

266. BAND · 1985

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

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 491 ABBILDUNGEN UND 249 TABELLEN

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

Inhalt vom 266. Band

Heft 1

Ausgegeben im Februar 1985

Laudatio	1
K.-H. FELLER, D. FASSLER, P. HAMPE, K. BERNDT, E. KLOSE and P. SCHWARZ: Time Resolved Fluorescence Spectroscopy of Cyanine Dyes. II. Ion-Pair Mechanism of Fluorescence Quenching. With 5 Fig. and 2 Tab. (Received 17. 10. 83)	2
P. SHUK und H.-H. MÖBIUS: Überführungszahlen und elektrische Leitfähigkeit von Modifikationen des Bi_2O_3 . Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 18. 10. 83)	9
K. JOHST und E. JOHANSEN: Photodissoziation von Formaldehyd: Berechnung von Isotopieeffekten in den Dissoziationswahrscheinlichkeiten. Mit 5 Abb. und 3 Tab. (Eing. 11. 2. 83; in rev. Fassg. 3. 6. 83)	17
N. NOFZ und H.-G. BARTEL: Eichinvariante Berechnung magnetischer Molekülparameter. III. Über den Einfluß der verwendeten Wellenfunktion bei der Berechnung magnetischer Eigenschaften organischer Moleküle. Mit 3 Tab. (Eing. 20. 5. 83)	28
K. WEISS: Der Festkörper als quasikontinuierliches thermodynamisches System. II. Thermodynamische Eigenschaften. Mit 1 Abb. und 1 Tab. (Eing. 12. 12. 83)	33
H. KELM, H.-J. KÖHLER und K. SCHWABE†: Theoretische Untersuchungen zur Komplexbildung von Methanol mit Li^+ , Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++} und F^- . Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 7. 11. 83) ..	46
J. KUNZE, A. EBERT, H. LANG und B. PHILIPP: ^{23}Na -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Hydratation von Natriumhydroxid in wäßriger Lösung. Mit 2 Abb. und 2 Tab.. (Eing. 9. 9. 83)	49
I. GUTMAN: Bounds for Total π -Electron Energy of Conjugated Hydrocarbons. (Received 14. 11.83)	59
H.-J. KRUG und L. KUHNERT: Ein oszillierendes Modellsystem mit autokatalytischem Teilschritt. Mit 6 Abb. (Eing. 29. 9. 83)	65
CH. PEUKER, W. PILZ, B. FAHLKE, E. LÖFFLER, J. RICHTER-MENDAU und W. SCHIRMER: Raster-elektronenmikroskopische, IR- und Raman-spektroskopische Charakterisierung von Zeolithen des Typs ZSM-5. Mit 5 Abb. (Eing. 5. 3. 84)	74
H. FREYDANK: Modellierung thermodynamischer Mischungsfunktionen mit thermischen Zustandsgleichungen. I. Eigenschaften der Zustandsgleichungen im G^E - TS^E -Feld. Mit 1 Abb. und 7 Tab. (Eing. 18. 10. 83)	81
TH. BERNSTEIN and E. PFEIFER: Quantum Chemical Study of the Adsorption Complex Pyridine-OH Group at the Surface of Silica. With 1 Fig. and 4 Tab. (Received 6. 7. 84)	94
H.-D. KLOTZ, G. SCHULZ, H. DROST und H.-J. SPANGENBERG: Stoßwellenrohr-Untersuchungen zum Einfluß des Wasserstoffs auf die Kinetik der Methanpyrolyse. Mit 10 Abb. und 1 Tab. (Eing. 22. 11. 83)	101
D. MARQUARDT, P. LÜDERITZ und J. GROSSER: Ermittlung optimaler Operationsparameter für atomspektrometrische Einzel- und Multielementanalysen im induktiv gekoppelten Plasma. Mit 8 Abb. und 4 Tab. (Eing. 23. 9. 83)	113

B. K. SEAL, M. ROY, D. C. MUKHERJEE, P. G. FARRELL and V. J. WESTWOOD: Determination of Ideal Heat of Formation of Weak Molecular Complexes from Chemical Shift Measurements. With 2 Fig. and 3 Tab. (Received 17. 10. 83)	124
V. K. FILIPPOV, D. S. BARKOV und JU. A. FEDOROV: Die Anwendung der Pitzer-Gleichungen für die Berechnung der Löslichkeit im System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C. Mit 1 Abb. und 1 Tab. (Eing. 24. 10. 83)	129
M. HUNGER: Na^{23} -Spin-Relaxation an dehydratisiertem NaX-Zeolith. Mit 1 Abb. (Eing. 12. 10. 83)	135
L. LAZO, A. M. TEJO, J. L. POUSA, O. M. SORARRAIN and H. A. RONCAGLIA: Isopotential Maps for Excited Singlet States Corresponding to some Tautomeric Forms of the Molecule of Hypoxantine. With 7 Fig. and 1 Tab. (Received 20. 5. 83)	143
B. STAUDTE, H. PEIFER, K.-H. STEINBERG und F. RÖSSNER: Ermittlung der Mn^{2+} -Positionen in MnCaNaY-Zeolithen durch NMR- und IR-Spektroskopie. Mit 2 Abb. und 2 Tab. (Eing. 20. 10. 83)	151
C. C. DEB, D. K. HAZRA and S. C. LAHIRI: Studies on the Dissociation Constant of 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline in Dimethylformamide + Water and Formamide + Water Mixtures. With 2 Tab. (Received in rev. version 20. 7. 83)	158

