

268. BAND · 1987

# **ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE**

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'THOFF

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE  
DER CHEMISCHEN UND DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK VON

H.-J. BITTRICH, W. EBELING, W. SCHIRMER,  
CHR. WEISSMANTEL †

UNTER MITWIRKUNG VON  
G. GEISELER, R. ROMPE, E. STEGER, G. VOJTA

MIT 461 ABBILDUNGEN UND 333 TABELLEN

**AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT  
GEEST & PORTIG K.-G. · LEIPZIG**

# Inhalt vom 268. Band

## Heft 1

Ausgegeben im Januar 1987

W. SCHIRMER: Zum 100jährigen Bestehen unserer Zeitschrift .....	2
V. I. KRINSKY: Dynamics of Autowave Vortices in Active Media. With 12 Fig. (Received 13. 3. 86)	4
J. I. AMALVY and P. J. AYMUNINO: An Interpretation of the Wavenumber Shifts of Uncoupled Stretching Vibrations in Non-Hydrogen Bonded and Isotopically Diluted HOD Molecules in Hydrated Salts of Mixed Cyanocomplexes. The Cation-Water Vibrational Interaction. With 2 Fig. and 2 Tab. (Received 13. 6. 85) .....	15
W. KÜHNEL, E. GEY und B. ONDRUSCHKA: Theoretische Untersuchungen von Eigenschaften ungesättigter Kohlenwasserstoffradikale des Vinyl- und Ethinyltyps. Mit 2 Abb. und 4 Tab. (Eing. 10. 5. 85; in rev. Fassg. 2. 6. 85) .....	23
P. J. PLATH und H. WEIGEL: Oszillation der Briggs-Rauscher-Reaktion in geschlossenen Systemen. II. Transientes Verhalten und die Präzipitation des Iods. Mit 4 Abb. und 3 Tab. (Eing. 20. 2. 85; in rev. Fassg. 24. 4. 86) .....	33
J. KOMENDA, R. FIALA und U. HESS: Zur Korrelation elektrochemischer Reduktionen und Reaktivitäten von Azomethinen mit quantenchemischen Daten. Mit 5 Abb. und 2 Tab. (Eing. 25. 6. 86) .....	48
E. MAKRLÍK: Reversible Electron Transfer across the Interface between two Immiscible Liquid Phases complicated by a Preceding Homogeneous Chemical Reaction under the Conditions of Linear Single Scan Voltammetry. (Received 14. 5. 85) .....	59
H.-G. FRITSCHÉ, G. SEIFERT und H. MÜLLER: Kohlenstoff an und in Palladium-Clusterorbitaluntersuchungen in $X\alpha$ -Potential-Näherung. Mit 6 Abb. und 6 Tab. (Eing. 4. 9. 85) .....	65
W. TEWS, W. WETTERAU, G. SCHMIDT und G. HERZOG: Zur Kinetik der UV-induzierten Langzeitalterung sauerstoffdominierender Phosphore. Mit 1 Abb. und 4 Tab. (Eing. 3. 7. 85) .....	81
H. LÁNGHALS: Polarität von Flüssigkeitsgemischen mit begrenzt mischbaren Komponenten. Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 19. 9. 85) .....	91
A. S. SKOROPANOW, B. L. WALEWSKI, G. I. SAMAL, S. A. ALFER und A. A. WETSCHER: Physikalisch-chemische Eigenschaften von ternären Verbindungen des Systems $GeTe-Bi_2Te_3$ . Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 25. 4. 85) .....	97
P. MARTÍNEZ, J. ZULAGA und D. URIBE: Kinetic-Thermodynamic Study of the Iron(III)-Ascorbic Acid Bichelate Formation. With 4 Fig. (Received 24. 6. 85) .....	105
L. POHLMANN, A. GROSSMANN und L. KUHNERT: A Model for the Dissolution of Solids with Consecutive Chemical Reaction in the Solution. II. The Instationary Problem. With 3 Fig. (Received 5. 8. 85) .....	113
C. TSCHACHE, L. VOGEL und H. SCHUBERTH: Zur Konzentrationsabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten einiger feststoffhaltiger Lösungen bei 35 °C. Mit 5 Tab. (Eing. 24. 6. 85; in rev. Fassg. 2. 8. 85) .....	124

W. W. LOSSEW: Elektrochemische Eigenschaften und Korrosionsverhalten von Ruthenium-Titan-oxidanoden (ROTA). Mit 9 Abb. (Eing. 13. 8. 85) .....	129
B. P. SHUKLA, S. N. DUBEY and H. K. RAI: Internal Pressure and Molar Refraction of Binary Liquid Mixtures. With 1 Fig. and 2 Tab. (Received 2. 11. 84; in rev. version 2. 5. 85) .....	142
S. I. ALI and S. SHARMA: Oxidation of the Photoproducts. I. Electrochemical Studies on the Electron-Transfer Reactions of Oxohydroxocyanomolybdate and -tungstate systems. With 4 Tab. (Received 13. 11. 84; in rev. version 6. 5. 85) .....	149
J. K. SIRCAR: Electrophoretic Studies in Cu(II), Ni(II), Co(II) and UO <sub>2</sub> (II) Citrate-Nitrilotriacetate Complexes in Solution. With 1 Fig. and 2 Tab. (Received 4. 4. 84; in rev. version 29. 7. 85) ...	156
P. BRAND, D. MÜLLER, H.-G. SCHMIDT und M. THALHEIM: Untersuchungen der molaren Wärmekapazitäten und der Protonenresonanz von festen basischen Aluminiumchloriden. Mit 6 Abb. und 3 Tab. (Eing. 17. 6. 85; in rev. Fassg. 27. 8. 85) .....	161
D. IOSIF and G. NIÁC: The Influence of the Size Dependence of the Surface Tension on the Critical Size Crystallization Nuclei. With 2 Fig. and 2 Tab. (Received 8. 10. 84; in rev. version 7. 5. 85) 172	172
T. ERNST and M. CYFERT: Kinetics and Mechanism of Sulphate Oxidation by Permanganate in Acid Medium. With 1 Fig. and 3 Tab. (Received 4. 6. 85) .....	175
M. MEYER und H. HORBERT: Die Adsorption von 3-Pentanon an SiO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus Tetrachlorkohlenstofflösungen. Mit 3 Abb. (Eing. 12. 8. 85) .....	181
H.-G. BARTEL, V. SCHRÖDER und M. NOFZ: Quantenchemische Berechnungen an Oxadiazolen. 2. Mitteilung. Mit 1 Abb. und 3 Tab. (Eing. 30. 8. 85) .....	188
B. P. SHUKLA, V. N. MISHRA, S. R. DUBEY and S. N. DUBEY: Binary Systems of Cyclohexane with Isomeric Xylenes. A Comparison of Theoretical and Experimental Energy of Vaporisation at 298.15, 313, 15 and 323.15 K. With 1 Tab. (Received 2. 11. 84; in rev. version 2. 5. 85) .....	192

#### *Kurze Mitteilungen*

J. KÄRGER, H. PFEIFER and J. FRAISSARD: Estimate of the Translational Mobility of Xenon in Modified Pt-NaY Catalysts by <sup>129</sup> XeNMR Line Shape Analysis. With 2 Fig. (Received 30. 5. 86) .....	195
E. MAKRLÍK: Electron Transfer Reaction across the Interface between two Immiscible Liquid Phases coupled with Preceding Homogeneous Chemical Reaction under the Conditions of the Electrolyte Dropping Electrode. With 1 Tab. (Received 20. 5. 85) .....	200
H.-J. BITTRICH, G. FEIX, G. HRADEZKY and E. MÜLLER: On the Calculation of Liquid-Liquid Equilibria near an upper Critical Mixing Point in Binary Mixtures. With 1 Fig. and 2 Tab. (Received 29. 4. 86) .....	205
J. K. LEHMANN, D. SIMON und R. SPLITT: Experimentell beobachtete Temperaturabhängigkeit der mittleren Polarisierbarkeit von Neon, Stickstoff und Ethen. Mit 1 Abb. und 2 Tab. (Eing. 10. 7. 85) .....	209
E. MAKRLÍK: Electron Transfer Across the Water/Nitrobenzene Interface Detected by Cyclic Voltammetry. With 1 Fig. (Received 9. 8. 85) .....	212
W. PILZ and H. KRIEGSMANN: The Nature of the so Called "Raman Background". With 1 Fig. (Received 21. 5. 86) .....	215

