

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

International Journal of Research
in Physical Chemistry and Chemical Physics

Neue Folge

Begründet von

Wilhelm Ostwald und J. H. van't Hoff · Fortgeführt von K. F. Bonhoeffer

Unter Mitwirkung von

G. Chaudron, Paris · St. Claesson, Uppsala · E. Cremer, Innsbruck · H. Eyring, Salt Lake City · P. Harteck, Troy, N.Y. · O. Hassel, Blindern, Oslo · K. F. Herzfeld, Washington, D.C. · J. Horiuti, Sapporo · G. B. Kistiakowsky, Cambridge, Mass. · O. Kratky, Graz · H. Mark, Brooklyn, N.Y. · N. Mataga, Osaka · S. R. Palit, Calcutta · L. Pauling, Pasadena, Cal. · I. Prigogine, Brüssel · G. Sartori, Rom · Z. G. Szabó, Budapest · E. J. W. Verwey, Eindhoven, und zahlreichen deutschen Fachkollegen.

Herausgegeben von

G. Briegleb · H. G. Hertz · W. Jaenicke · G.-M. Schwab · H. Gg. Wagner · A. Weller · E. Wicke

Band 127 1981



Akademische Verlagsgesellschaft · Wiesbaden

Inhalt von Band 127

Teil I

<i>G. Ciullo, A. Sgamellotti, F. Tarantelli, C. Famiglietti, G. De Alti, P. Decleva</i> An X α Investigation of Photoelectron Spectra and Bond Structure of Fluorides and Oxyfluorides of Nitrogen and Phosphorus	1
<i>M. J. Nanjan, V. Kannappan, R. Ganesan</i> Charge Density – Activation Energy Correlations in Electrophilic Bromination of Thiophenes	13
<i>L. Helm, H. G. Hertz</i> The Hydration of the Alkaline Earth Metal Ions Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ and Ba ²⁺ , a Nuclear Magnetic Relaxation Study Involving the Quadrupole Moment of the Ionic Nuclei	23
<i>H. Langhals</i> Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf Absorption und Emission bei Fluoreszenzfarbstoffen	45
<i>I. Fujita, K. Fukui, K. Kuwata</i> Isotope Effect in the Cross Section of the Balmer Emission for the Electron Impact of Methane	55
<i>K. J. Dörge, D. Pangritz, H. Gg. Wagner</i> Über den Einfluß von mehreren Blenden auf die Ausbreitung von Flammen: Eine Fortsetzung der Wheelerschen Versuche	61
<i>E. Serwicka, R. N. Schindler</i> An ESR Study of Illuminated TiO ₂ Substitutionally Doped with Vanadium	79
<i>J. L. G. Fierro, A. Corma, F. Tomas, R. Montaña</i> The Role of the Energetics of Adsorption in Kinetic Studies. 2. Adsorption of Cumene on Silica-Alumina	87
<i>E. Baumgarten, A. Zachos</i> H-D-Austausch zwischen Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffen und den OD-Gruppen von Aluminiumoxid	99
<i>N. Giordano, J. C. J. Bart, R. Maggiore</i> Epoxidation of Ethylene on Silver-Loaded Zeolites	109
<i>V. K. Kaushik</i> Centrifugal Distortion Effects in the Rotational Spectrum of Isobutylene (Short Communication)	125