Kurze Mitteilungen

G. HRADETSKY, A. GIKAS und H. J. BITTRICH: Präzisionsdichtedaten von organischen Flüssigkeiten. Mit 1 Tab. (Eing. 16. 7. 84)	165
I. ALIG, R. LOCHMANN und S. WARTEWIG: Zu Konformationsuntersuchungen mit der PCILO-Methode an Polymer-Modellmolekülen: n-Pentan. Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 11. 4. 84) ...	168
P. FRITZSCHE: Dampfdruckosmometrische Untersuchungen von LiCl-Lösungen in Dimethylformamid. Mit 2 Abb. (Eing. 5. 3. 84)	173
D. BROWARZIK, H. KEHLEN, M. T. RÄTZSCH und TH. SCHLEGEL: Anwendung der kontinuierlichen Thermodynamik auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht von Polymerlösungen in der Nähe des kritischen Punktes. Mit 1 Abb. (Eing. 6. 4. 84)	177
H.-D. ILGE, A. JACOBI und D. FASSLER: Zur Rückführung des Umsatz-Zeit-Verlaufes von Photoreaktionen auf Dunkelreaktionen. 3. Mitteilung. Anwendung eines photokinetischen Spektrometers mit automatisch variierender Bestrahlungsintensität. Mit 5 Abb. (Eing. 6. 3. 84)	184
E. MAKRLÍK: Chronopotentiometric Potential-Time Curves of facilitated Transfer of Cation Across the Interface between two Immiscible Electrolyte Solutions. (Received 31. 1. 84)	189
H. KRESSE, A. WIEGELEBEN und B. GAJEWSKA: Zur Korrelation zwischen sprunghaften Änderungen von Entropien und dielektrischen Relaxationsfrequenzen bei Flüssigkristallen. Mit 1 Abb. und 1 Tab. (Eing. 16. 3. 84)	193
J. I. PETKOV: Bandstruktur eines quadratischen Gitters. II. Berücksichtigung der fernwirkenden Coulomb-Wechselwirkung. Mit 1 Abb. und 1 Tab. (Eing. 7. 3. 84)	196
S. C. AMETA, G. C. DUBEY, T. D. DUBEY and R. AMETA: Studies in Photochemical Conversion of Solar Energy. II. Use of Toluidine Blue-Nitrilotriacetic Acid in Photogalvanic Cell. With 1 Tab. (Received 10. 4. 84)	200

<i>Buchbesprechungen</i>	204
--------------------------------	-----

Heft 2

Ausgegeben im April 1985

H.-J. SPANGENBERG: Laudatio. Professor WOLFGANG SCHIRMER zum 65. Geburtstag	209
L. DESSAU, I. BÖRGER und H.-J. SPANGENBERG: Der Abbruch chemischer Reaktionen in einem Kohlenwasserstoff-Plasma mittels adiabatischer Expansion in der Laval-Düse. Mit 7 Abb. und 3 Tab. (Eing. 24. 8. 84)	212
W. VOGELSBERGER, J. SONNEFELD and G. RUDAKOFF: Some General Considerations on a Curvature Dependent Surface Tension in the Capillarity of Liquids. With 5 Fig. (Received 22. 5. 84) . . .	225
G. ENGELHARDT, B. FAHLKE, M. MÄGI and E. LIPPMAN: High-Resolution ^{29}Si and ^{27}Al NMR Studies of ^{29}Si -enriched ZSM-5 Zeolites. With 3 Fig. (Received 24. 8. 84)	239
G. LISCHKE, K. EHRHARDT und G. ÖHLMANN: Untersuchungen an katalytisch aktiven Oberflächenverbindungen. XIX. Einfluß der Größe und der Struktur der Vanadiumoxidcluster auf die Kinetik der Oxydation von n-Buten. Mit 4 Abb. und 3 Tab. (Eing. 24. 8. 84)	246
W. EBELING, H. HERZEL und H. ENGEL-HERBERT: On the Entropy of Dissipative Structures. With 1 Fig. (Received 24. 8. 84)	253
J. WINKELMANN: Anwendung der thermodynamischen Störungstheorie zur Voraussage von Phasengleichgewichtseigenschaften polarer Mischungen. Mit 9 Abb. und 2 Tab. (Eing. 16. 7. 84) . .	257
H. LEHMANN, H. FREYDANK und I. WESTMEIER: Kritische Analyse und Bewertung von experimentellen thermophysikalischen Daten. Mit 1 Abb. und 6 Tab. (Eing. 1. 8. 84)	269
E. KIETZ, H.-J. BITTRICH und W. H. HAUTHAL: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen in den binären Systemen Triethylamin mit Dimethylacetamid, Dimethylformamid und Aceton und Dimethylacetamid-Propanol. Mit 3 Abb. und 10 Tab. (Eing. 20. 6. 84)	281
R. WENDT, H. THAMM, K. FIEDLER und H. STACH: Zur Temperaturabhängigkeit der Adsorptionenthalpie zeolithischer Adsorbate: Änderungen der Adsorbatstruktur des Benzens in Silikalit. Mit 11 Abb. und 1 Tab. (Eing. 5. 9. 84)	289
U. STEINIKE, H.P. HENNIG und I. EBERT: Beziehungen zwischen Strukturveränderungen und Sorption am mechanisch aktivierten Quarz. Mit 4 Abb. und 3 Tab. (Eing. 5. 9. 84)	302
H. JOST, J. JEDAMZIK, M. ROSSBERG und CH. STAEDLER: Die thermische Zersetzung von Silberoxalat, insbesondere von mechanisch aktivierten und bestrahlten Produkten. Mit 10 Abb. (Eing. 24. 8. 84)	311
K. SCHERZER, P. CLAUS und M. KARWATH: Untersuchungen zur Kinetik und zum Mechanismus der Addition von Methylradikalen an Vinylacetylen. Mit 2 Abb. und 3 Tab. (Eing. 24. 8. 84) . .	321
M. T. RÄTZSCH and H. KEHLEN: Equilibrium Flash Vaporization Curves by Continuous Thermodynamics. With 1 Fig. (Received 27. 7. 84)	329
A. PINKOWSKI: Zum Halbleitercharakter von passivem Eisen. Mit 5 Abb. und 2 Tab. (Eing. 5. 9. 84)	340
A. MERKEL und L. ZÜLICHE: Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten für den C-H-Bindungsbruch im Methylradikal. Mit 3 Abb. und 3 Tab. (Eing. 24. 8. 84)	353
P. STRUVE, M. BÜLOW und M. KOČIŘIK: Möglichkeiten zur Beschreibung der intrakristallinen Diffusion in Zeolithen unter Berücksichtigung der Nichtisothermie des Sorptionsprozesses. (Eing. 5. 9. 84)	362

L. POHLMANN, A. GROSSMANN and L. KUHNERT: A Model for the Dissolution of Solids with Consecutive Chemical Reaction in the Solution. With 3 Fig. (Received 24. 8. 84)	369
J. SAUER and K.-P. SCHRÖDER: Geminal Hydroxyls on Silica Surfaces and Their Role in Water Adsorptions. With 1 Fig. and 1 Tab. (Received 24. 8. 84)	379
R. SOWADA: Zum Mizellierungsverhalten von innerständigen Natrium-p-alkylbenzensulfonaten. Mit 6 Tab. (Eing. 27. 5. 83; in rev. Fassg. 30. 1. 84)	388
S. M. SUSSKIND, G. E. SCUSERIA and R. H. CONTRERAS: σ and π -transmitted Components of ^{15}N - ^{13}C and ^{15}N - ^1H spin-spin Coupling Constants as Calculated by the PRMO SCP INDO Method. With 3 Tab. (Received 7. 1. 83)	395
H.-H. EMONS und ST. GROSS: Zum Einfluß gelöster Salze auf die Sauerstoff-Isotopenverteilung bei Eindunstungsprozessen. Mit 3 Abb. und 2 Tab. (Eing. 25. 11. 83)	405
H. BÖHLIG, W. MÜLLER-SACHS, J. FRUWERT und G. GEISELER: Schwingungsanalyse des N,N-Dimethylhydroxylamin (Punktmassenmodell). Mit 1 Abb. und 4 Tab. (Eing. 17. 11. 83)	415

