

Tabelle 2

Infrarot-Spektren 4000 cm⁻¹–666 cm⁻¹

THF Frequenz in cm ⁻¹	Addukt SmCl ₃ · 1 1/2 THF Frequenz in cm ⁻¹	Base Pald Frequenz in cm ⁻¹	Hydrochlorid Pald · HCl Frequenz in cm ⁻¹	Verbindung SmCl ₃ · 3 Pald Frequenz in cm ⁻¹
3846				
3571		3472		
		3378		
	3333			
	3226	3279	3279	3289
		3077	3175	3205
2985	2924	2959	2941	3125
2857	2857	2857		2959
2703				2899
2564				
2326	2326	2326	2326	2326
2273			2299	
2237	2222			
2198				
1961		2083		
1818		1887		
	1629		1629	1639
				1623
		1613		1600
			1600	1575
				1563
				1527
		1550–1515	1515	
		1481	1481	1493
1460	1460			
			1449	1449
			1404	1408
	1383	1370		1379
1364			1366	
1333				
1282		1299	1282	
	1261	1250	1242	1266
1235		1183		1250
1183		1170	1170	
		1130–1117	1124	1124
		1087	1087	1089
1075–1053	1099			1073
1031	1020	1010	1010	1010
991			996	
		970,9		966,2
		941		
900		900		
		865,8		
			840,3	843,9
			826,1	826,4
	803,2	800		
		744		
			710	720
		704,2		
	673,4			
	668,8	668,8	668,8	670,2
657,9			581,4	

Tabelle 3

Infrarot-Spektren 666 cm⁻¹–222 cm⁻¹

Addukt SmCl ₃ · 1 1/2 THF Frequenz in cm ⁻¹	Base Pald Frequenz in cm ⁻¹	Hydrochlorid Pald · HCl Frequenz in cm ⁻¹	Verbindung SmCl ₃ · 3 Pald Frequenz in cm ⁻¹
500–496	508–503	497	500
		492–488	490
	474–470	464	
425	434–425	422	425
	412		409
392		397	399
375			373
	252	249,5	249
	242	244	244
	234		236
	227		
	223		

zu einer Bande, die in den Verbindungen schmal, im Hydrochlorid breiter ausgebildet ist, zusammen, deren Maximum bei 720 cm⁻¹ liegt. Diese Änderungen können auf den Einfluß der Substituenten p-Chlorphenyl und Isopropyl bei den 1,5-Stickstoffatomen, die wahrscheinlich protoniert werden, zurückgeführt werden.

Unsere Ergebnisse stimmen mit den Literaturangaben [2], überein, aus denen folgt, daß in der unsubstituierten und in der einfach protonierten Biguanid-Base nur diejenigen Banden beeinflußt werden, die bei 1500 und 1460 cm⁻¹ auftreten und daß die Banden bei 900 und 737 cm⁻¹ unverändert bleiben.

Das IR-Spektrum der Base weist im Bereich 600–250 cm⁻¹ zwei charakteristische Banden um 508 und 250 cm⁻¹ auf. Sowohl in der einfach protonierten Base als auch in Verbindungen sind diese Banden nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Da das Spektrum des Liganden auch in diesem Bereich sehr bandenreich ist, läßt sich schwer bestimmen, ob diese Frequenzen auch auf die Me-N-Bindung infolge Chelatbildung oder auf die Me-Cl-Bindung zurückzuführen sind. Die Verschiebung der bei 250 cm⁻¹ auftretenden Banden nach niedrigeren Frequenzen in den Verbindungen soll im Vergleich zu Halogeniden auch für Pseudohalogenide noch untersucht werden.

Weitere Untersuchungen, die die neuen Verbindungen und ihre Strukturen betreffen, laufen nur Zeit in unserem Laboratorium.

Literatur

- [1] Herzog, S., u. J. Dehnert: Z. Chem. 4, 1 (1964)
- [2] Masahoshi Takimoto: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect., [Nippon Kagaku Zasshi] 85, 168–176 (1964)

Petru Spacu und I. Albescu, Forschungszentrum für Physikalische Chemie Bukarest

eingegangen am 1. August 1970

ZCM 3252

Untersuchungen an Systemen aus Salzen und gemischten Lösungsmitteln;¹⁾

Kompressibilitätsmessungen an Lösungen Alkalihalogenid–Methanol–Wasser

In Fortsetzung unserer früheren Untersuchungen über das Verhalten und die Struktur von Systemen aus Salzen und gemischten Lösungsmitteln [1] haben wir Kompressibilitätsmessungen durchgeführt, um weitere Aussagen z. B. über das Solvatationsverhalten in Abhängigkeit vom Kation und Anion machen zu können. Aus der Literatur waren uns nur Daten über die Systeme Salz–Wasser [2]–[8], Salz–Methanol [8], [9] und einige Werte [10], [11] über ternäre Systeme bekannt.