Teil II

<i>D. Naumann, U. Scheunemann, H. Gg. Wagner</i> Eine Umlaufapparatur zur schnellen Messung von Flüssigkeits- Dampf-Gleichgewichten	129
<i>P. Ruostesuo, J. Karjalainen</i> The Complex Formation of N,N-Dimethyl-4-toluenesulfonamide and N,N-Dimethyl-4-toluenesulfonamide with Various Proton Donors	139
<i>W. Pies, A. Weiss</i> Polymorphism and Phase Transformation of Substituted Benzenes. II. NQR Study of Order-Disorder Phenomena in Bromochloro- benzenes, $C_6H_{6-x-y}Br_xCl_y$, Chloriodobenzenes, $C_6H_{5-x}Cl_xI$, and Bromochloriodobenzenes, $C_6H_{5-x-y}Br_xCl_yI$	147
<i>A. C. Gonzalez, H. J. Schumacher</i> Die Kinetik der thermischen Reaktion zwischen Schwefeltetrafluorid und Fluor in Gegenwart von Sauerstoff	167
<i>J. Casado, A. Castro, M. A. López Quintela, J. Vázquez Tato</i> Kinetic Studies on the Formation of N-Nitroso Compounds. V. Formation of Dimethylnitrosamine in Aqueous Solution: Effect of Formaldehyde	179
<i>H. Bothe, H. K. Cammenga</i> Kinetic Study of the Topotactic Dehydration of Caffeine Hydrate Studied by Different Experimental Techniques	193
<i>M. Balkanski, J. F. Morhange, G. Kanellis</i> Amorphous Crystalline Transition in Ion Implanted Semiconductors	207
<i>P. Porta, A. Anichini</i> Distribution of Cobalt Ions among Octahedral and Tetrahedral Sites in $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ Spinel Solid Solutions	223
<i>M. A. Martín, J. L. García Fierro, L. González Tejuca</i> Surface Interactions between CO_2 and $LaFeO_3$	237
<i>P. Musala Reddy, V. Jagannadham, B. Sethuram, T. Navaneeth Rao</i> Applicability of the Taft Four Parameter Equation: Kinetic Study of Chromic Acid Oxidation of Eight o-Substituted Toluenes in Acetic Acid Water Mixtures (Short Communication)	251
Autorenregister von Band 127	255

Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf Absorption und Emission bei Fluoreszenzfarbstoffen

Von

Heinz Langhals

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 23. Mai 1981)

UV/VIS-spectroscopy | Fluorescence | Solvent effect | Binary mixtures | Polymer properties

The solvatochromic behaviour of absorption and fluorescence of 4-aminophthalimide is described by a two parameter equation and correlates in different solvents with Brooker's χ_R -polarity scale in absorption and Dimroth and Reichardt's $E_T(30)$ -scale in fluorescence. It is interpreted by a model of Franck-Condon-transitions followed by relaxation of solvent, and allows the separation of solvent orientation and polarisation phenomena. Applications in polymer chemistry are discussed.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage von Absorptions- und Fluoreszenzbanden des 4-Aminophthalimids gehorcht in binären Gemischen jeweils einer Zwei-Parameter-Gleichung und korreliert in verschiedenen Lösungsmitteln bei der Absorption mit der χ_R -Skala von Brooker und in der Emission mit der $E_T(30)$ -Skala von Dimroth und Reichardt. Das Verhalten wird mit einem Modell von Franck-Condon-Übergängen, gefolgt von einer Relaxation der Solvathülle, beschrieben und ermöglicht die Unterscheidung von Orientierungs- und Verschiebungseffekten. Anwendungen in der Polymerchemie werden aufgezeigt.

Die Wechselwirkung zwischen einem gelösten Farbstoffmolekül und dem umgebenden Medium wird z. Z. nicht in vollem Umfang theoretisch verstanden. Die Untersuchung der Solvatochromie, der lösungsmittelabhängigen Lage von Absorptions- bzw. Emissionsbanden, bietet die Möglichkeit, auf experimentellem Wege Einblicke in diese Zusammenhänge zu erhalten [1–3]. Ein übersichtliches Modellsystem ist die Solvatochromie in binären Lösungsmittelgemischen, da dabei durch Wahl ihrer Zusammensetzung die Eigenschaften der einen Komponente kontinuierlich in die der anderen überführbar sind.