Kurze Mitteilung

W. BERGER, M. KECK, D. V. SANG und B. PHILIPP: Zur Wechselwirkung verschiedener O-basischer Dipolmoleküle mit einigen OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen als Modellsbstanzen für Cellulose. Mit 1 Tab. (Eing. 5. 6. 84)	421
---	-----

<i>Buchbesprechungen</i>	425
--------------------------------	-----

Heft 3

Ausgegeben im Juni 1985

W. SCHIRMER: Laudatio	433
W. BERGER, M. KECK, DO VAN SANG und B. PHILIPP: UV-spektroskopische Untersuchung der Wechselwirkung von Cellulose und entsprechenden Modellsbstanzen mit N-methylmorpholin-N-oxid. Mit 2 Tab. (Eing. 5. 8. 84)	436
R. RADEGLIA und D. PFEIFER: Ein einfaches kinetisches Modell zur Beschreibung von CIDNP-Effekten. Mit 3 Abb. (Eing. 20. 8. 84)	441
J. SONNEFELD, W. VOGELBERGER and G. RUDAKOFF: Thermodynamic Considerations on the Stability of Colloidal Dispersions with Ionizable Surface Groups like Silica Sols. With 8 Fig. (Received 1. 11. 84)	449
B. HUNDHAMMER, T. SOLOMON and H. ALEMU: Determination of the Radii of Solvated Ions in Water Saturated Nitrobenzene-Chlorobenzene Mixtures. With 2 Fig. and 1 Tab. (Received 31. 10. 84)	461
R. SCHÖLLNER und R. SCHALLER: Untersuchungen zur Bestimmung von Kationenpositionen in Zeolithen vom Faujasittyp. IV. Positionen der Ag^+ -Kationen in $\text{AgMe}^{2+}\text{NaA}$ -Zeolithen und ihr Einfluß auf die Diffusion niederer Olefine. Mit 2 Abb. und 7 Tab. (Eing. 1. 10. 84)	465

R. SCHÖLLNER, U. MÜLLER, R. BRODDACK, J. HOFFMANN und W. FLOCK: Zur dynamischen Adsorption von Ethen, Propen und deren Gemischen an 4A-Zeolithen. Mit 7 Abb. und 3 Tab. (Eing. 1. 10. 84)	480
J. BILZ und D. FRÖLICH: Kinetik und Mechanismus des Ionenaustauschs an chelatbildenden Polymeren. I. Kinetische Untersuchungen der Kupferionensorption an WOFATIT MC 50 aus CuSO ₄ /H ₂ SO ₄ -Lösungen. Mit 8 Abb. und 1 Tab. (Eing. 29. 10. 84)	495
NGUYEN DUC HUNG, J. GARCHE, K. WIESENER und K. TESKE: Zur Untersuchung der Bleioxydation während der Reifung von Bleiakкумуляtorpaste mit Hilfe der Festelektrolytgasoulometrie. Mit 5 Abb. (Eing. 14. 5. 84)	505
A. PINKOWSKI and K.-P. THIESSEN: The Influence of an In-situ Mechanical Treatment on the Capacitance of Passivated Iron Electrodes. With 4 Fig. and 2 Tab. (Received 31. 10. 84)	513
W. VOIGT, TH. FANGHÄNEL und H.-H. EMONS: Zur Bestimmung von Fest-Flüssig-Gleichgewichten in hochkonzentrierten Salz-Wasser-Systemen bei Temperaturen bis 250 °C. Mit 5 Abb. und 1 Tab. (Eing. 29. 10. 84)	522
G. REINHARD und K. HAHN: Zur Auswertung von Impedanzmessungen an Elektroden bei relativ hohen Frequenzen. Mit 5 Abb. und 2 Tab. (Eing. 14. 5. 84)	529
M. SCHLEIFF und H. MATSCHINER: Anwendung der Nernst-Planck-Gleichung zur Modellierung des Stofftransports durch Membranen. Mit 7 Abb. (Eing. 1. 11. 84)	541
H.-H. EMONS, K. POLLMER, G. KABISCH and E. KALMAN: The Solvation of Al ³⁺ in Methanol-Water Mixtures. A Raman Spectroscopy Study. With 1 Fig. and 2 Tab. (Received 29. 10. 84) ..	553
H.-J. BITTRICH, G. HÖRNING und N. ZEWEGSUREN: Ultraschallabsorption im Bereich der kritischen Mischbarkeit von Systemen N-Methylcaprolactam-Kohlenwasserstoff. Mit 5 Abb. und 8 Tab. (Eing. 31. 10. 84)	561
J. ECKERT und F. FISCHER: Studien zur Kinetik der Aluminiumelektrode in AlCl ₃ -Schmelzen. Mit 5 Abb. (Eing. 31. 10. 84)	572
K. WIESENER, E. WINKLER und W. SCHNEIDER: Zum Mechanismus der elektrochemischen Wasserstoffreaktion an „glatten“ Wolframcarbide- und Wolframelektroden. Mit 4 Abb. und 2 Tab. (Eing. 1. 9. 84)	579
E. WINKLER, W. SCHNEIDER und K. WIESENER: Wasserstoffadsorption an „glatten“ Wolframcarbidelektroden. Mit 7 Abb. (Eing. 1. 8. 84)	589
H.-G. FRITSCHKE und H. MÜLLER: Quantenchemische Hinweise auf Änderungen des Bindungsgefüges in Metallen durch interstitiellen Wasserstoff. Mit 4 Abb. (Eing. 20. 8. 84)	595
A. REKLAT, TH. STEIGER und P. REICH: Schwingungsrelaxation der SiH-Valenzschwingung von Organohydrogensilanen in Mischungen mit Kohlenwasserstoffen. I. Mischungen mit n-Alkanen. Mit 5 Abb. und 2 Tab. (Eing. 4. 6. 84)	602
F.-D. KOPINKE, G. BACH, B. ONDRUSCHKA und G. ZIMMERMANN: Relative Reaktivitäten von C—H-Bindungen bei der thermischen Spaltung gesättigter Kohlenwasserstoffe. Mit 3 Abb. und 5 Tab. (Eing. 3. 10. 84)	610
J. RAYSS and A. DAWIDOWICZ: The Properties of N-Octadecanol Films on Thermally Modified Controlled Porous Glass Surface. With 4 Fig. and 1 Tab. (Received 24. 11. 83)	624
<i>Kurze Mitteilung</i>	
K. SCHERZER und P. CLAUS: Thermolyse von 2-Methylazo-propen. I. Bruttozerfall. Mit 2 Tab. (Eing. 20. 11. 84)	632
<i>Buchbesprechungen</i>	637