<i>Buchbesprechungen</i> .....	217
--------------------------------	-----

## Heft 2

Ausgegeben im März 1987

K.-H. SCHNABEL, CH. PEUKER, B. PARLITZ, E. LÖFFLER, U. KÜRSCHNER und H. KRIEGSMANN: IR-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von NH <sub>3</sub> und H <sub>2</sub> O an Na- und H-ZSM-5. Mit 8 Abb. und 2 Tab. (Eing. 4. 8. 86) .....	225
---	-----

P. J. PLATH and H. PRÜFER: Ein stochastischer zellulärer Automat als Modell einer heterogen katalysierten Reaktion. Mit 5 Abb. (Eing. 9. 7. 86) .....	235
K. BERNDT, H. DÜRR and K.-H. FELLER: Time resolved Fluorescence Spectroscopy of Cyanine dyes. III. Structure Dependence of Fluorescence Lifetimes. With 3 Fig. and 2 Tab. (Received 28. 10. 85) .....	250
I. GUTMAN and H. SACHS: New Approach to the Pauling Order Concept. With 2 Fig. (Received 25. 11. 85) .....	257
K.-J. APPENROTH und H. AUGSTEN: Photokinetische Analyse der Reaktion $P_{fr} \rightarrow P_r$ des informationsverarbeitenden Photorezeptors Phytochrom nach Bestrahlung mit dunkelrotem Licht. Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 1. 11. 85) .....	267
A. L. DAWIDOWICZ, I. CHOMA and W. M. BUDA: Adsorption Properties of Chromatographic Sorbents Composed of Thermally Treated Porous Glass and Chemically Bonded Carbowax 20 M. With 4 Fig. and 2 Tab. (Received 11. 2. 85; in rev. version 13. 5. 85) .....	273
J. D. PANDEY and U. GUPTA: Effective Debye Temperature in Molten Salts and their Binaries. With 3 Tab. (Received 1. 7. 85) .....	283
G. FINGER, K. FIEDLER, U. NOACK und M. BÜLOW: Untersuchungen zur Gemischsorption von Gasen oder Dämpfen in Zeolithen. 2. Gleichgewichtsdaten der Systeme Benzen/Zeolith Kalium X sowie n-Heptan/Zeolith Kalium X. Berechnung der Änderung des chemischen Potentials des Zeolithen gemäß dem statistisch-thermodynamischen Zellenmodell. Mit 9 Abb. und 1 Tab. (Eing. 22. 10. 85) .....	289
H. ERNST, D. FREUDE, M. HUNGER, H. PFEIFER und B. SEIFFERT: Untersuchungen der hochauflösenden Protonenresonanz von verschiedenen Alumosilikat-Katalysatoren bei Beladung mit Ammoniak. Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 6. 5. 86) .....	304
A. GAHLOT, S. SHARMA and R. K. MEHTA: Physicochemical Investigation on some Bivalent Metal Chelates of Dibasic Tridentate Schiff Bases. With 1 Fig. and 3 Tab. (Received 20. 5. 85) .....	315
H. ERNST and J. KÄRGER: NMR Gas Phase Measurements in Adsorbats-Adsorbent. With 2 Fig. and 2 Tab. (Received 30. 5. 86) .....	321
W. SCHÄFER and E. KRETSCHMER: Zum anodischen Verhalten von Kupfer in Pentan-2,4-dion in Gegenwart von Chloridionen. I. Potentiostatische Untersuchungen. Mit 5 Abb. und 1 Tab. (Eing. 31. 5. 85; in rev. Fassg. 3. 1. 86) .....	329
D. A. KOUREMENOS und X. K. KAKATSIOS: Über die isentrope Expansion des Kältemittels R12. Mit 9 Abb. (Eing. 4. 10. 85) .....	337
B. NASHID, S. B. SALAMA and O. IBRAHIM: Dissociation Constant of some $\beta$ -Ketoamides and $\beta$ -Keto Thioamides in Non-aqueous Media. With 7 Fig. and 2 Tab. (Received 6. 5. 85) .....	347
H. BÖHLIG, S. FRANKE und J. FRUWERT: Analyse der Grundschnitungen des N,N-Dimethylhydroxylamins. Mit 3 Abb. und 3 Tab. (Eing. 17. 10. 85) .....	355
V. K. VAIDYA, S. N. JOSHI and G. V. BAKORE: Kinetics and Mechanism of Oxidation of Malonic Acid and Diethyl Ester of Malonic Acid by Cerium(IV) Sulphate. With 6 Tab. (Received 17. 6. 85) .....	364
K. GUSTAV und C. SEYDENSCHWANZ: Vibronisches Spektralverhalten von Molekülen. VII. Theoretische Untersuchungen zur Molekülgeometrie und Feinstruktur der Emissionsspektren des 1,2-Benzanthracens. Mit 4 Abb. und 3 Tab. (Eing. 28. 10. 85) .....	369
A. PAL and S. C. LAHIRI: Conductometric Studies on the Dissociation Constants of Benzoic Acid in 2-Propanol + Water Mixtures. With 3 Tab. (Received 3. 10. 85) .....	378
SUBAS C. PATI, H. P. PATHY and B. R. DEV: Kinetics and Mechanism of Bromination of Toluene and Substituted Toluenes by N-Bromo Acetamide (NBA). With 3 Fig. and 5 Tab. (Received 25. 6. 85) .....	385

N. SAXENA, D. K. SINGH and M. M. HUSAIN: Estimation of Molal Ebullioscopic Constants of Non-associated Solvents from Boiling Point Data. With 2 Tab. (Received 14. 11. 84) .....	392
I. ROTH, W. TEWS und G. HERZOG: Zur Temperaturabhängigkeit des UV-induzierten Kurzzeitabfalls der Lumineszenz von $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ . Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 29. 10. 85) .....	395
<i>Kurze Mitteilungen</i>	
O. SCHÜMANN, N. MELCHER, H. KEHLEN und P. HAUPTMANN: Schallgeschwindigkeiten, Exzeßvolumina, Exzeßwärmekapazitäten und Exzeßkompressibilitäten in Systemen aus Pyridin oder Anilin und Carbonsäuren. Mit 3 Abb. (Eing. 28. 10. 85) .....	401
H. ERNST: Die Bestimmung des Si—O—H-Winkels von Oberflächenhydroxylgruppen des Silicagels mit der kernmagnetischen Protonenresonanz. Mit 1 Abb. (Eing. 21. 5. 86) .....	405
S. K. BANERJEE and R. SHANKER: Kinetics of Pb(IV) Oxidation of Substituted Benzyl Alcohols—an Alternative Mechanism. With 2 Tab. (Received 1. 11. 85) .....	409
<i>Buchbesprechungen</i> .....	413