In vorangegangenen Arbeiten [4–8] konnte bei einigen solvatochromen Farbstoffen gezeigt werden, daß die lösungsmittelabhängige Lage von

UV/VIS-Absorptionsbanden in binären Gemischen dominierend von der polarerer Komponente der Mischung beeinflusst wird und quantitativ von Gl. (1), einer Zwei-Parameter-Gleichung, beschrieben wird. P_G in Gl. (1) [4] ist die molare

$$P_G = E_D \ln \left(\frac{c_p}{c^*} + 1 \right) + P_G^\circ. \quad (1)$$

Anregungsenergie der Solvatochromiebande des verwendeten Farbstoffs im untersuchten Lösungsmittelgemisch. P_G° ist der P_G -Wert der reinen weniger polaren und c_p die molare Konzentration der stärker polaren Komponente. E_D und c^* sind die Parameter der Gleichung. Die Anzahl und Verschiedenartigkeit der bisher untersuchten binären Gemische (z. Z. sind es ca. 50 [4, 6, 7]) und der solvatochromen Farbstoffe (z. Z. 6 [4, 6, 7]) läßt vermuten, daß Gl. (1) eine weitgehend gültige Beschreibung für das Absorptionsverhalten solvatochromer Farbstoffe in binären Lösungsmittelgemischen darstellt.

Elektronenübergänge, Absorption und Fluoreszenz, sind vertikale Prozesse, für die das Franck-Condon-Prinzip gilt [1, 3, 9]. Sie erfolgen also in so kurzen Zeiten, daß keine nennenswerte Kernbewegung erfolgen kann. Dies gilt nicht nur für die Farbstoffmoleküle selbst, sondern schließt die umgebende Solvathülle mit ein [9]. Orientierungsphänomene in der Solvathülle können sich daher nur auf den Ausgangszustand eines Elektronenübergangs auswirken, nicht jedoch auf den Endzustand. Der letztere wird nur von Polarisierungseffekten beeinflusst [9]. Durch Untersuchung der Solvatochromie geeigneter Farbstoffe in Lösung besteht die Möglichkeit, beide Solvationseffekte zu separieren und getrennt zu untersuchen. Unterscheiden sich die Polaritäten von Grund- und erstem angeregten Zustand (S_0 und S_1) erheblich, so braucht in erster Näherung nur die Solvation des stärker polaren Zustandes, des Zustandes mit dem größeren Dipolmoment, berücksichtigt zu werden, da eine Beeinflussung von wenig polaren Zuständen durch Solvation verhältnismäßig gering ist [1].

Aufschlußreich ist bei einem solchen Farbstoff der Vergleich der Lösungsmittelabhängigkeit von Absorption und Fluoreszenz, insbesondere unter Anwendung von Gl. (1), die bei binären Gemischen die Solvatochromie der Absorption als Funktion einer kontinuierlich veränderten Lösungsmittelzusammensetzung beschreibt [4].

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte bei 25°C völlig analog zu Lit. [4] mit Hilfe des Spektrometers DMR-21 der Firma Zeiss und der Fluoreszenzspektren unter Verwendung des Fluoreszenzzusatzes ZMF 4. Anregungswellenlänge 366 nm (Hg-Linie). Zur Untersuchung eines großen Konzentrationsbereichs an c_p wurde eine quasilogarithmische Verdünnungs-

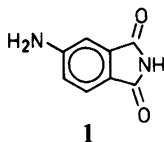
reihe verwendet [5]. λ_{\max} der jeweils untersuchten Bande ist mit Hilfe der Mathiasschen Regel [10] bestimmt worden und liefert unter Verwendung von Formel (2) [2] die molaren Anregungs- bzw. Emissionsenergien P_G .

$$P_G = 28\,590 [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}] \cdot \lambda_{\max}^{-1}. \quad (2)$$

Über die Darstellung der verwendeten Farbstoffe wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Ergebnisse

Als Modellsubstanz für die Untersuchung der Solvationsmechanismen ist Farbstoff **1** besonders geeignet, da er in seinem Grundzustand (S_0) wenig polar, in seinem ersten angeregten Zustand (S_1) jedoch stark polarisiert ist. Dies äußert sich auch in seiner



verhältnismäßig guten Löslichkeit in wenig polaren Medien, seiner ausgeprägten Solvatochromie in der Fluoreszenz und seiner schwächeren in der Absorption (siehe auch Lit. [11]). Die Fluoreszenz ist sowohl in polaren als auch in wenig polaren Medien beträchtlich.

