

bilität nach der Formel von *Newton* und *Laplace*. Im Bild 1 ist der Verlauf der Kompressibilität (β) in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration am Beispiel des NaCl dargestellt. Das Minimum der Kompressibilität wird von der Salzkonzentration beeinflusst und bei höheren Konzentrationen in das Gebiet kleinerer Methanolgehalte verschoben. Bild 2 zeigt die Lage des Minimums für verschiedene Elektrolyte bei gleichen Bedingungen. Stärkere Elektrolyte besitzen erwartungsgemäß über den gesamten Mischungsbereich kleinere Kompressibilitätswerte. Das Minimum der Kom-

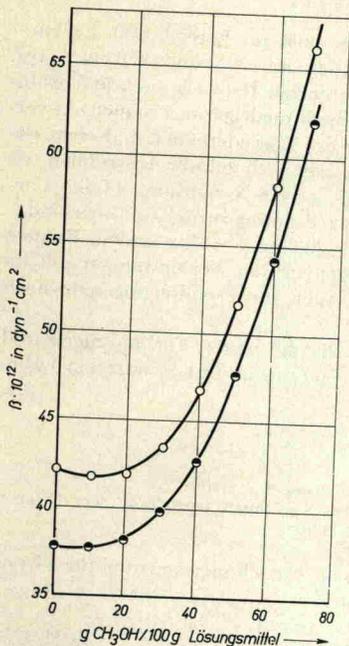


Bild 1
Adiabatische Kompressibilität im System Natriumchlorid-Methanol-Wasser bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen ($t = 40^\circ\text{C}$; 7 g/100 g Lösungsmittel)

○ 1 g/100 g Lösungsmittel
● 7 g/100 g Lösungsmittel

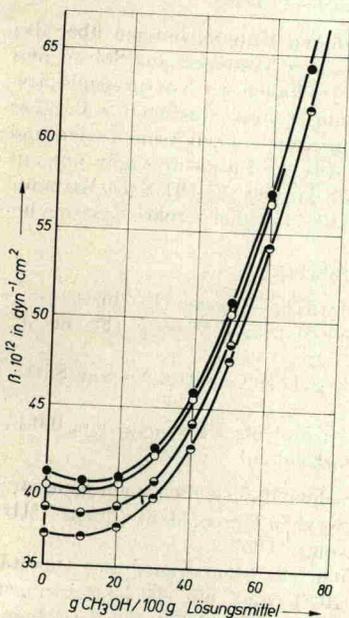


Bild 2
Adiabatische Kompressibilitäten in verschiedenen Alkalihalogenid-Methanol-Wasser-Systemen ($t = 40^\circ\text{C}$)

○ NaCl-CH₃OH-H₂O
● KCl-CH₃OH-H₂O
○ RbCl-CH₃OH-H₂O
● CsCl-CH₃OH-H₂O

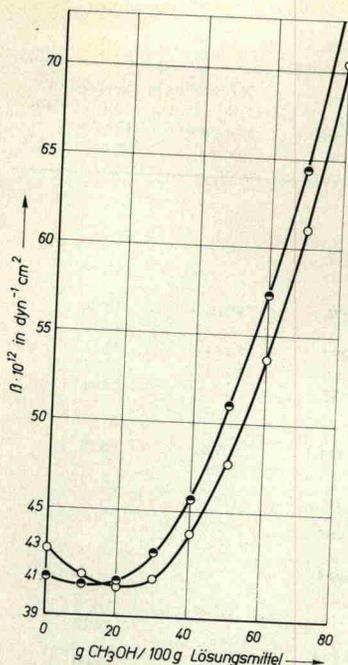


Bild 3

Adiabatische Kompressibilität im System Cäsiumchlorid-Methanol-Wasser bei verschiedenen Temperaturen (Elektrolytkonz.: 7 g CsCl/100 g Lösungsmittel);
○ 25°C, ● 40°C

pressibilität wird proportional der Ladungsdichte des Kations in Gebiete kleinerer Methanolkonzentrationen verschoben.

Die Temperaturabhängigkeit für das System CsCl-CH₃OH-H₂O zeigt Bild 3. Temperaturerhöhung bewirkt Verschiebung des verbreiterten Minimums zu kleineren Methanolkonzentrationen im Lösungsmittel. Zur Auswertung der Meßergebnisse wurden ausgehend von den Arbeiten *Jacobs* [10] die Exzeßfunktion der Kompressibilität und des Volumens berechnet. Die Ermittlung der Solvatationszahlen erfolgte nach einer für unsere Systeme modifizierten Gleichung von *Passynski* [4]. Des Weiteren wurden die partiellen molaren Volumina und Kompressibilitäten des Salzes bestimmt. Die vorliegenden Werte ergeben, daß die Exzeßfunktionen bei 55-75 Gewichtsprozenten Methanol im gemischten Lösungsmittel, abhängig von der Art des Salzes, Temperatur und Elektrolytkonzentration, ein Minimum aufweisen. Daraus resultiert, wie schon früher von uns diskutiert, in diesem Bereich höherer Methanolkonzentration ein verhältnismäßig stabiler Lösungsmittelkomplex und damit das Überwiegen der Wechselwirkung Lösungsmittel 1-Lösungsmittel 2 gegenüber Ion-Lösungsmittel 1 bzw. Ion-Lösungsmittel 2. Die ausführlichen Ergebnisse werden in einer folgenden Arbeit wiedergegeben.

Literatur

- [1] *Emons, H.-H., Gruner, H., u. F. Winkler*: Z. Chem. **10**, 444 (1970)
- [2] *Gucker, F. T.*: Proc. nat. Acad. Sci. USA **55**, 12 (1966)
- [3] *Prozorov, P.*: J. physik. Chem. (UdSSR), **XIV**, 385 (1940)
- [4] *Passynski, A.*: Acta physicochim. URSS **VIII**, 386 (1938)
- [5] *Barnatt, S.*: Quart. Rev. (chem. Soc. London) **7**, 85 (1953)
- [6] *Ramabrahman, K.*: Indian J. of pure and appl. Physics **6**, 75 (1968)
- [7] *Subrahmanyam, S. V.*: Z. angew. Physik **15**, 352 (1963)
- [8] *Allam, D. S., u. W. H. Lee*: J. chem. Soc. (London) A (1) 5 (1966)
- [9] *Kaurova, A. S., u. G. P. Roščina*: Akust. J. [UdSSR] **XII**, 319 (1966)
- [10] *Baranowski, B., Jacob, H. P., u. M. Sarnowski*: Z. physik. Chem. **216**, 215 (1961)
- [11] *Yasunaga, T., u.a.*: Bull. chem. Soc. Japan **37**, 867 (1964)

Hans-Heinz Emons und *Bernd Ponsold*, Technische Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Sektion Verfahrenchemie; Anorganisch-technische Chemie

eingegangen am 3. Juli 1970

ZCM 3183