. J. Hartung*¹⁷ einen exotherm-endothemen Verlauf, und zwar ist ΔH an der Anilinseite schwach endotherm (zirka + 7 cal) und an der Methanolseite exotherm (zirka - 52 cal); hingegen fanden *G. Weißenberger*, *F. Schuster* und *J. Liebacher*¹⁸ bei 20° C einen symmetrischen, glockenförmigen, rein exothermen Kurvenverlauf ($\Delta H_{\max} \approx -55$ cal). *R. Kremann*, *R. Maingast* und *F. Gugl*¹⁹ erhielten für das Anilin—n-Propanolsystem bei 15° C eine rein endotherme ΔH -Kurve ($\Delta H_{\max} \approx +200$ cal). Schon daraus ist, im Vergleich zu der Größe der ΔH -Werte bei den entsprechenden *Chlorex*-systemen, zu ersehen, daß sich *Anilin* mit den n-Alkoholen wesentlich besser mischt.

Da unseres Wissens keine Zustandsdiagramme von Anilin—Alkoholsystemen in der Literatur vorliegen, haben wir das System Anilin—n-Octanol aufgenommen, da am ehesten eine beschränkte Mischbarkeit mit einem langkettigen Alkohol zu erwarten wäre.

Wie Abb. 6 zeigt, sind die beiden Komponenten in flüssiger Phase

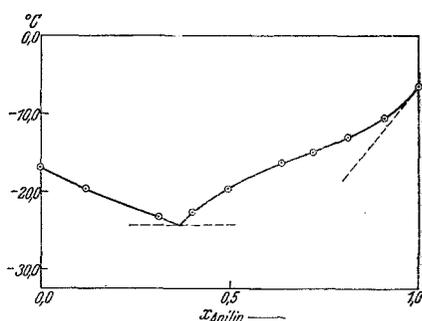


Abb. 6. Das Zustandsdiagramm des Systems Anilin—n-Octanol.

¹⁷ Trans. Faraday Soc. **12**, 66 (1917); Int. Crit. Tabl. **V**, 156 (1929).

¹⁸ Mh. Chem. **46**, 303 (1925).

¹⁹ Mh. Chem. **35**, 1318 (1914).

unbeschränkt mischbar, jedoch deutet der Verlauf des vom Anilin ausgehenden Kurvenastes mit seinem deutlich ausgeprägten Wendepunkt darauf hin, daß bei noch wesentlich langkettigeren Alkoholen dieser homologen Reihe möglicherweise Entmischung eintritt.

Tabelle 6.
Zustandsdiagramm
Anilin—n-Octanol.

x_{Anilin}	Erstarrungspunkte ($^{\circ}\text{C}$)
0,000	— 16,8
0,121	— 19,6
0,310	— 23,3
0,401	— 22,8
0,495	— 19,7
0,634	— 16,3
0,720	— 14,9
0,812	— 13,0
0,912	— 10,6
1,000	— 6,3

Wir haben aus den Grenzwerten der Kurvenäste die molaren Gefrierpunktserniedrigungen E_0'' und daraus wieder die molaren Schmelzwärmen L_F der beiden reinen Komponenten berechnet:

	T_F ($^{\circ}\text{K}$)	E_0''	L_F (cal/Mol)
Anilin	226,9	5,1	2580
n-Octanol	256,4	3,2 ₅	5240

Der von uns gefundene L_F -Wert des *Anilins* stimmt mit den besten Literaturwerten sehr gut überein; für den L_F -Wert des *n-Octanols* haben wir keine Vergleichsmöglichkeit.

Somit stellt *nur* das *Chlorex* für die *niedereren Glieder der n-Alkohole* ein selektives Lösungsmittel dar.

Zusammenfassung.

1. Die untersuchten Chlorex—n-Alkoholsysteme zeigen hohe endotherme Mischungswärmen, die sich mit steigender Temperatur noch vergrößern.
2. Bei den niederen Alkoholsystemen treten Volumkontraktionen, bei den höheren Volumdilataionen auf.
3. Das System Chlorex—Methanol ist in flüssiger Phase unbeschränkt mischbar; sämtliche anderen Alkoholsysteme besitzen Mischungslücken. Die KLT-Werte steigen mit wachsendem Molgewicht des Alkohols an, und zwar ab $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ziemlich regelmäßig oszillierend.
4. Mit steigendem Molgewicht der Alkohole verschieben sich die ΔH_{max} -Werte in das Alkohol-reichere, dagegen die ΔV_{max} - und KLT-Werte ins Chlorex-reichere Gebiet. Die Systemreihen n-Alkohole—Benzol und n-Alkohole—n-Hexan weisen ganz ähnliche Anomalien auf, die offenbar in der Assoziation und dem mit der Temperatur veränderlichen Assoziationsgrad der Alkoholkomponente begründet sind.
5. *Chlorex* stellt für die niederen n-Alkohole ein selektives Lösungsmittel dar, während *Anilin* mit denselben Alkoholen (bis $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$) in flüssiger Phase unbeschränkt mischbar ist.