## Heft 3

Ausgegeben im Mai 1987

U. NIEDERSEN: 100 Jahre Zeitschrift für physikalische Chemie: Eine Zeitschrift konsolidiert einen Wissenschaftszweig. (Eing. 1. 7. 86; in rev. Fassg. 13. 8. 86) .....	417
O. YU. BATALIN and V. K. FEDYANIN: State Equation of a liquid in the Lattice of r-mer Mixture with contact Parts of Various Types. With 4 Fig. and 2 Tab. (Received 5. 8. 86) .....	424
W. KLONOWSKI: Probabilistic Theory of Crosslinked Systems. II. Network connectivity and critical gel point. Possible biophysical implications. With 1 Fig. and 2 Tab. (in rev. version received 5. 7. 86) .....	435
C. O. DELLA VEDOVA, S. E. ULIC, A. BEN ALTABEF and P. J. AYMONINO: Normal Coordinate Analysis and Semiempirical Stretching Valence Force Constants in N-chlorodifluoromethylenimine ( $CF_2NCl$ ) and N-bromodifluormethylenimine ( $CF_2NBr$ ). With 1 Fig. and 5 Tab. (Received 6. 6. 85; in rev. version 28. 11. 85) .....	445
G. FINGER, U. NOACK und M. BÜLOW: Untersuchungen zur Gemischsorption von Gasen oder Dämpfen in Zeolithen. 3. Vorausberechnung der Gleichgewichtsdaten des Systems Benzen/n-Heptan/Zeolith Kalium X gemäß der Theorie der ideal sorbierten Mischphase. Mit 5 Abb. und 2 Tab. (Eing. 22. 10. 85) .....	449
H.-J. BITTRICH, R. ECKERT und R. KIESCHE: Ultraschallabsorption im Bereich kritischer Mischungspunkte binärer Systeme. Mit 10 Abb. und 6 Tab. (Eing. 1. 7. 86) .....	457
D. A. KOUREMENOS, X. K. KAKATSIOS und K. A. ANTONOPOULOS: Bestimmung der isentropen Exponenten durch die Lee-Kesler Zustandsfunktion. Mit 2 Abb. (Eing. 16. 10. 85) .....	467
J. D. PANDAY and USHA GUPTA: Excess Internal Pressure and Interaction Studies in Reciprocal Salt Pair Mixtures (Li, Na, K, Cl, Br, I). With 1 Fig. and 1 Tab. (Received 7. 2. 84; in rev. version 7. 7. 85) .....	477
H. MAUSER und J. POLSTER: Zur kinetischen Analyse von linearen Reaktionen. Mit 1 Abb. (Eing. 10. 12. 85) .....	481

R. C. AMETA, K. S. SURESH and R. SHANKER: Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Some Substituted Benzhydrols by Aqueous Bromine. With 4 Tab. (Received 17. 12. 85) .....	502
E. MAKRLÍK: Reversible electron transfer across the interface between two immiscible liquid phase coupled with following homogenous chemical reaction under the conditions of linear single scan voltammetry. (Received 1. 10. 85) .....	507
P. K. GANDHI and B. M. RAO: A Comparative Kinetic and Mechanistic Study of Oxidation of Structurally related Organic Substrates viz. Glycolic, Thioglycolic, DL-Lactic, DL-Malic and DL-Mandelic acids with manganic Pyrophosphate in Sulphuric acid Medium. With 3 Tab. (Received 29. 10. 85) .....	513
S. ENGELS, J. HAUPT, K. HAUPT und H. LAUSCH: Eine Methode zur Aciditätscharakterisierung von Festkörperoberflächen. Mit 2 Abb. und 2 Tab. (Eing. 16. 9. 85; in rev. Fassg. 2. 12. 85) ...	522
J. REINHOLD: A Quantum Chemical Study of the Trans-Actions in Platinum(II) Complexes. With 6 Tab. (Received 9. 12. 85) .....	529
H. BRANDT und K. HEMMELMANN: Zur Quantifizierung der ATR-Spektroskopie bei partieller Bedeckung des Vielfachreflexionselementes durch die Probe. III. Bestimmung von Extinktionsverhältnissen im Bereich 0,8 ... 1 von Proben beliebiger rechteckiger Form. Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 27. 1. 86) .....	539
A. S. SKOROPANOW, W. F. SKUMS, S. A. ALFER, E. A. GUSEW und A. A. WETSCHER: Synthese und physikalisch-chemische Eigenschaften von ternären Verbindungen des Systems GeTe-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . Mit 5 Abb. und 2 Tab. (Eing. 1. 7. 85; in rev. Fassg. 6. 1. 86) .....	545
W. SCHÄFER und E. KRETSCHMER: Zum anodischen Verhalten von Kupfer in Pentan-2,4-dion in Gegenwart von Chloridionen. 2. Untersuchungen zur Deckschichtbildung. Mit 9 Abb. und 1 Tab. (Eing. 31. 5. 85; in rev. Fassg. 3. 1. 86) .....	555
M. K. VERMA, P. K. TANDON and M. P. SINGH: Ruthenium(VIII) Oxide Catalysed Oxidation of Ethane-1,2-diol and Propane-1,2-diol by Hexacyanoferrate(III) in Aqueous Alkaline Medium. With 4 Fig. and 2 Tab. (Received 12. 8. 85) .....	565
Z. M. HANAFI and F. M. ISMAIL: Colour Problem of Antimony Trisulphide. IV-X-Ray Photoelectron and Diffuse Reflectance. With 3 Fig. and 2 Tab. (Received 13. 6. 85; in rev. version 3. 10. 85).....	573
M. PRASADA RAO, B. SETHURAM and T. N. RAO: Mechanistic Aspects on the Conversion of Benzaldoximes to Benzaldehydes by Periodate: A Kinetic Study. With 4 Tab. (Received 10. 5. 85) ..	578
S. SOKOŁOWSKI and A. PATRYKIEJEW: Thermodynamics and Distribution Functions of Two-Dimensional Nonuniform Fluids: An Application to Gas Adsorption on Crystalline Surfaces. With 7 Fig. and 2 Tab. (Received 30. 7. 85; in rev. version 13. 11. 85) .....	583
M. Y. EL-SHEIK, F. M. ASHMAWY, I. A. SALEM and A. B. ZAKI: Heterogeneous Decomposition of Hydrogen Peroxide with Transition Metal-Ammine Complexes. 1. Kinetics of Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide in Presence of Resins in the Form of Ammine-Cu(II) Complex Ions in Aqueous Medium. With 3 Fig. and 2 Tab. (Received 8. 11. 85) .....	595
I. KRUK: The Participation of Singlet Oxygen in Dye-Sensitized Photooxidation Reaktion of Catecholamines. With 5 Fig. and 1 Tab. (Received 23. 12. 85) .....	607
<i>Kurze Mitteilungen</i>	
M. T. RÄTZSCH, H. KEHLEN and F. BAUMANN: Application of Continuous Thermodynamics to the Vapour-Liquid Equilibrium of Complex Hydrocarbon Mixtures. With 2 Fig. (Received 7. 12. 85)	614
A. WAWER, W. DUMKIEWICZ and E. MENDYK: PMR Study on the Association between Diphenyl Phosphine and Ethyl Sulphide or Tri-n-Butyl Phosphine. With 1 Fig. and 1 Tab. (Received 30. 5. 85; in rev. version 10. 11. 85) .....	619
<i>Buchbesprechungen</i> .....	623