Die Solvatochromie der Absorption von **1** im typischen binären Gemisch Methanol/Dioxan [4, 6, 7] in Abhängigkeit von dessen Zusammensetzung wird ebenso wie bei den anderen, bisher untersuchten Farbstoffen [4, 7, 8] von Gl. (1) beschrieben: Bei Auftragen von $\ln(c_p/c^* + 1)$ (c_p ist die molare Konzentration von Methanol) gegen den P_G -Wert wird eine Gerade erhalten (siehe Abb. 1 a). Die P_G -Werte der Absorption von **1** werden hier als σ -Skala definiert. Bemerkenswert und bisher nicht beobachtet worden ist, daß Gl. (1) ebenfalls das solvatochrome Verhalten von Farbstoffen in der Fluoreszenz beschreibt. Wie aus Abb. 1 b zu ersehen ist, wird auch für die Fluoreszenz von **1** (P_G hier als Σ -Skala bezeichnet) bei einer analogen Auftragung eine lineare Beziehung erhalten. Die Parameter c^* und E_D unterscheiden sich allerdings von denen der Absorption. Insbesondere fällt auf, daß der c^* -Wert in der Fluoreszenz mehr als eine Größenordnung kleiner ist als in der Absorption. Dieser Effekt liegt weit außerhalb der Meßunsicherheit.

Zu einem besseren Verständnis des solvatochromen Verhaltens von **1** trägt ein Vergleich mit anderen Polaritätsskalen bei. Nach Literaturangaben ist bei solvatochromen Farbstoffen die Absorption (als Wellenlänge oder Wellenzahl) mit deren Fluoreszenz in verschiedenen Lösungsmitteln schlecht korrelierbar [3, 9, 12]. Dies wird auch bei Vergleich der Σ - mit der σ -Skala beobachtet. Um so erstaunlicher ist, daß die Σ -Skala mit der E_T (30)-Skala

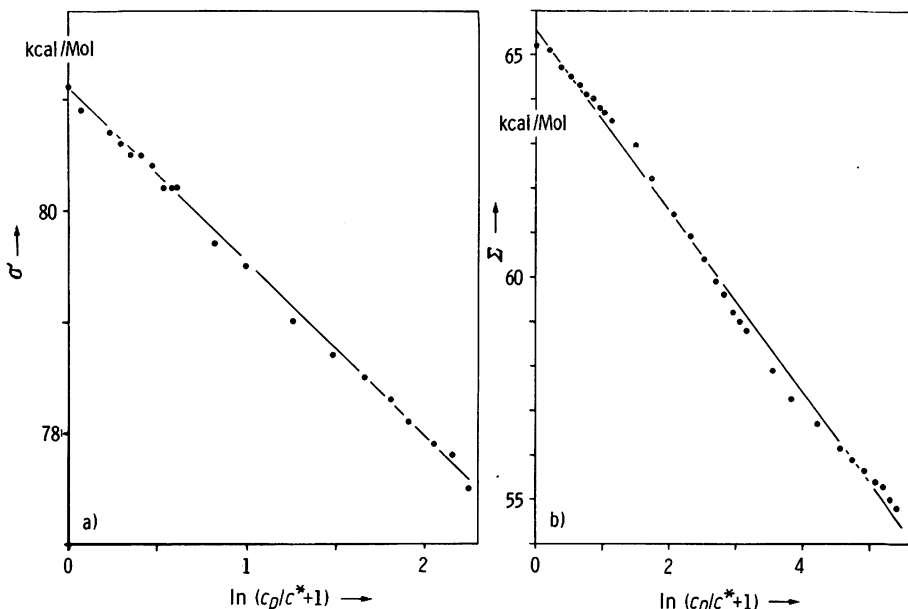
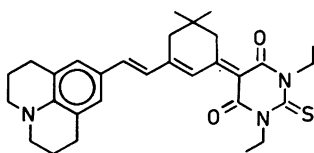