Heft 4

Ausgegeben im August 1985

- H. DIEGRUBER und P. J. PLATH: Unter welchem Druck beündet sich Kobaltphthalocyanin in den Hohlräumen eines Zeolithen? Mit 7 Abb. (Eing. 18. 1. 85) 641
- R. FEISTEL, H. KÜNSTNER and R. SÄNDIG: Analytical Calculation of the Binary Non-equilibrium Distribution Function in Binary Electrolyte Solutions. With 6 Fig. (Received 3. 1. 84) 656
- M. KOSMULSKI, M. JARONIEC and J. SZCZYPA: Pure Isotope Exchange of Fe(III) Between Solution and Surface Layer Formed on Silica Gel. With 2 Fig. and 5 Tab. (Received 23. 1. 84) 667
- H. GRAICHEN, C. WEISSMANTEL, G. OERTEL, H. SOMMER und R. VOIGTMANN: Kombierter Einsatz von Abbildung und Analyse bei der Untersuchung von Korrosionserscheinungen an edelmetallbeschichteten Kontaktwerkstoffen. Mit 7 Abb. und 2 Tab. (Eing. 21. 11. 84) 673
- G. KABISCH and M. KLOSE: Temperature Dependence of the XH Band Profiles in Hydrogen Bonded Liquids. A Comparative Raman Study of HDO, CD₃OH and N-methylformamide. With 6 Fig. and 1 Tab. (Received 14. 11. 84) 687
- J. WESTMEIER und H.-J. BITTRICH: Entwicklung einer neuen Zustandsgleichung auf der Basis der Van-der-Waals-Gleichung. Mit 5 Abb. und 1 Tab. (Eing. 24. 4. 84) 695
- J. G. PETROV: Application of Blodgett Multilayers for Studying the Role of the Three Phase Contact Line Dynamic Behaviours in Dynamic Wetting. With 4 Fig. and 4 Tab. (Received 2. 4. 84) 706
- C. HEMPT, K. LUNKENHEIMER and R. MILLER: On the Experimental Determination of the Dilational Elasticity and the Exchange of Matter of Mixed Gelatin Surfactant Adsorption Layers. With 8 Fig. (Received 9. 2. 84; in rev. version 2. 4. 84) 713
- M. ZILLER, R. MILLER and G. KRETZSCHMAR: A Model of the Adsorption Kinetics for a Flowing Liquid Layer of a Surfactant Solution. With 7 Fig. and 1 Tab. (Received 9. 2. 84) 721
- P. SCHWARTZ, J. BIELECKI and H. LINDE: Origin and Behaviour of a Dissipative Structure of the Marangoni-Instability. With 9 Fig. and 2 Tab. (Received 13. 2. 84; in rev. version 2. 4. 84) ... 731
- H. SADEK: On the Acidity Function H₀ and Solvent Composition. With 5 Fig. and 1 Tab. (Received 7. 11. 83) 740
- W. BIEGER, G. SEIFERT, H. ESCHRIG und G. GROSSMANN: Berechnung von Grundzustandseigenschaften kleiner Moleküle mit Hilfe eines LCAO-X_α-Verfahrens. Mit 6 Abb. und 4 Tab. (Eing. 20. 1. 84) 751
- M. HEUCHEL und J. WINKELMANN: Padé-Approximant zur Berechnung zweiter Virialkoeffizienten von dipolaren Hartkugel-Systemen. Mit 7 Abb. und 5 Tab. (Eing. 31. 10. 83; in rev. Fassg. 3. 2. 84) 764
- H. LANGHALS: Der Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Zusammensetzung binärer Flüssigkeitsgemische. Mit 3 Abb. und 2 Tab. (Eing. 22. 12. 83) 775
- W. TEWS, G. HERZOG und R. NEUBER: Zum Einfluß von Quecksilberniederdruckbestrahlung auf die Temperaturlöschung der Lumineszenz von Zn₂SiO₄: Mn²⁺. Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 15. 12. 83) 781
- K. C. GUPTA and S. P. PANDAY: Kinetics and Mechanism of Oxidation of Melibiose and Cellobiose by Cu(NH₃)₄²⁺ in Ammoniacal and Buffered Medium. With 1 Fig. and 4 Tab. (Received 5. 9. 83) 787
- S. YAMAGUCHI: Zur Analyse des magnetischen dielektrischen Zinkferrits mit Hilfe von Elektronenbeugung. Mit 4 Abb. (Eing. 17. 6. 83) 793

R. SEEFELDT, W. MÖLLER und M. SCHMIDT: Zur Elektronenstoßionisierung des Hexamethyldisiloxans (HMDS). Mit 11 Abb. und 2 Tab. (Eing. 5. 12. 83)	797
--	-----

Kurze Mitteilungen

G. FIGURSKI und R. PFESTORF: Zur Modellierung der Exzeßenthalpien ternärer Nichtelektrolyt-systeme. Mit 5 Tab. (Eing. 12. 10. 84)	808
R. RADEGLIA und S. D. SIMOVA: Einfache Methoden zur Bestimmung der Intensität von schwachen Hochfrequenzfeldern bei NMR-Doppelresonanzexperimenten. Mit 2 Abb. und 2 Tab. (Eing. 12. 12. 84)	813