## Heft 4

Ausgegeben im Juli 1987

- H. MÜLLER, CH. OPITZ, K. STRICKERT und L. SKALA: Abschätzung von Eigenschaften der Materie im hochdispersen Zustand – Praktische Anwendungen des analytischen Clustermodells (ACM). Mit 11 Abb. und 3 Tab. (Eing. 11. 11. 86) ..... 625
- H. SCHUBERTH: Eine neue Methode, das Viskositätsverhalten flüssiger Mischungen und Lösungen zu modellieren. Mit 3 Abb. und 2 Tab. (Eing. 7. 4. 86) ..... 647
- G. RASCH und E. BAUWE: MO-theoretische Berechnungen an metallorganischen Verbindungen. II. Eine Erweiterung des CNDO-FK-Formalismus zu Untersuchung von Organo-Nickel-Verbindungen. Mit 2 Abb. und 7 Tab. (Eing. 10. 10. 86) ..... 653
- G. D. KAZAKOVA, L. TH. KOMOLOVA, JU. S. MARDASHEV and V. V. NIKITIN: An Unusal State of Gold and Platinum on some Fluoride Supports. With 2 Fig. and 2 Tab. (Received 10. 6. 85; in rev. version 7. 1. 86) ..... 666
- R. MÜLLER und H. JOHANSEN: Multiphotonenphotofragmentierung von  $CF_2CFCl$ : Berechnung von Isotopieeffekten in Abhängigkeit vom Druck. Mit 8 Abb. und 2 Tab. (Eing. 23. 1. 86) ..... 673
- A. E. KÖHLER: Strukturübergänge in dünnen nematischen Schichten. Mit 11 Abb. und 3 Tab. (Eing. 28. 2. 86) ..... 689
- K. BAL REDDY, B. SETHURAM and T. NAVANEETH RAO: Oxidation of 1,2 Ethane Diol, 1,2 Propane Diol and 1,2 Butane Diol by Diperiodatocuprate(III) in Aqueous Alkaline Medium: A Kinetic Study. With 1 Fig. and 3 Tab. (Received 15. 8. 85) ..... 706
- K. KRETSCHMAR und W. HELBIG: Mikroebullimetrische Molmassenbestimmung von  $\alpha$ -Methylstyren-Acrylnitril-Cooligomeren mittels digital anzeigenden Differenzthermometers. Mit 5 Abb. und 4 Tab. (Eing. 14. 11. 84) ..... 711
- R. LARSSON: On the Stepwise Change of the Energy of Activation of Catalytic Reactions. With 1 Fig. and 7 Tab. (Received 13. 2. 86) ..... 721
- U. FÜHR, H. MÜLLER und CH. OPITZ: Zur Quantenchemie der ersten Metallatom-Clusterverbindung mit einem interstitiellen Silicium-Atom im Clusteranion  $\mu_8-SiCo_9(CO)_{21}^-$ . Mit 7 Abb. und 5 Tab. (Eing. 3. 1. 86) ..... 733
- N. SATYANARAYANA and E. V. SUNDARAM: General Base Catalysis in Acetophenone-Iodine Reactions: Hammett-Bronstedt Correlations. With 3 Fig. and 4 Tab. (Received 4. 7. 85) ..... 747
- W. TEWS, G. HERZOG und G. SCHMIDT: Spektrale lumineszenz-optische Veränderungen sauerstoffdominierter Phosphore bei Einwirkung von Quecksilberniederdruckstrahlung. Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 10. 3. 86) ..... 753
- U. FICKEL und TH. RICHTER: Ligandenfeldtheoretische Analyse des polarisierten Einkristallabsorptionsspektrums von  $\alpha$ -Dichlorobispyridincobalt(II) mittels NSH-Näherung und AOM-Modell. Mit 5 Abb. und 3 Tab. (Eing. 4. 2. 86) ..... 762
- C. GÜNTHER und K. SCHWABE: Thermochemische Untersuchung der Systeme Wasser/Perchlorsäure(I)/Lithiumperchlorat(II) und Wasser/Natriumperchlorat(I)/Lithiumperchlorat(II). Mit 8 Abb. und 7 Tab. (Eing. 1. 8. 84; in rev. Fassg. 20. 2. 86) ..... 769
- S. I. ALI and S. SHARMA: Electrochemical Studies on the Electron-Transfer Reactions of Photo-substitution Products of Potassium Octacyanomolybdate(IV) and -Tungstate(IV) with 2,2 -Bipyridyl. With 3 Tab. (Received 15. 8. 85) ..... 781

M. B. SINGH, P. K. TANDON and B. SINGH: Mechanism of the Oxidation of Glutamine and Levulinic Acid by Alkaline Chloramine-T. With 1 Fig. and 3 Tab. (Received 13. 9. 85) .....	787
A. P. SRIVASTAVA and S. N. TRIPATHI: Evaluation of Excess Internal Pressure, Excess Free Length and Sound Velocity in Binary Liquid Mixtures at 298.15, 313.15 and 323.15 K. With 3 Tab. (Received 17. 6. 85) .....	793
R. SOMMER und R. MITZNER: Zur Interpretation des Lösungsmiteleinflusses auf die CT-Komplexbildung in Chloranil-Naphthalen-Systemen. Mit 3 Tab. (Eing. 29. 1. 86) .....	800
W. KÜHNEL, E. GEY und B. ONDRUSCHKA: Theoretische Untersuchungen von Eigenschaften ungesättigter Kohlenwasserstoffradikale des Allyl- und Propargyltyps. Mit 5 Tab. (Eing. 18. 12. 85) ..	805
J. P. SHUKLA, R. S. SHARMA and M. R. PATIL: Thermodynamics of Proton Transfer Equilibrium in Mixed Solvents: Acid Dissociation of 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso pyrazolone-5 in Dioxane-Water Mixtures. With 3 Fig. and 4 Tab. (Received 12. 11. 85) .....	815
E. MAKRLIK: Possible Use of Linear Single Scan Voltammetry at the Interface between Two Immiscible Liquid Phases to the Studies of Homogeneous Chemical Reactions. With 2 Tab. (Received 13. 2. 86) .....	826
<i>Kurze Mitteilungen</i>	
E. MÜLLER and H. J. BITTRICH: Application of the Renormalisation Group Theory on the Model of the Strong Regular Solution (Received 4. 8. 86) .....	834
E. TENNSTEDT, A. MÄDICKE und H. KRESSE: Dielektrische Untersuchungen zum Schmelzverhalten in eutektischen flüssig-kristallinen Systemen. Mit 3 Abb. (Eing. 20. 1. 86) .....	837
R. VETTER, L. ZÜLICHE und H.-J. SPANGENBERG: Pseudopotential SCF Calculations of Internal Rotational Barriers of Haloethanes. With 2 Tab. (Received 12. 12. 86) .....	841
<i>Buchbesprechungen</i> .....	844

## Heft 5

Ausgegeben im September 1987

P. KUBÁT and J. POLA: Laser-Powered Dehydrochlorination of some Polychlorohydrocarbons. With 1 Fig. and 4 Tab. (Received 27. 8. 86) .....	849
E. IGNATZEK, P. J. PLATH and U. HÜNDORF: The Fractal Character of Zeolites. Part I: The Fractal Dimension of Cobalt(II)phthalocyanine loaded Faujasite. With 10 Fig. and 2 Tab. (Received 9. 8. 86; in rev. version 29. 12. 86) .....	859
M. REMKO, V. KLIMO, J. ČIŽMÁRIK and M. FIŠEROVA: Conformational Analysis of Phenyl Isocyanate and o-Methoxyphenyl Isocyanate. With 3 Fig. and 2 Tab. (Received 18. 4. 86) .....	874
K. FIEDLER, G. FINGER, U. NOACK und M. BÜLOW: Untersuchungen zur Gemischsorption von Gasen oder Dämpfen in Zeolithen. 4. Eine spezielle Form des statistischen Modells zur Vorausberechnung binärer Sorptionsgleichgewichte in Zeolithen. Experimentelle Gleichgewichtsdaten, des Systems Benzen/n-Heptan/Zeolith Kalium X. Mit 3 Fig. und 1 Tab. (Eing. 23. 12. 85; in rev. Fassg. 30. 3. 87) .....	881
I. P. BANGOV, TH. STEIGER und R. RADEGLIA: Automatic Assignment of <sup>13</sup> C NMR Signals. IV. <sup>13</sup> C Chemical Shift/Charge Density Linear Relationship Re-investigated. With 2 Fig. and 1 Tab. (Received 25. 11. 86) .....	891
N. S. CHHONKAR: Studies on the Absorption Spectra of Co <sup>2+</sup> Ion in CoCl <sub>2</sub> in Different Organic Solvents. With 3 Fig. and 3 Tab. (Received 9. 4. 85; in rev. version 25. 3. 86) .....	899
P. MARTÍNEZ and A. F. RODRIGUES: Study of the Intrinsic Properties of Viscous Flow in Water-Ethanol and Water-Glycerine Mixtures. With 4 Fig. and 6 Tab. (Received 4. 3. 86) .....	913