Abb. 1. Lineare Beziehung zwischen P_G und $\ln(c_p/c^* + 1)$ für das Gemisch Methanol/Dioxan (jeweils 31 Meßwerte). (a) Absorption: $P_G = \sigma$; $E_D = -1.54$; $c^* = 2.91$; $r = 0.9994$. (b) Fluoreszenz: $P_G = \Sigma$; $E_D = -2.04$; $c^* = 0.11$; $r = 0.9993$

von Dimroth u. Reichardt [2, 13] (Abb. 2a) und ebenso die σ -Skala mit der χ_R -Skala von Brooker [14] in linearer Beziehung steht.

Diskussion der Ergebnisse

Die Basis für die χ_R -Skala ist die stark positive Solvatochromie von Farbstoff **2**, dessen S_0 -Grundzustand



2

nur geringe Polarität aufweist [11]. Der angeregte S_1 -Zustand ist dagegen wesentlich polarer. Es liegt also bei der Absorption von **2** der Fall vor, daß der Ausgangszustand wenig polar ist, der Endzustand jedoch stark polar. Nach dem Franck-Condon-Prinzip sollten sich daher bei **2** nur Verschiebungsphänomene auf die Solvatochromie auswirken. Die auf **2** basierende empirische

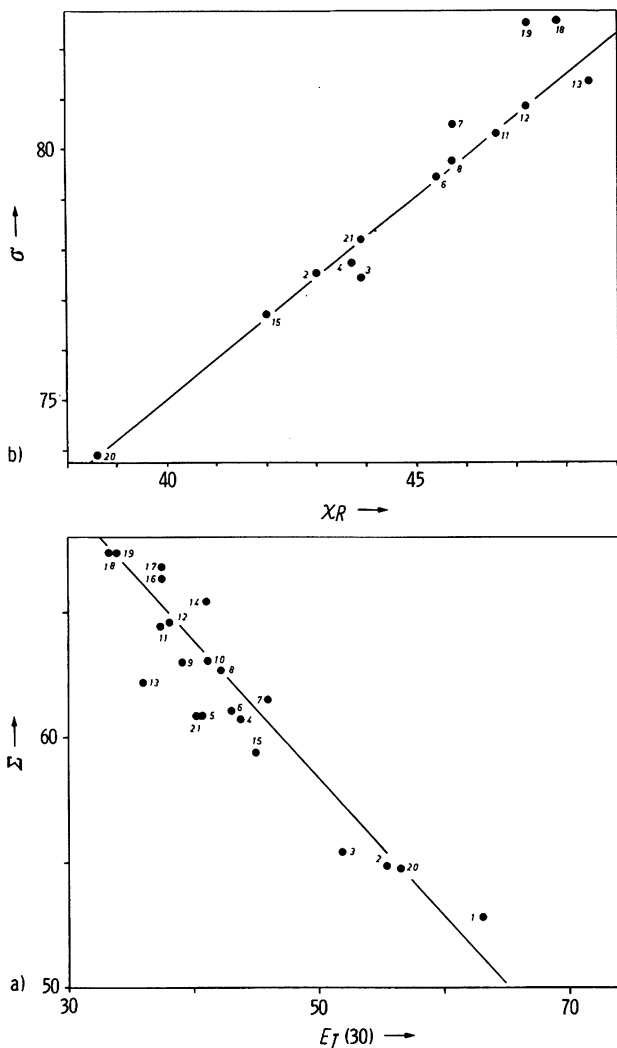
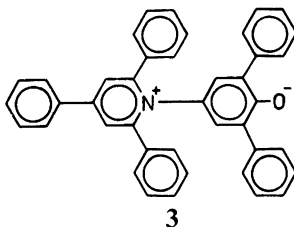