<i>Buchbesprechungen</i>	818
--------------------------------	-----

Heft 5

Ausgegeben im Oktober 1985

W. EBELING: Laudatio	833
W. EBELING and YU. M. ROMANOVSKY: Energy Transfer and Chaotic Oscillations in Enzyme Catalysis. With 3 Fig. (Received 5. 3. 85)	836
A. PASCHKE, J. PTÁČEK und H.-J. BITTRICH: Diffusionskoeffizienten in einigen binären, flüssigen Nichtelektrolytmischungen. Mit 2 Tab. (Eing. 9. 11. 84)	844
R. RZANNY, K.-L. OEHME, G. RUDAKOFF, W. HÖLZER, W. CARIUS und O. SCHRÖTER: Zum Problem der Bestimmung möglicher Rotationsanisotropie eines planaren Moleküls in der flüssigen Phase am Beispiel des Furans. Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 5. 2. 85)	849
O. SCHÜMANN, P. HAUPTMANN und H. KEHLEN: Ultraschallabsorption in Amin + Carbonsäure-Systemen. Mit 4 Abb. und 2 Tab. (Eing. 7. 1. 85; in rev. Fassg. 13. 2. 85)	863
H.-F. ALBERT: The Equations of State. An Empirical Verification of New Theoretical Results. With 4 Tab. (Received 18. 12. 84)	871
W. TEWS und G. HERZOG: Die thermisch stimulierte Lumineszenz als Methode zur Charakterisierung von Leuchtstoffen. Mit 5 Abb. (Eing. 18. 1. 85)	881
W. TEWS, B. LANGE, G. HERZOG und G. SCHMIDT: Zum Mechanismus der Alterung von $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ bei Einwirkung von Quecksilberniederdruckstrahlung. Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 30. 10. 84)	890
R. SUKALE, P. JANIETZ, R. LANDSBERG und H. KAUKEL: Zum Mechanismus der anodischen Oxidation von n-GaAs. Mit 6 Abb. (Eing. 5. 2. 85)	897
A. PINKOWSKI: A Degeneracy Model of the Passive Layer on Iron. I. Expected Capacitance-Potential Dependence of an Assumed Partly Degenerate PIN Junction in the Passive Film on Iron. With 3 Fig. (Received 1. 2. 85)	904
H. WINKLER und H. SPINDLER: Sondierung paramagnetischer Zentren auf Adsorbens- und Katalysatoroberflächen über die NMR-Relaxation adsorbierter Moleküle. Wasserstoff-Spillover im System Pt/ γ - Al_2O_3 . Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 14. 12. 84)	911
M. KLOSE und YU. I. NABERUKHIN: Structure and Dynamics of Water. With 4 Fig. (Received 5. 3. 85)	917
W. STROHMEIER und H. HÖCKER: Kinetik der homogenen, katalytischen Hydrierung von Acetaldehyd mit Ru-Komplexen und Synthesegas. Mit 5 Abb. und 1 Tab. (Eing. 17. 2. 84)	924

W. KLONOWSKI: Probabilistic Theory of Crosslinked Systems. I. Structure of a System with two Types of Active Groups. With 2 Fig. and 2 Tab. (Received 1. 11. 83)	927
J. SCHMELZER und F. SCHWEITZER: Thermodynamik und Keimbildung. I. Isotherme Keimbildung in finiten Systemen. Mit 9 Abb. (Eing. 2. 2. 84)	943
R. PALEPU, C. FIDGEN and K. HENNESSEY: Free Volume of Sodium and Potassium Halides in Aqueous Solutions from Ultrasonic Velocity Measurements. With 2 Fig. and 7 Tab. (Received 16. 1. 84)	962
K. WEISS: Der Festkörper als quasikontinuierliches thermodynamisches System. III. Störstellen-thermodynamik. Mit 1 Abb. (Eing. 23. 3. 84)	969
J. BOSHOLM und V. ENDER: Einfluß von Beladungsgrad und Gegenionenkonzentration auf das Verteilungsverhältnis bei Ionenaustauschreaktionen. Mit 4 Abb. (Eing. 7. 12. 83; in rev. Fassg. 15. 3. 84)	982
W. TEWS, G. HERZOG und I. ROTH: UV-induzierte Alterung von $MgWO_4$ und ihre modellmäßige Interpretation. Mit 3 Abb. und 1 Tab. (Eing. 17. 10. 83)	989
J. RODAKIEWICZ-NowAK: Adsorption of Ionic Surfactants from Multicomponent Solutions. With 6 Fig. (Received 9. 2. 84)	997
E. D. SHCHUKIN, Z. N. MARKINA and N. M. ZADYMOVA: The State of Adsorption Layers of 1-1 Valent Long Chain Electrolytes at Liquid Interfaces. With 7 Fig. and 2 Tab. (Received 9. 2. 84)	1005
B. RADOEV and K. DIMITROV: Dynamics of Fluid Interfaces. Kinetics of the Initial Stages of the Marangoni-Instability. With 2 Figures. (Received 26. 3. 84; in rev. version 8. 5. 84)	1016
T. M. AMINABHAVI, G. A. KALLUR and S. S. BILAGI: Some Comments on the Cell Theory of Classical Fluids. With 2 Tab. (Received 1. 8. 83; in rev. version 26. 1. 84)	1023
<i>Kurze Mitteilungen</i>	
R. MAHNKE and J. SCHMELZER: A New General Formula for the Curvature Dependence of Surface Tension of Droplets. With 1 Fig. (Received 18. 12. 84)	1028
H. S. RANDHAWA: Comments on the paper „Die Thermodynamik der Zwischenreaktionen der Verdampfung des Wassers“. H. Schmid, Z. phys. Chemie, Leipzig 259 (1978) 1, 147-153. With 2 Tab. (Received 27. 11. 84)	1032
<i>Buchbesprechungen</i>	1034
<i>Berichtigung</i>	1040

Heft 6

Ausgegeben im November 1985

K. WEISS: Der Festkörper als quasikontinuierliches thermodynamisches System. IV. Elektromagnetisches Feld. Mit 1 Tab. (Eing. 29. 5. 84)	1041
J. SCHMELZER: Zur Kinetik des Keimwachstums in Lösungen. Mit 2 Abb. (Eing. 6. 4. 84)	1057
A. L. CAPPARELLI, S. ABADIN, J. MARAÑÓN and H. GRINBERG: A Perturbative Study of the Hydrogen Bonding in the Guanine-Cytosine Base Pair. Molecular Orbitals Correlation and Orbital Energy Shifts. With 6 Fig. (Received 1. 9. 84)	1071