S. I. ALI and S. SHARMA: Kinetics and Mechanism of the Reaction between Hydroxopentaaquochromium(III) and Octacyanotungstate(IV) Ions in Aqueous Solution. With 1 Fig. and 2 Tab. (Received 20. 9. 85) .....	923
A. E. KÖHLER: Prägungs-, Umprägungs- und Texturrelaxationsprozesse an der Grenzfläche Flüssigkristall/isotropes Substrat. Mit 8 Abb. und 1 Tab. (Eing. 28. 2. 86) .....	929
M. W. SULEK: The Solvation Effects of Aliphatic Amines in Aromatic Solvents. With 1 Fig. and 1 Tab. (Received 30. 5. 85; in rev. version 7. 11. 85) .....	950
R. M. HASSAN, H. A. AZAB and A. HASSAN: Polarographic Behaviour of Tellurite Ions in Universal Buffer Solutions. With 3 Fig. and 2 Tab. (Received 17. 6. 86) .....	955
H. BRANDT und K. HEMMELMANN: Zur Quantifizierung der ATR-Spektroskopie bei partieller Bedeckung des Vielfachreflexionselementes durch die Probe. IV. Bestimmung von Extinktionsverhältnissen im Bereich 0,5 ... 1 von Proben beliebiger rechteckiger Form. Mit 4 Abb. und 3 Tab. (Eing. 18. 2. 86) .....	961
P. WALTHER: Konformationsanalyse an Modellpeptiden unter Verwendung der EPEN/2-Methode. Mit 3 Abb. und 3 Tab. (Eing. Dez. 85) .....	970
G. RASCH, D. NICHT und E. SCHÜMANN: MO-Berechnungen an Übergangsmetallkomplexen. CNINDO-Parameter für 3d-Elemente und Berechnung von Ethen- und Butadien-Komplexen. Mit 11 Abb. und 2 Tab. (Eing. 10. 7. 86) .....	977
W. TEWS, P. BECKER, G. HERZOG und G. KÜNZLER: Lumineszenzoptische Eigenschaften von (Sr, Ca)-Hexaborat: Pb <sup>2+</sup> , Gd <sup>3+</sup> . Mit 4 Abb. (Eing. 10. 3. 86) .....	985
F. ŠROBÁR: Causal Patterns Underlying Spinodal Decomposition and Related Aspects of the Metal Passivation Kinetics. With 7 Fig. (Received 13. 6. 86) .....	993
J. VESELOVSKÁ, M. REMKO, J. ČIŽMARIK, L. REMKOVÁ and D. NOVOSEDLÍKOVÁ: Molecular Complex Formation Between Phenylcarbamates and Chloranil. With 2 Fig. and 3 Tab. (Received 17. 1. 86) .....	1003
R. HENNIG, K. QUITZSCH und H.-D. MÜLLER: Nutzung nach unterschiedlichen Methoden berechneter Phasengleichgewichtsdaten für die Modellierung von Varianten der Kolonnendestillation aromatenhaltiger Produkte. Mit 3 Abb. und 9 Tab. (Eing. 23. 1. 86; in rev. Fassg. 2. 7. 86) ...	1009
J. M. LEAL, B. GARCIA and C. R. CASADO: The Acid Strength of Sulfanilic Acid. Thermodynamic Study. With 3 Fig. and 3 Tab. (Received 28. 2. 86; in rev. version 1. 8. 86) .....	1022
L. KÜNNE: Chemisorption von Wasserstoff an Nickelfilmen. Mit 5 Abb. und 3 Tab. (Eing. 30. 6. 86)	1031
D. NÖTZOLD, G. HERZOG und B. LIEBENOW: Zum Einfluß der Glühbedingungen und Schmelzmittel auf die lumineszenzoptischen Eigenschaften von Ba <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,1</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub> . Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 1. 11. 85) .....	1041
S. M. M. ELSHAFIE and A. A. ABD-ELGABER: Polarographic Studies on Pyrylium Salts. With 8 Fig. and 2 Tab. (Received 21. 10. 85; in rev. version 9. 1. 86) .....	1049
V. D. ATHAWALE, S. D. RAUT, S. W. GANDHI and M. A. NABAR: Solubility study of Chromates in Methanol-Water, Ethanol-Water and Acetone-Water Systems. With 3 Tab. (Received 14. 10. 85; in rev. version 10. 1. 86) .....	1057
<i>Kurze Mitteilungen</i>	
P. VENKATACHARYULU, N. V. L. N. PRASAD, and D. PREMASWARUP: Temperature Variation of NQR Frequency in 3-Chloro-4-Methoxyaniline. With 1 Fig. (Received 15. 11. 85) .....	1062
S. M. M. ELSHAFIE: Substituent and Counter Ions Effects on the Conversion of Pyrylium to Pyridinium Cations. With 3 Tab. (Received 16. 1. 86) .....	1065
<i>Buchbesprechungen</i> .....	1069

## Heft 6

Ausgegeben im November 1987

Nachruf Prof. CHRISTIAN WEISSMANTEL .....	1073
W. TEWS und G. HERZOG: Die Interpretation der UV-induzierten Alterung sauerstoff-dominierter Phosphore mit Hilfe des einfachen Konfigurations-Koordinaten-Modells. Mit 2 Abb. und 2 Tab. (Eing. 7. 4. 86) .....	1075
H. SCHUBERTH und TH. MÜLLER: Das Phasengleichgewichtsverhalten des quaternären Systems Phenol/n-Butylacetat/Wasser/Natriumsulfat (1/2/3/4) bei 44,4 °C. Teil I: Die binären Rand-systeme. (Eing. 2. 2. 87) .....	1087
A. E. KÖHLER: Zur Phänomenologie des Phasenübergangs nematisch/isotrop. Mit 10 Abb. und 3 Tab. (Eing. 14. 4. 86; in rev. Fassg. 24. 6. 86) .....	1091
K. SCHAARSCHMIDT und G. GÖTZL: Die Nah-Infrarot-Spektren von Dihalogenmethanen. Mit 5 Tab. (Eing. 13. 2. 87) .....	1105
S. SOKOŁOWSKI: Statical Thermodynamics of Adsorption of Nonspherical Molecules on Solid Sur-faces. With 4 Fig. (Received 17. 3. 86) .....	1111
M. S. LORENZO, R. DUO, P. CAÑAS and E. FATÁS: A Study of the Different Algorithms Used in A.C. Methods of Digital Simulation in Electrochemistry. With 3 Fig. and 1 Tab. (Received 10. 2. 86; in rev. version 3. 7. 86) .....	1121
H. JEHRING und G. SALÍE: Untersuchung elektrochemischer Phasengrenzsysteme durch peri-odische und nichtperiodische Änderung der Fläche. Die Flächenexpansions-Admittanz. Mit 2 Abb. (Eing. 12. 6. 86) .....	1130
CHR. N. PANAGOPOULOS: Electronic Conduction in the Zr-ZrO <sub>2</sub> -Electrolyte System. With 7 Fig. (Received 14. 4. 86) .....	1137
LE VAN CAT, NGUYÉN DUC THANG und QUACH DANG TRIEN: Anwendung der Fraser-Suzuki-Funktion für die Berechnung statistischer Momente gaschromatographischer Peaks. Mit 3 Tab. (Eing. 2. 6. 86) .....	1146
I. KRUK: Spectral Characteristics of Adrenochrome Polymers-Evidence for the Generation of Electronic Excitation States During their Oxidation. With 6 Fig. and 2 Tab. (Received 21. 5. 86) .....	1153
D. NÖTZOLD, G. HERZOG und A. BRITZ: Zum Einfluß von Substitutionen durch Ionen gleicher Ladung auf die Lumineszenz-optischen Eigenschaften von Ba <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,1</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub> . Mit 4 Abb. und 2 Tab. (Eing. 10. 3. 86; in rev. Fassg. 4. 8. 86) .....	1162
R. PETER, K.-J. EICHHORN und W. FORKER: Zum Korrosionsverhalten laserstrahl-umgeschmol-zener Eisenwerkstoffoberflächen. Mit 7 Abb. und 4 Tab. (Eing. 24. 4. 86; in rev. Fassg. 4. 8. 86) .....	1169
R. PONEC: Similarity Measures the Least Motion Principle and Selection Rules in Chemical Re-activity. With 1 Tab. (Received 6. 3. 87) .....	1180
K.-D. SCHULZE and K. ROMMEL: The Influence of Surface Transfer Barriers on the Ion Transport through Ultrathin Membranes. With 3 Fig. and 1 Tab. (Received 12. 5. 86) .....	1189
P. JOHN: Paulingscher Kantenmengenindex für benzenoide Kohlenwasserstoffe. Mit 3 Abb. (Eing. 7. 6. 86) .....	1195
N. I. IONESCU, M. S. CHIRCA, E. MEROIU, B. ALBU, A. NICOLAU, M. ENĂCHESCU, T. BOTA and M. S. CHARSON: Kinetics of Phenol Methylation on Alumina. With 3 Fig. and 2 Tab. (Re-ceived 11. 3. 86) .....	1201