Abb. 2. Lineare Beziehungen zwischen der Σ - und der $E_T(30)$ -Skala, (a), sowie der σ - mit der χ_R -Skala, (b). 1: Wasser; 2: Methanol; 3: Ethanol; 4: Dimethylformamid; 5: Dimethylphthalat; 6: Butyronitril; 7: Acetonitril; 8: Aceton; 9: Chloroform; 10: Diethylphthalat; 11: Tetrahydrofuran; 12: Essigsäureethylester; 13: 1,4-Dioxan; 14: Methylenechlorid; 15: Dimethylsulfoxid; 16: Brombenzol; 17: Chlorbenzol; 18: m-Xylol; 19: Toluol; 20: Formamid; 21: Pyridin

Polaritätsskala χ_R kann im folgenden kurz Skala der Verschiebungspolarität genannt werden. Analog liegen die Verhältnisse bei der σ -Skala. Diese Zusammenhänge lassen die lineare Korrelation zwischen der χ_R - und σ -Skala nach Abb. 2a verstehen. Bei der $E_T(30)$ -Skala, deren Grundlage die starke

Solvatochromie der Absorption von **3** darstellt [13], ist der Grund- und damit der Ausgangszustand stark polar, der angeregte Zustand jedoch nur wenig [1]. Es sollten daher Orientierungseffekte der Lösungsmittelmoleküle voll zum Tragen kommen. Die $E_T(30)$ -Skala wird daher als Skala der Orientierungspolarität bezeichnet. Verschiebungseffekte sollten sich nur in untergeordnetem Maße bemerkbar machen und können sogar kooperativ mit den Orientierungseffekten wirken. Bei der Σ -Skala (Fluoreszenz von **1**) liegen ähnliche Verhältnisse wie bei der $E_T(30)$ -Skala vor, wenn man berücksichtigt, daß der Ausgangszustand der S'_1 -Zustand und der Endzustand der S'_0 -Zustand ist. Die Lebensdauer von S'_1 sollte, wie bei den meisten Fluoreszenzfarbstoffen im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-9} s liegen und also hinreichend groß sein für eine Relaxation der Solvathülle vor der Fluoreszenz [15]. So wird auch die lineare Korrelation der Σ - und der $E_T(30)$ -Skala verständlich. Als Folgerung dieses Modells darf, wie auch experimentell gefunden wurde, die Σ mit der σ -Skala nicht korrelieren, weil sie zwei verschiedene Effekte beschreiben. Auch die stark unterschiedlichen c^* -Werte stehen damit im Einklang.



Extrembeispiele für unterschiedliches Verhalten je nach Polaritätsskala sind einmal Methanol und Wasser (die Punkte 1 und 2 in Abb. 2) und zum anderen DMSO (Punkt 15). DMSO ist nach der Verschiebungspolarität (σ und χ_R [14]) hochpolar, Methanol und Wasser ($\sigma = 77.9$) jedoch wesentlich weniger. Bei der Orientierungspolarität (Σ und $E_T(30)$ [2]) sind Wasser und Methanol dagegen hochpolare Substanzen, während die Polarität von DMSO verhältnismäßig gering ausfällt.