M. KLOSE and YU. I. NABERUKHIN: Vibrationally and Diffusionally Spectroscopical Investigations of the Structure of Water. With 2 Fig. (Received 18. 3. 85)	1084
R. THEDE, H. PSCHIEDL und D. HABERLAND: Analyse des 1. absoluten statistischen Gesamtmoments von Reaktionschromatogrammen zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten irreversibler Reaktionen 1. Ordnung. Mit 2 Abb. und 3 Tab. (Eing. 13. 4. 84)	1089
T. HORVATH and F. BILLES: Quantitative Spectroscopic Analysis of Multicomponent Systems with Overlapping Spectra. With 5 Fig. and 11 Tab. (Received 13. 4. 84)	1106
J. CZARNECKI: Comments on the Applicability of the DLVO Theory under Dynamic Conditions. With 3 Fig. (Received 25. 2. 84; in rev. version 31. 5. 84)	1116
J. SCHMELZER: Zur Kinetik des Wachstums von Tropfen in der Gasphase. Mit 2 Abb. (Eing. 27. 4. 84)	1121
R. HARTUNG, P. LÜDERS und H.-H. MÖBIUS: Zellspannung und Selbstpolarisation von Wasserstoff-Wasserdampf-Konzentrationszellen mit dem Festelektrolyten $Zr_{0,82}Y_{0,10}Mg_{0,08}O_{1,87}$. Mit 4 Abb. (Eing. 8. 3. 84)	1135
W. TEWS, G. HERZOG und B. LANGE: Zur Alterung von $CaWO_4$ unter Einwirkung von Quecksilberniederdruckstrahlung. Mit 4 Abb. (Eing. 21. 10. 83)	1145
MANIBALA, P. K. TANDON and B. KRISHNA: Ruthenium(III) Chloride Catalysed Oxidation of Methyl Glycol, Ethyl Glycol, Diethylene Glycol and Tetraethylene Glycol by Alkaline Hexacyanoferrate(III). With 5 Fig. and 3 Tab. (Received 25. 1. 84)	1153
P. MEHTA, P. MATHUR and R. K. MEHTA: Lanthanon Chelates of Monoprotic Tridentate Schiff Base. With 1 Fig. and 2 Tab. (Received 27. 1. 84)	1163
A. E. KÖHLER und S. ZEH: Die Orientierungswirkung von Substratoberflächen auf Flüssigkristallmoleküle. II. Experimentelle Ergebnisse. Mit 2 Abb. und 2 Tab. (Eing. 1. 2. 84; in rev. Fassg. 10. 5. 84)	1169
V. SCHRÖDER, J. BRUNN, R. RADEGLIA und Z. KSANDR: 1H -NMR-Spektroskopische Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten der EDA-Komplexbildung sauerstoffhaltiger Donatoren mit $SnCl_4$. Mit 3 Abb. und 3 Tab. (Eing. 24. 1. 84)	1178
R. GADE: Mehrzentren-Matrixelemente von Coulombintegralen mit reellen Slater-Atomorbitalen. Mit 1 Abb. und 1 Tab. (Eing. 15. 11. 83; in rev. Fassg. 6. 4. 84)	1185
S. K. CHAKRABORTY, S. K. MAITY and S. C. LAHIRI: Conductometric Studies on the Dissociation Constants of Mono-chloro-acetic Acid in Methanol-water Mixtures. With 1 Fig. and 2 Tab. (Received 1. 9. 82; in rev. version 9. 2. 84)	1194
R. FRIEDEMANN und W. BRANDT: Molekulare elektrostatische Potentiale aus Punktladungsmodellen und FSGO-Wellenfunktionen. Mit 5 Abb. und 2 Tab. (Eing. 16. 4. 84)	1201
A. L. DAWIDOWICZ and J. RAYSS: The Influence of Thermal Treatment of Controlled Porous Glasses (CPG) on the Properties of N-Octadecanol Surface Films. With 4 Fig. and 1 Tab. (Received 6. 3. 84)	1210
W. TEWS, G. HERZOG und R. NEUBER: Lumineszenz-optische Veränderungen von $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ nach Einwirkung von Hg-Niederdruckstrahlung im Vakuum. Mit 3 Abb. und 3 Tab. (Eing. 9. 11. 83)	1219
J. STEIN, TH. SCHELENZ und C.-R. KRAMER: Zur Kinetik der Oxydation 3-substituierter 1-Aminoguanidine durch Cerium(IV) in perchlorsaurer Lösung. 3. Teil. Mit 2 Abb. und 4 Tab. (Eing. 14. 3. 84)	1227
H. SCHUBERTH: Zur Verwendung der EF-Gleichung für die mathematische Darstellung des Phasengleichgewichtsverhaltens feststoffhaltiger Lösungsmittelmischungen. (Eing. 10. 4. 84)	1233

. KRUK: The Identification by Electron Spin Resonance Spectroscopy of Singlet Oxygen Formed in the Photooxidation of Catecholamines. With 1 Fig. and 1 Tab. (Received 24. 4. 84)	1239
H.-G. BARTEL und G. SCHOLZ: SCF- X_{α} -SW-Berechnung des $TiCl_4$ -Moleküls. Mit 4 Abb. und 4 Tab. (Eing. 16. 5. 84)	1243
S. I. ALI, Z. MURTAZA and A. A. KHAN: Studies on the Kinetics and Mechanism of the Interaction of Hexaaquochromium(III) with Octacyanotungstate(IV) Ions. With 1 Fig. (Received 9. 2. 84)	1250
<i>Buchbesprechungen</i>	1255
<i>Anhang</i>	

Institut für Organische Chemie der Universität München

Der Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Zusammensetzung binärer Flüssigkeitsgemische

Von **H. Langhals**¹

Mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 22. Dezember 1983)

Abstract

The index of refraction as a function of the composition of binary liquid mixtures is examined by means of a two parameter equation. The best linear correlation is obtained by the Debye function corrected by density. Relations to empirical polarity scales are shown.

In vorangegangenen Arbeiten [1, 2] wurde gezeigt, daß die beiden in der Literatur bekannten [3] Gruppen von Solvens-Polaritätsskalen für langsame bzw. schnelle Prozesse gelten. Zur ersteren Gruppe gehört z. B. die Y - [4], $E_T(30)$ - [5], Z - [6] und χ_B -Skala [7], bei der sich im wesentlichen Orientierungsphänomene der Lösungsmittel auswirken, also verhältnismäßig langsame Prozesse. Zur zweiten Gruppe gehört die χ_R -Skala [7], sowie Skalen auf der Basis der Solvatochromie schwach polarer Merocyanine [3]. Diese Polaritätsskalen gelten eher für schnelle Prozesse und sprechen bevorzugt auf die Polarisierbarkeit des Mediums an. Ein Bindeglied zwischen beiden Gruppen von Polaritätsskalen ist das 4-Amino-N-methylphthalimid, dessen Solvatochromie (für verschiedene Lösungsmittel) in der Fluoreszenz mit den ersteren Skalen linear korreliert und in der Absorption mit den letzteren.

Als Polaritätsmaße für Solvenzien werden auch Funktionen der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsindex bzw. deren Kombinationen verwendet [8–10]. Die Dielektrizitätskonstante ist dabei das Maß für langsame Prozesse und der Brechungsindex für schnelle.