K. BEHARI, M. VERMA and M. GAUTAM: Ru(VI) Catalysed Oxidation of some Diols by Alkaline Hexacyanoferrate(III). With 4 Fig. and 3 Tab. (Received 8. 11. 85) .....	1208
W. E. STEGER: Zu Intensitätsvergleichen in Infrarotspektren. (Eing. 9. 4. 87) .....	1215
E. BRUCKNER: Die ersten theoretischen Modelle für oszillatorisches Verhalten in der Chemie von J. Hirniak und A. J. Lotka – zwei Publikationen in der Zeitschrift für physikalische Chemie aus den Jahren 1910/11. (Eing. 13. 7. 86) .....	1217
G. K. REDDY, T. R. REDDY, G. S. S. MURTHY and V. JAGANNADHAM: A Synchronous C—C and O—H Bond Cleavage of some 1,2-diols by Ni(III) ion in Sulphuric Acid Medium: A Kinetic, Entropic and Mechanistic Approach. With 1 Fig. and 1 Tab. (Received 3. 2. 86) .....	1223
M. A. MOUSA: The Effect of Crystal Defects on the Kinetic of the Annealing of Chemical Radiation Damage in Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . With 3 Fig. and 2 Tab. (Received 2. 12. 85) .....	1228
R. PONEC and M. HÁJEK: Solvent Effect on Free Radical Reactivity. Theoretical Study. With 3 Tab. (Received 7. 7. 86) .....	1233
W. TEWS, B. SALZIG, D. KRAUSE und G. HERZOG: Strahlungsinduzierte Oxydationsprozesse in Calciumphosphaten. Mit 2 Abb. und 3 Tab. (Eing. 22. 4. 86) .....	1239

*Kurze Mitteilungen*

K. MASER: Zwei Besonderheiten der Phosphordiffusion im Siliciumkristall und in der aufwachsenden Phosphorglasschicht. Mit 2 Tab. (Eing. 11. 2. 86; in rev. Fassg. 30. 6. 86) .....	1247
N. G. MUKHERJEE and A. K. BARAL: Self-Consistent Methods in Hückel and Extended Hückel Theories. Part V: Introduction of a Formal Perturbation. (Received 13. 3. 86) .....	1251

<i>Buchbesprechungen</i> .....	1254
--------------------------------	------

*Anhang*

*Institut für Organische Chemie der Universität München*

## **Polarität von Flüssigkeitsgemischen mit begrenzt mischbaren Komponenten**

Von **H. Langhals**<sup>1</sup>

Mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 19. September 1985)

### **Abstract**

The polarity of binary liquid mixtures with limited miscibility is investigated as a function of their composition by a two parameter equation, and a relation is found between limited miscibility and critical change of the solvent structure of liquids with unlimited miscibility. Analogies to micell formation and J-aggregation are discussed.

In vorangegangenen Arbeiten [1–6] wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Polarität von binären Solvensgemischen quantitativ untersucht. Es gelang, die mit empirischen Polaritätsskalen, so z. B. mit der  $E_T(30)$ -Skala von DIMROTH und REICHARDT [7], gemessene Polarität eines Gemisches als Funktion seiner Zusammensetzung quantitativ mit der Zwei-Parameter-Gleichung (1)

$$E_T(30) = E_D \ln(c_p/c^* + 1) + E_T^0(30) \quad (1)$$

zu beschreiben.  $E_T(30)$  in Gl. (1) ist der  $E_T(30)$ -Wert des binären Flüssigkeitsgemisches und  $c_p$  die molare Konzentration der stärker polaren Komponente.  $E_T^0(30)$  ist der  $E_T(30)$ -Wert der weniger polaren Komponente.  $E_D$  und  $c^*$  sind die Parameter der Gleichung.

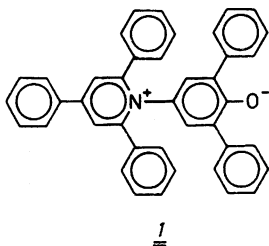
Gleichung (1) beschreibt mit hoher Präzision die Konzentrationsabhängigkeit der Polarität von binären Lösungsmittelgemischen. Sie kann daher zur Untersuchung von Wechselwirkungen der Komponenten dieser Gemische eingesetzt werden. In vorangegangenen Arbeiten (für eine Übersicht s. [1]) wurde berichtet, daß bei bestimmten binären Solvensgemischen, wie z. B. 1,4-Dioxan/Wasser, die Abhängigkeit der Solvenspolarität von  $c_p$  bis zu einer Konzentration  $c_k$  von Gl. (1) beschrieben wird, sich dann aber abrupt ändert (Doppelgerade). Für  $c_p > c_k$  gilt ebenfalls wieder Gl. (1), aber mit anderen Werten für  $E_D$  und  $c^*$ . Dieses Ergebnis wurde als Änderung der Solvensstruktur interpretiert: Für  $c_p < c_k$  liegen isolierte Wassermoleküle vor, die für  $c_p > c_k$  in die Wasserstoffbrückenstruktur des Wassers übergehen.

Es ist zu fragen, ob dieses Ergebnis mit Entmischungssphänomenen in Zusammenhang gebracht werden kann und wie die Solvenspolarität von Mischungen begrenzt mischbarer Flüssigkeiten von deren Zusammensetzung abhängt.

<sup>1</sup> Prof. Dr. HEINZ LANGHALS, Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstraße 23, München 2, D-8000.

### Ergebnisse und Diskussion

Als Polaritätssonde ist das von DIMROTH und REICHARDT entwickelte Pyridiniumphenolatbetain 1 geeignet, das eine der stärksten bekannten Solvatochromien aufweist



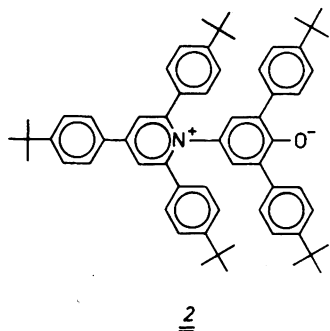
[7]. Aus  $\lambda_{\max}$  seiner Solvatochromiebande werden nach Gl. (2) die  $E_T(30)$ -Werte

$$E_T(30)/(\text{kcal mol}^{-1}) = 28\,590 \text{ nm}/\lambda_{\max} \quad (2)$$

der betreffenden Medien als Polaritätsmaß erhalten.