Da Gl. (1) bei binären Gemischen sowohl Verschiebungspolaritäten (z. B. σ und χ_R) als auch Orientierungspolaritäten (z. B. Σ und $E_T(30)$) quantitativ richtig beschreibt, steht zu erwarten, daß sie eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit für polares Verhalten darstellt. Weitere Hinweise ergeben sich aus dem Vergleich von c^* des binären Gemisches Methanol/Dioxan bei der σ - und Σ -Skala. Bei der Σ -Skala ist der Ausgangszustand (S'_1) wie schon gesagt polar und stellt damit wahrscheinlich eine größere Störung seiner Umgebung dar als der Ausgangszustand S_0 bei der σ -Skala, und eine Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle sollte schon bei kleinen Konzentrationen an Methanol in Erscheinung treten (kleines c^*). Der nur wenig polare Ausgangszustand S_0 bewirkt diese Wechselwirkung erst bei sehr viel höheren Konzentrationen an c_p (größeres c^*).

Schließlich ist noch der Lösungsmiteleinfluß auf die Form der längstwelligen Schwingungsteilbande im Absorptionsspektrum bzw. der kürzestwelligen im Fluoreszenzspektrum untersucht worden. Mit Hilfe der früher beschriebenen Tangentenmethode [16] wurden die Varianzen dieser Banden bestimmt. Ihre Lösungsmittelabhängigkeit folgt sowohl für die Absorption als auch (zumindest bei kleinen Konzentrationen an c_p) für die Fluoreszenz der Gl. (1). Dabei ist für die Absorption ebenfalls c^* groß und für die Fluoreszenz klein. Die Varianzen werden mit zunehmender Lösungsmittelpolarität größer. Offensichtlich wirken sich die Lösungsmittelleffekte auf die Lagen und die Formen der Banden gleichermaßen aus.

Zu bemerken ist noch, daß die Polaritätsunterschiede zwischen S_0 - und S_1 -Zustand bei den Farbstoffen **1**, **2** und **3** besonders ausgeprägt sind. Bei der überwiegenden Zahl der bekannten Farbstoffe ist dies nicht der Fall, und man erhält Mischungen beider Effekte. Da jedoch vielfach die Orientierungseffekte dominieren, findet man meist eine Korrelation mit der $E_T(30)$ -Skala.

Es steht nun eine Methode zur Verfügung, zwischen Orientierungs- und Verschiebungspolarität eines Mediums zu unterscheiden. Interessante Anwendungsmöglichkeiten finden sich im Bereich der Polymerchemie. So ist z. B. für die Konstruktion eines Fluoreszenz-Solarkollektors [17] von Wichtigkeit, Polymethylmethacrylat (Plexiglas) so zu beeinflussen, daß es für einen gelösten Farbstoff eine möglichst polare Matrix darstellt [18]. Mit Hilfe des Farbstoffs **1** kann die chemische Polarität von Plexiglas bestimmt werden. Die Polarität in der Σ -Skala und daraus abgeleitet der $E_T(30)$ -Wert, also die Orientierungspolarität, von Plexiglas ist verhältnismäßig gering und liegt bei dem Wert für Aceton (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Vergleich der Polarität von Plexiglas nach verschiedenen Polaritätsskalen

Skala	Plexiglas	Plexiglas/ Methanol ^a
$\Sigma^{b,c}$	62.5	59.7
$E_T(30)^{b,d}$	42.6	47.7
$\sigma^{b,c}$	77.4	77.1
$\chi_R^{b,d}$	43.3	42.8
Tz^f	36	98

^a Unter Zusatz von 10% Methanol

^b In $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

^c Fluoreszenz von **1**

^d Extrapoliert unter Verwendung der linearen Beziehungen von Abb. 2

^e Absorption von **1**

^f Siehe Lit. [2]