Wie in früheren Arbeiten beschrieben [1, 11, 12] wurde gefunden, daß die Polarität P_G eines binären Solvens-Gemisches als Funktion seiner Zusammensetzung quantitativ von der Zwei-Parameter-Gleichung (1) folgt, bei der c_p die molare Konzentration

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

der stärker polaren Komponente darstellt, und P_G^0 den P_G -Wert der schwächer polaren Komponente. E_D und c^* sind die Parameter der Gleichung. Gleichung (1), die allgemein bei Verwendung empirischer Polaritätsmaße gilt [1], bietet ihrerseits die Möglichkeit, den Brechungsindex von Solvenzien oder deren Dielektrizitätskonstante bzw. davon abgeleitete Funktionen als Polaritätsmaß zu untersuchen.

¹ DR. HEINZ LANGHALS, Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstraße 23, D-8000 München 2.

Ergebnisse und Diskussion

Verschiedene, in der Literatur häufig verwendete Funktionen des Brechungsindex [9, 10] sollen auf ihre Verwendbarkeit als Polarisierbarkeitsmaß für binäre Flüssigkeitsgemische experimentell untersucht werden. Als Test-Gemisch hierfür wird zunächst Methanol/Wasser eingesetzt, das trotz der hohen Polarität seiner Komponenten und der Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen eine kontinuierliche Änderung seiner Solvensstruktur beim Übergang vom wasserarmen zum wasserreichen Gemisch aufweist [1]. Spontane Änderungen der Solvens-Struktur bei kritischen Konzentrationen (c_k) [12, 13 14] werden nicht beobachtet [1].

Als Brechungsindices werden die gut zugänglichen [15] und präzise gemessenen n_D^{20} -Werte verwendet. Von weiterem Vorteil ist hier die große Wellenlängendifferenz zwischen der Bezugswellenlänge für den Brechungsindex und den Absorptionsstellen der gewählten Lösungsmittel, die erst im kurzwelligen UV-Bereich liegen. Es ist damit nur eine geringe Störung durch Anteile der anomalen Dispersion [16] zu erwarten. Wesentlich größer wäre die Störung bei Solvenzien, die Absorptionsbanden in der Nähe des sichtbaren Bereichs besitzen, z. B. Nitrobenzol oder 1-Methoxynaphthalin.

Abbildung 1 zeigt den Brechungsindex des binären Gemischs Methanol/Wasser als Funktion der molaren Konzentration an Wasser (c_p ; Wasser als Komponente mit dem größeren Brechungsindex). Es wird eine stark gekrümmte Kurve mit einem Maximum erhalten. Eine direkte Linearisierung mit Hilfe von Gl. (1) ist nicht möglich. Es fällt allerdings auf, daß das Maximum dieser Kurve gerade in dem Bereich liegt, wo das Gemisch Methanol/Wasser eine starke Volumenkontraktion zeigt. Da bekanntlich der Brechungsindex empfindlich auf Änderungen der Dichte anspricht, könnten Funktionen

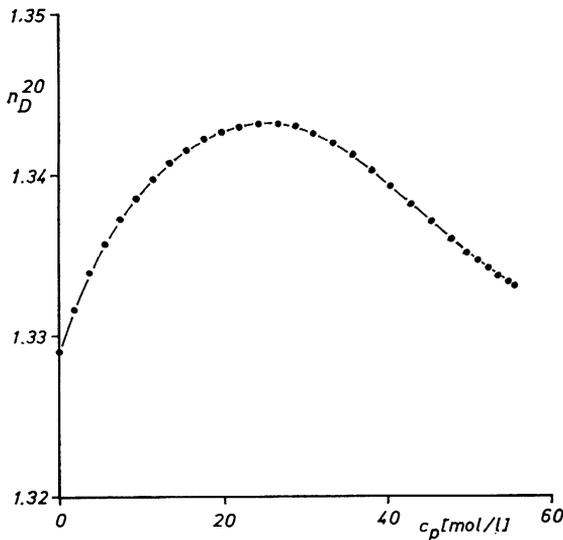


Abb. 1. Der Brechungsindex n_D^{20} als Funktion der molaren Konzentration an Wasser (c_p) beim binären Gemisch Methanol/Wasser

Tabelle 1. Anwendung von Gl. (1) auf Funktionen [9] von n_D^{20} , die mit der Dichte ρ korrigiert sind. Untersuchung des binären Gemischs Methanol/Wasser

Nr.	Funktion P_G^a	Korrelationskoeffizient ^b	N^c
1	$\frac{n_D^{20}}{\rho}$	-0,999978	71
2	$\frac{(n_D^{20})^2}{\rho}$	-0,999982	71
3	$\frac{(n_D^{20})^2 - 1}{\rho[(n_D^{20})^2 + 2]}$	-0,999992	71
4	$\frac{(n_D^{20})^2 - 1}{\rho[2(n_D^{20})^2 + 1]}$	-0,999987	71
5	$\frac{(2(n_D^{20})^2 + 1)(n_D^{20})^2 - 1}{\rho((n_D^{20})^2 + 2)^2}$	-0,999996	71
6	$\frac{1}{\rho(n_D^{20})^2}$	-0,999032	71
7	$\frac{1}{\rho n_D^{20}}$	-0,999638	71

a siehe Lit. [9], b Korrelationskoeffizient bei Anwendung von Gl. (1), c Anzahl der Meßwerte

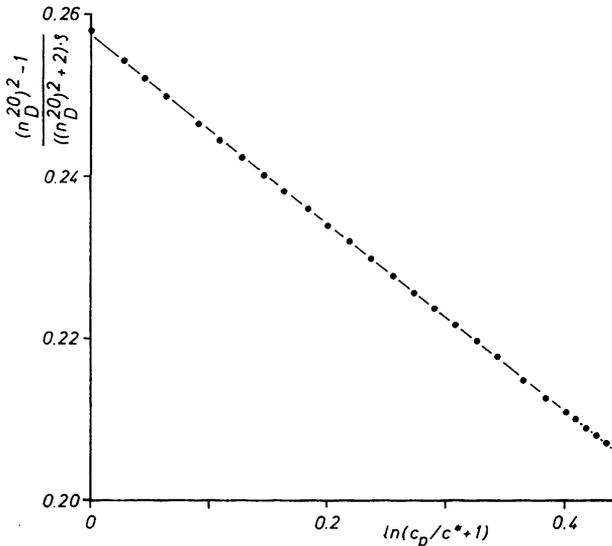


Abb. 2. Die korrigierte Debye-Funktion (Nr. 3) ist für das Gemisch Methanol/Wasser nach Gl. (1) gegen $\ln(c_p/c^* + 1)$ aufgetragen. (Aus Gründen besserer Übersichtlichkeit wurden nicht alle Punkte eingezeichnet)

des Brechungsindex, die mit der Dichte korrigiert sind, ein besseres Maß sein als eine Funktion des Brechungsindex selbst (vgl. die Definition der Molrefraktion). Mit Hilfe von Gl. (1) werden nun die in der Literatur [9] häufig verwendeten Funktionen des Brechungsindex untersucht, wobei alle Funktionen mit der Dichte korrigiert sind. Für eine Auswahl ist dies in Tab. 1 für das Gemisch Methanol/Wasser angegeben. Sehr gut wird Gl. (1) von der Debye-Funktion (Nr. 3) erfüllt: Korrelationskoeffizient von $-0,999992$ bei 71 Meßwerten. In Abb. 2 ist diese Funktion nach Gl. (1) gegen $\ln(c_p/c^* + 1)$ aufgetragen. Über den gesamten experimentell zugänglichen Bereich ist die lineare Beziehung mit hoher Präzision erfüllt.