Zur genauen Untersuchung der Polarität begrenzt mischbarer Flüssigkeiten als Funktion ihrer Zusammensetzung werden Systeme benötigt, die bei Zimmertemperatur kleine Mischungslücken aufweisen. Nur dann steht ein genügend großer mischbarer Bereich zur Verfügung. Mischungen mit Wasser oder kurzkettigen Alkoholen sollen dabei zunächst nicht berücksichtigt werden, da bei diesen Mischungen die Wasserstoffbrückenstruktur bei hohem Wassergehalt polaritätsbestimmend wird [1, 6].

Als polare Lösungsmittelkomponenten ohne OH-Gruppen sind Acetonitril und N,N-Dimethylformamid geeignet. Mit letzterem bildet Cyclohexan eine bei Zimmertemperatur genügend kleine Mischungslücke. Farbstoff 1 ist aber im wenig polaren Medium Cyclohexan nur schlecht löslich. Als Polaritätssonde wird daher sein Penta-tert-butyl-Derivat [8] 2 verwendet, das eine ähnliche Solvatochromie wie 1 aufweist (hier  $E_T(30a)$ -



Werte genannt) und wegen der löslichkeitssteigernden Wirkung der tert-Butyl-Gruppen [9] auch in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Cyclohexan, gut löslich ist.

Die Konzentrationsabhängigkeit der  $E_T(30a)$ -Werte des Gemischs Cyclohexan-N,N-Dimethylformamid erfüllt Gl. (1) sowohl im Bereich geringer Polarität (kleine Konzentration an N,N-Dimethylformamid), als auch im Bereich großer Polarität, wie aus Abb. 1

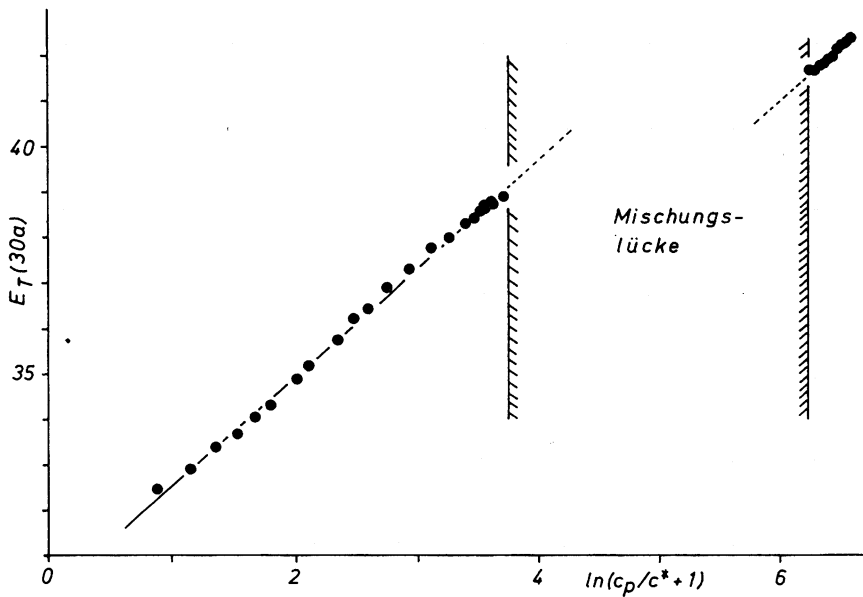


Abb. 1.  $E_T(30a)$ -Werte des Gemischs DMF/Cyclohexan als Funktion seiner Zusammensetzung – Auftragung nach Gl. (1)

Tabelle 1. Binäre Gemische mit z. T. begrenzter Mischbarkeit – Anwendung von Gl. (1)

Gemisch <sup>a</sup>	Bereich <sup>b</sup>	$E_D$	$c^*$	$E_T^0(30)^c$	$c_k^d$	$E_T(30)_k^e$
Wasser/Methanol	I	17,9	150	55,4	37	59,4
	II	9,13	$10^{-4}$	-57,9		
Wasser/Ethanol	I	6,29	38,1	52,0	34	56,0
	II	14,3	$10^{-4}$	-126		
Wasser/1-Propanol	I	1,69	4,22	50,5	39	54,4
	II	23,5	$10^{-4}$	-248		
Wasser/1-Butanol	I	1,33	1,89	49,8	43	54,0
	II	33,8	$10^{-4}$	-384		
Acetonitril/Octylbenzol <sup>f</sup>	I	2,47	0,102	32,7	18	45,5
	II	5,74	0,003	-4,48		
DMF/Cyclohexan <sup>f</sup>	I	2,38	0,018	30,19	-	-
	II	2,21	0,001	21,4		

<sup>a</sup> Die stärker polare Komponente ist zuerst aufgeführt,  
<sup>b</sup> I: Bereich kleiner Polarität, II: Bereich hoher Polarität,  
<sup>c</sup> Extrapolierter  $E_T(30)$ -Wert der schwächer polaren Komponente,  
<sup>d</sup> berechneter  $c_k$ -Wert in mol l<sup>-1</sup> (s. Text),  
<sup>e</sup> berechneter  $E_T(30)$ -Wert für  $c_p = c_k$ ,  
<sup>f</sup>  $E_T(30a)$ -Werte (s. Text).

zu ersehen ist. Die Parameter  $E_D$  und  $c^*$  der Gleichung sind jedoch in beiden Bereichen unterschiedlich (s. Tab. 1). Beide Geraden schneiden sich aber im experimentell zugänglichen Konzentrationsbereich nicht.

Das beobachtete Polaritätsverhalten bei Flüssigkeiten mit begrenzter Mischbarkeit wird nicht nur bei Gemischen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen gefunden. Mit Acetonitril bildet n-Octylbenzol eine für die Untersuchungen geeignete Mischungslücke. Wie aus Abb. 2 zu ersehen ist, werden wie im vorhergehenden Fall zwei Geraden erhalten, die sich aber nun innerhalb des experimentell zugänglichen Konzentrationsbereichs von  $c_p$  schneiden (s. Tab. 1).

Mischungen aus Wasser und Alkoholen fügen sich in ihrem polaren Verhalten in die anderen Beispiele ein. Der zweite Flüssigkeitsstrukturtyp ist in diesem Fall die Wasserstoffbrückenstruktur des Wassers. Mischungen mit n-Alkoholen sind dabei ein gutes Untersuchungsmodell, weil durch die Verlängerung der Alkylkette in den n-Alkoholen, von vollständiger Mischbarkeit ausgehend, schließlich eine Mischungslücke erreicht werden kann. In Abb. 3 sind die  $E_T(30)$ -Werte (Farbstoff 1) als Funktion der Zusammensetzung der Mischung für die Beispiele Methanol/Wasser, Ethanol/Wasser, 1-Propanol/Wasser und 1-Butanol/Wasser nach Gl. (1) aufgetragen. In allen vier Fällen werden zwei Flüssigkeitsstrukturen beobachtet (Doppelgeraden). Beim Gemisch 1-Butanol/Wasser liegt zwischen beiden Bereichen eine Mischungslücke. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang noch die Abhängigkeit der Größe  $c^*$  im ersten Bereich von der Kettenlänge des verwendeten Alkohols (Tab. 1). Mit länger werdendem n-Alkylrest sinkt  $c^*$  von etwa  $150 \text{ mol l}^{-1}$  beim Methanol bis auf  $1,89 \text{ mol l}^{-1}$  beim 1-Butanol. Man kann hieraus auf eine bei immer kleineren Konzentrationen einsetzende Wechselwirkung der