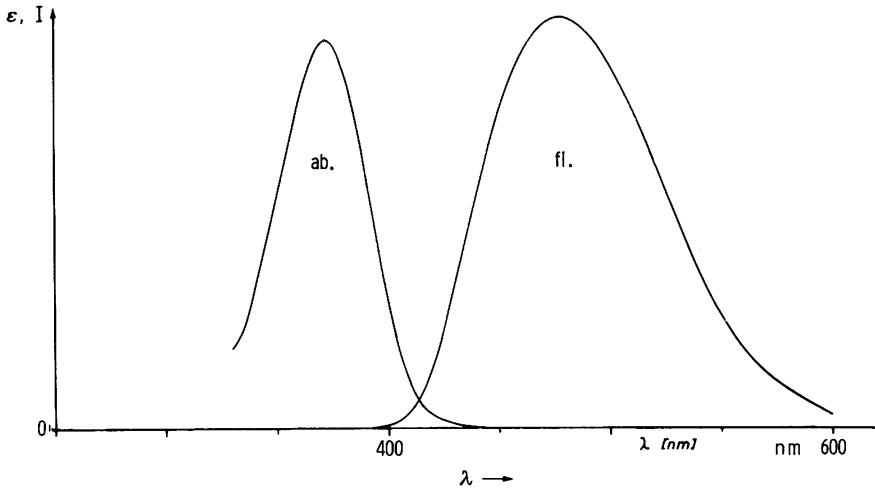


Abb. 3.

Ausgeprägt ist jedoch die Verschiebungspolarität (σ - und χ_R -Werte von Tabelle 1), die sogar Wasser übertrifft und den Wert des dipolar aprotischen Lösungsmittels DMF erreicht. Daraus ist zu folgern, daß Plexiglas in bezug auf Verschiebungsphänomene ein verhältnismäßig polares Medium darstellt, aber Orientierungsphänomene nur von ganz untergeordneter Bedeutung sind. Eine für den Fluoreszenz-Solarkollektor erforderliche Verbesserung der spektralen Trennung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (Erhöhung des Stokes-shifts) ist daher in reinem Plexiglas nach dem Mechanismus: Absorption – Umorientierung in der Solvathülle – Fluoreszenz [18] nur schwierig zu erreichen. Verbesserungen müssen mit Hilfe geeigneter Zusätze erzielt werden. Um einen großen Stokes-shift und eine gute Trennzahl [16] zu erreichen, sollte das Absorptionsspektrum nur wenig zu längeren Wellenlängen verschoben werden, stark jedoch das Fluoreszenzspektrum. Das bedeutet, daß der Zusatz die Orientierungspolarität erhöhen sollte, nicht jedoch die Verschiebungspolarität, weshalb DMSO z. B. (s. Abb. 2a) ungeeignet wäre. Günstiger sind Zusätze wie Methanol, die nur eine geringe Verschiebungspolarität, aber eine hohe Orientierungspolarität aufweisen. Etwa 10% Zusatz von Methanol zum Plexiglas erhöht die Trennzahl [16] von 1 von 36 auf 98. Das resultierende, nahezu vollständig getrennte Spektrum ist in Abb. 3 dargestellt. Das beschriebene Modell ermöglicht also, gezielt nach Zusätzen zu suchen, die die polaren Eigenschaften von Polymeren modifizieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. C. Rüchardt danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1. C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
2. C. Reichardt, *Angew. Chem.* **91** (1979) 119.
3. E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge und J. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **73** (1961) 695.
4. H. Langhals, *Nouv. J. Chim.* **5** (1981) 97.
5. H. Langhals, *Z. Anal. Chem.* **305** (1981) 26.
6. H. Langhals, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2907.
7. H. Langhals, *Z. Anal. Chem.*, im Druck.
8. H. Langhals, *Nouv. J. Chim.*, im Druck.
9. E. Lippert, *Z. Elektrochem.* **61** (1957) 962.
10. R. Bricka, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, 10. Aufl., S. 252, 503, Berlin, VEB 1972.
11. K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, Berlin, VEB 1971.
12. E. Lippert und F. Moll, *Z. Elektrochem.* **58**, (1954) 718.
13. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **661** (1963) 1.
14. L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, D. W. Jenkins und L. L. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2443.
15. H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1975.
16. H. Langhals, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** (1979) 730.
17. A. Goetzberger und W. Greubel, *Appl. Phys.* **14** (1977) 123.
18. H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28** (1980) 713.