

Bei den Spektren von Salzlösungen steht man der Tatsache gegenüber, daß Ersatz eines dem Anion benachbarten Wassermoleküls durch ein Kation (undissoziierter Ionendipol) die Frequenzen in den meisten Fällen erniedrigt, während der gleiche Vorgang im Kristall (Abbau des Kristallwassers) im allgemeinen frequenzerhöhend wirkt. Dieser Umstand kann als einer der überzeugendsten Beweise für die Existenz eines Lockerungseffektes gewertet werden, der in guter Übereinstimmung mit modellmäßigen Erwartungen im Vergleich zum Kristall bei gelösten Ionendipolen gegenüber den frequenzerhöhenden Effekten bevorzugt ist.

Die Spektren der Salzhydrate fügen sich gut in die Theorie des Kationeneinflusses ein. Neue Gesichtspunkte zur Bestätigung derselben bringen sie nicht. Sie wurden bloß deshalb ausführlicher behandelt, um einen einigermaßen vollständigen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten dieser Theorie zu vermitteln. Außerdem gaben sie Anlaß, die Struktur der Salzhydrate und des Kristallwassers näher zu untersuchen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich die in einer früheren Arbeit entwickelte Theorie des Kationeneinflusses auf die Frequenz der totalsymmetrischen Schwingung anorganischer Anionen mit Zentralatom ohne zusätzliche Annahmen auch bei den komplizierteren Fällen der organischen Salze, der Salzhydrate und Lösungen bewährt und so eine zusätzliche Bestätigung erhält. Die im Einzelfall recht verschiedenen Erscheinungsformen des Kationeneinflusses werden auf den wechselnden Anteil der vier verschiedenen frequenzverschiebenden Effekte zurückgeführt, die zusammen den beobachteten Kationeneinfluß bewirken.

Die Mischungsenthalpien von Chlorex mit einfach substituierten Phenylderivaten.

(Über binäre flüssige Mischungen XIV.)

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Zur Abrundung des Bildes über das Verhalten von *Chlorex* als Lösungsmittel werden die Maximalwerte der Mischungsenthalpien bei 25° C mit zehn einfachen Phenylderivaten mitgeteilt. Die Systeme Nr. 6 bis 10

sind neu gemessen (Methode: vgl. Arbeit X¹); wie stets, wurden nur sorgfältigst gereinigte, fraktioniert destillierte, schmelzpunktreine Substanzen verwendet.

Tabelle 1. Die maximalen Mischungswärmen ΔH_{\max} bei 25° C von Chlorex mit einfach substituierten Phenylderivaten.

Nr.	Mischungspartner	ΔH_{\max} cal/Mol M.	x_{Chl}	Substituent
1	Benzol ²	+ 34,7	0,370	— H
2	Toluol ²	+ 54,3	0,490	— CH ₃
3	Styrol ³	— 2,5/ + 10,0	0,114/0,750	— CH=CH ₂
4	Chlorbenzol ⁴	+ 42,0	0,440	— Cl
5	Brombenzol ⁴	+ 52,0	0,475	— Br
6	Benzaldehyd ⁵	— 26,4	0,510	— CHO
7	Acetophenon ⁵	+ 13,4	0,500	— CO · CH ₃
8	Benzoessäureäthylester ⁵ ..	+ 49,0	0,610	— COOC ₂ H ₅
9	Anilin ³	— 55,8	0,415	— NH ₂
10	Nitrobenzol ⁵	+ 33,0	0,560	— NO ₂

Der Absolutwert von ΔH_{\max}^{25} ist in allen Fällen gering, demnach praktisch *unabhängig* von der Natur des Substituenten. *Chlorex* ist also für diese Gruppe ein weitgehend *indifferentes Lösungsmittel*.

Für seinen Charakter als Lösungsmittel ist außerdem wichtig, daß bisher schon *Chlorex* einerseits — für n-Paraffine⁶, Naphthene⁶, α -Olefine⁷ und prim. aliphatische Alkohole⁸ — wegen stark endothermer Mischungsenthalpie und praktisch brauchbaren Temperaturbereichen beschränkter Mischbarkeit als *selektives Lösungsmittel* bekannt ist, andererseits nur in ganz wenigen Einzelfällen — z. B. Chloroform⁴ oder 1,1,2,2-Tetrachloräthan⁴ — wegen zu stark exothermer Mischungsenthalpie und eventuellen Auftretens von Molekülverbindungen als *nur beschränkt geeignetes Lösungsmittel* Bedenken ausgesetzt ist. Aus diesem Verhalten lassen sich die vielseitigen technischen und laboratoriumsmäßigen Verwendungsmöglichkeiten⁹ von *Chlorex* verstehen.

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

² H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 169 (1948).

³ H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 244 (1948).

⁴ H. Tschamler, E. Richter und F. Wettig, Mh. Chem. 80, 860 (1949).

⁵ E. Richter, Diss. Wien (1950).

⁶ J. M. Page jr., C. C. Buckler und S. H. Diggs, Ind. Eng. Chem. 25, 418 (1933).

⁷ H. Seifert, Diss. Wien (1946).

⁸ H. Tschamler, Mh. Chem. 80, 431 (1949).

⁹ Th. C. Gregory, Uses and Applications of Chemicals and related Materials, S. 229—231. New York 1939.