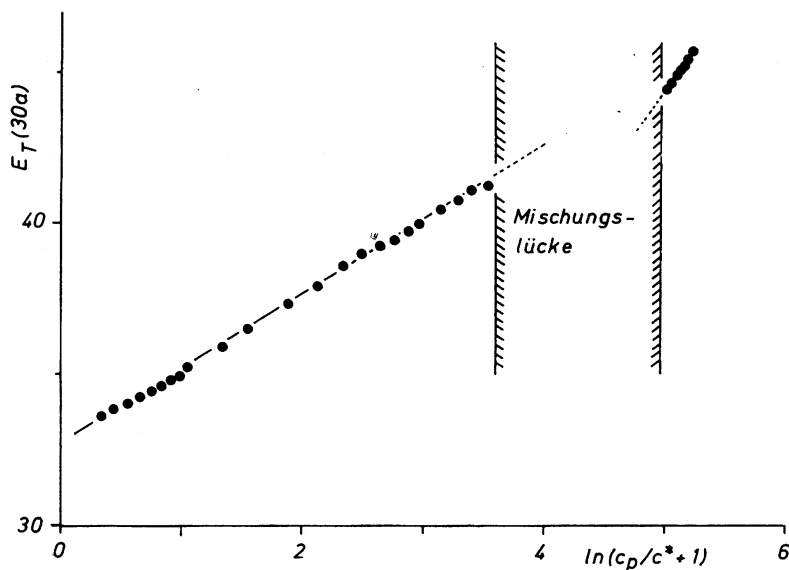


Abb. 2.  $E_T(30a)$ -Werte des Gemischs Acetonitril/n-Octylbenzol als Funktion seiner Zusammensetzung – Auftragung nach Gl. (1)

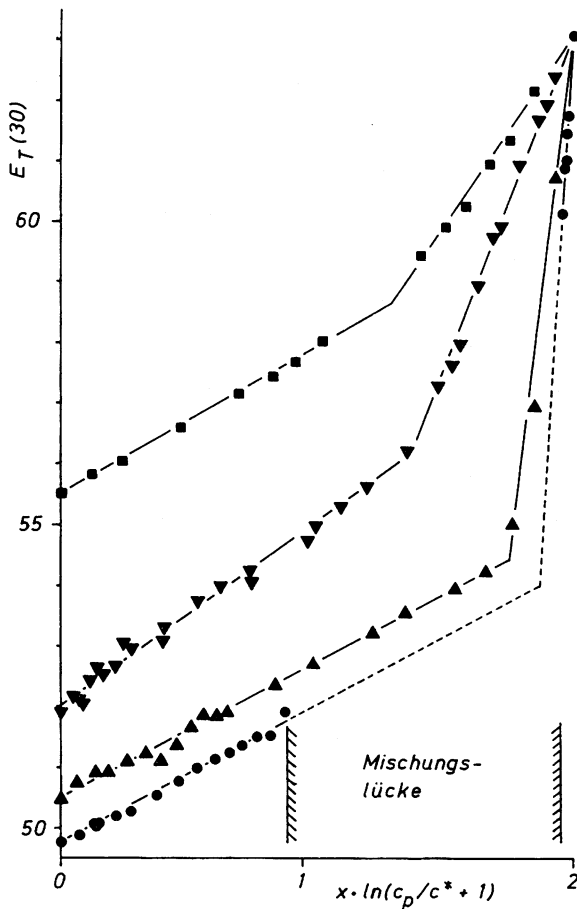


Abb. 3.  $E_T(30)$ -Werte von Gemischen aus Wasser und n-Alkoholen – Auftragung nach Gl. (1)

- : Wasser/Methanol ( $X = 0,157$ ); Meßwerte z. T. aus Lit. [7a]
- ▼: Wasser/Ethanol ( $X = 0,318$ ); Meßwerte z. T. aus Lit. [7a]
- ▲: Wasser/1-Propanol ( $X = 1,349$ )
- : Wasser/1-Butanol ( $X = 1,705$ )

Wassermoleküle untereinander bei länger werdender n-Alkylkette schließen, und es ist verständlich, daß daraus dann eine Mischungslücke resultiert.

Mit abnehmender Kettenlänge werden die Alkohole immer wasserähnlicher, und die Steigungen der beiden Geraden gleichen sich immer mehr an. Man sollte daher bei binären Gemischen mit immer ähnlicher werdenden Komponenten einen Übergang von begrenzter Mischbarkeit zu vollständiger Mischbarkeit mit zwei Solvensstrukturen (Doppelgeraden) und schließlich zu vollständiger Mischbarkeit mit nur einer Solvensstruktur (eine Gerade) kommen können.

Das Phänomen der begrenzten Mischbarkeit von Flüssigkeiten läßt sich also mit den bei vollständiger Mischbarkeit beobachteten Doppelgeraden in engen Zusammenhang



bringen – beide unterschiedlichen Flüssigkeitsstrukturen sind im letzteren Fall bereits voll ausgebildet und führen im ersteren Fall zu zwei getrennten Phasen.

Verantwortlich für die Bildung einer zweiten flüssigen Phase sollte die Grenzflächen-  
spannung zwischen beiden Flüssigkeitsstrukturen sein. Ist sie klein, so geht mit steigender  
Konzentration  $c_p$  schließlich bei  $c_k$  die erste Solvensstruktur ohne Ausbildung einer  
Phasengrenze in die zweite Flüssigkeitsstruktur über. Bei großer Grenzflächen-  
spannung wird aber in bestimmten Konzentrationsbereichen die Bildung einer Phasengrenze gün-  
stig sein, und es liegen dann beide Flüssigkeitsstrukturen getrennt nebeneinander vor.  
Substanzen, die die Grenzflächen-  
spannung erniedrigen, oberflächenaktive Stoffe, sollten  
auf diese Vorgänge einen nachhaltigen Einfluß ausüben. Ihre Wirkung bei der Micell-  
bildung und das Auftreten von J-Aggregaten bei grenzflächenaktiven Farbstoffen [10]  
läßt sich hiermit in Zusammenhang bringen. So wurde bei grenzflächenaktiven Oxazol-  
Merocyaninen ein Einfluß der Solvensstruktur auf den Typ der Aggregation gefunden.  
In binären Gemischen mit Wasser bilden sich bei geringem Wassergehalt J-Aggregate,  
die sich bei hohem Wassergehalt (Wasserstoffbrückenstruktur des Wassers) in H-Aggre-  
gate umwandeln.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt, sowie Herrn  
Prof. Dr. C. REICHARDT für die Überlassung einer Probe des Farbstoffs 2 und Herrn OTTO MÜLLER für  
die Ausführung der spektroskopischen Messungen.

### Schrifttum

- [1] LANGHALS, H.: *Angew. Chem.* **94** (1982) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 724.
- [2] LANGHALS, H.: *Nouv. Journ. Chim.* **5** (1981) 97.
- [3] LANGHALS, H.: *Chem. Ber.* **114** (1981) 2907.
- [4] LANGHALS, H.: *Nouv. Journ. Chim.* **5** (1981) 511.
- [5] LANGHALS, H.: *Z. phys. Chemie, Neue Folge* **127** (1981) 45.
- [6] LANGHALS, H.: *Nouv. Journ. Chim.* **6** (1982) 265.
- [7] a) DIMROTH, K., C. REICHARDT, T. SIEPMANN und F. BOHLMANN: *Liebigs Ann. Chem.* **661** (1963) 1,  
b) REICHARDT, C.: *Angew. Chem.* **91** (1979) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 98,  
c) REICHARDT, C.: *Solvent Effects in Organic Chemistry*. Weinheim: Verlag Chemie 1979.
- [8] REICHARDT, C., und E. HARBUSCH-GÖRNERT: *Liebigs Ann. Chem.* **681** (1983) 721.
- [9] a) LANGHALS, H.: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28** (1980) 716,  
b) LANGHALS, H.: D.O.S. 3016764 vom 30. 4. 1980; *Chem. Abstr.* **96** (1982) 70417 x.
- [10] LANGHALS, E., und H. BALLI: *Helv. Chim. Acta* **86** (1985) 1782.