Folgendes wurde durchgeführt:

System: Alkalichlorid–Methanol–Wasser (Li⁺ bis Cs⁺)
Kaliumhalogenid–Methanol–Wasser (F⁻ bis J⁻)

Temperatur: 25 °C, 40 °C

Salzkonzentration: 1 g/100 g Lösungsmittel bis zur Sättigung des Elektrolyten

Wasser/Methanolverhältnis: Molenbruch x_{CH₃OH} von 0,0 bis 1,0 in Einheiten von 0,1 fortlaufend

Zur Messung der Schallgeschwindigkeit diente ein Einquartz-ultraschallinterferometer, System Pierce; Meßfrequenz 5 MHz (relativer Fehler der Messung: 0,05%).

Als Schwingquarze wurden ein Steuerquarz der Qualität DL 3 D 3 (Δf/f = ±50 · 10⁻⁶) und ein Dickenschwinger, ∅ 3 cm, beiderseitig belegt, eingesetzt (VEB Carl Zeiss Jena). Für die Messung der Dichte verwendeten wir Vakuumpyknometer (relativer Fehler der Messung 0,05%).

Die Temperaturkonstanz betrug 25 ± 0,05 °C bzw. 40 ± 0,05 °C. Daraus errechneten wir die adiabatische Kompressi-

¹⁾ X (1). Mitteilung, IX. Mitteilung s. [1]

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-

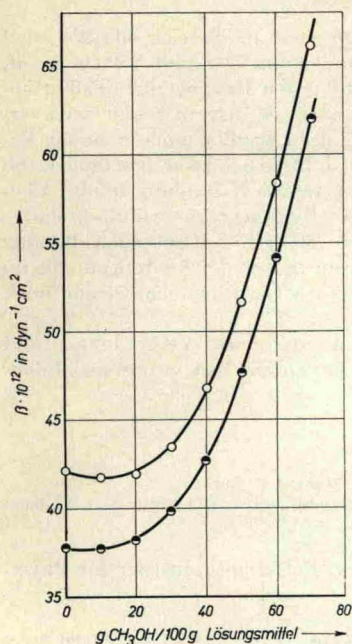


Bild 1
Adiabatische Kompressibilität im System Natriumchlorid-Methanol-Wasser bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen ($t = 40^\circ\text{C}$; 7 g/100 g Lösungsmittel)

- 1 g/100 g Lösungsmittel
- 7 g/100 g Lösungsmittel

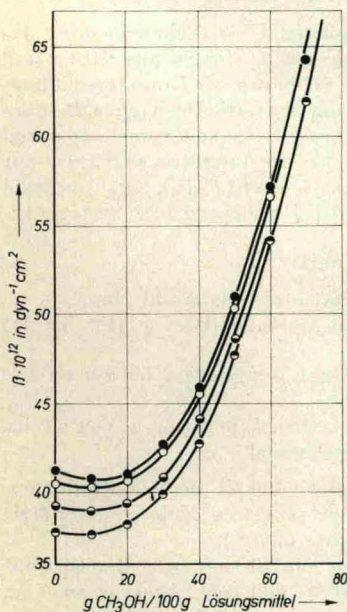


Bild 2
Adiabatische Kompressibilitäten in verschiedenen Alkali-halogenid-Methanol-Wasser-Systemen ($t = 40^\circ\text{C}$)

- NaCl-CH₃OH-H₂O
- KCl-CH₃OH-H₂O
- RbCl-CH₃OH-H₂O
- CsCl-CH₃OH-H₂O

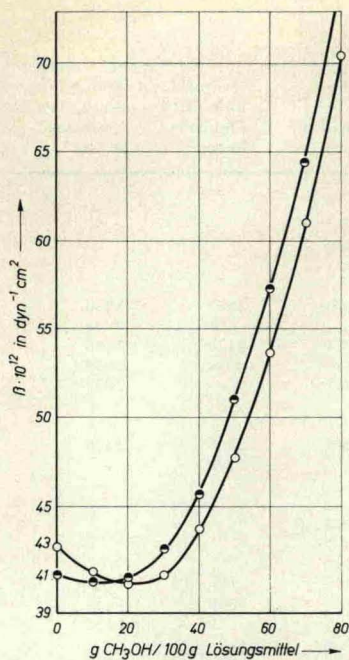


Bild 3

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 Gebieten 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 Solvationszahlen 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] *Prossorov, P.*: J. physik. Chem. (UdSSR), **XIV**, 385 (1940)
- [4] *Passynski, A.*: Acta physicochim. URSS **VIII**, 386 (1938)
- [5] *Burnatt, 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] *Yasanuga, 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