Die wesentlich komplexere Funktion Nr. 5 ergibt nur einen geringfügig besseren Korrelationskoeffizienten. Die ebenfalls häufig angewendete Kirkwood-Funktion Nr. 4 korreliert deutlich schlechter nach Gl. (1). Weniger günstig ist auch die als Vereinfachung gebrauchte Funktion Nr. 6. Einen bereits erstaunlich guten Korrelationskoeffizienten liefert die einfache lineare Funktion n_D^{20}/ϱ (Nr. 1). Dies läßt sich durch eine Taylor-Reihenentwicklung der Debye-Funktion erklären. Entwickelt man die Debye-Funktion nach n_D^{20} und bricht die Reihe nach dem linearen Glied ab, so muß dies wegen des geringen numerischen Intervalls der Brechungsindices bereits eine gute Näherung sein.

Die Unterschiede in den linearen Korrelationen der Funktionen nach Tab. (1) sind zwar nicht sehr ausgeprägt, und auch in der Literatur [9] ist darauf hingewiesen worden, daß verschiedene Funktionen eine brauchbare Beschreibung der Polarisierbarkeit darstellen, die Bevorzugung der Debye-Funktion wird aber wie beim typischen binären Gemisch Wasser/Methanol bei allen untersuchten, hierfür geeigneten Gemischen gefunden. Es ist daher wenig wahrscheinlich, daß sie zufällig, etwa durch systematischen Meßfehler bedingt sind.

Unter Verwendung der Debye-Funktion und Berücksichtigung der Dichte-Korrektur geht damit die allgemeine Gl. (1) in die Gl. (2) über, welche die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex bei binären Flüssigkeitsgemischen beschreibt. [P_G^0 in Gl. (2)

$$\frac{(n_D^{20})^2 - 1}{\varrho[(n_D^{20})^2 + 2]} = E_D \ln(c_p/c^* + 1) + P_G^0. \quad (2)$$

ist analog zu Gl. (1) die korrigierte Debye-Funktion für $c_p = 0$.] Gleichung (2) wird im folgenden für die Untersuchung der weiteren binären Gemische verwendet.

Beim binären Gemisch Ethanol/Wasser haben die Komponenten ebenfalls erst im kurzwelligen UV-Bereich Absorptionsstellen. Es besteht aber ein wesentlicher Unterschied zum Gemisch Methanol/Wasser: Bei etwa 50 Vol.-% Wasser (c_k) ändert sich die Solvensstruktur abrupt [1, 12, 14] (Doppelgerade). Bei empirischen Polaritätsskalen gilt Gl. (1) oberhalb und unterhalb von c_k mit verschiedenen Parametern E_D und c^* .

Diese Eigenschaft des Gemischs Ethanol/Wasser spiegelt sich ebenfalls bei Anwendung von Gl. (2) wider. In Abb. 3 ist die Debye-Funktion nach Gl. (2) gegen $\ln(c_p/c^* + 1)$ für den Bereich niedriger Wasser-Konzentrationen ($c_p < c_k$) aufgetragen. Es wird bei 40 Meßwerten eine Gerade mit einem Korrelationskoeffizienten

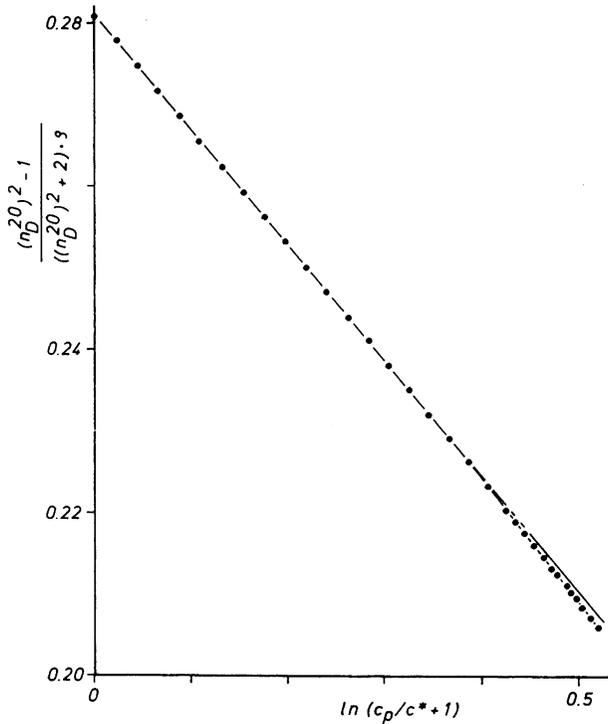


Abb. 3. Funktion Nr. 3 für das Gemisch Ethanol/Wasser gegen $\ln(c_p/c^* + 1)$ nach Gl. (2) aufgetragen. c^* für $c_p < c_k$

Tabelle 2. Anwendung von Gl. (1) auf die Debye-Funktion [9] bei binären Gemischen [Gl. (2)]

Nr.	Gemisch ^a	E_D^b	$c^{*b,c}$	N^d	r^e	$c_k^{e,f}$
1	Wasser – Methanol	-0,115	99,09	71	-0,999992	-
2	Wasser – Ethanol ^g	-0,141	81,10	40	-0,999987	43
3	Wasser – Ethanol ^h	-0,2302	> 150	31	-0,999998	43
4	Essigsäure – Wasser ^g	0,342	48,95	53	0,999969	11,5
5	Wasser – Citronensäure	0,082 ⁱ	> 150	22	0,999901	-
6	Wasser – Dextran	2,024 ⁱ	> 150	21	0,999999	-
7	Saccharose – Wasser	-0,3366 ⁱ	2,529	63	-0,999985	-
8	Glycerin – Wasser	0,0306	19,16	36	0,999989	-
9	Glucose – Wasser	-0,3571 ⁱ	4,82	51	-0,999998	-
10	D-Fructose – Wasser	-0,3406 ⁱ	4,834	56	-0,999993	-
11	Ameisensäure – Wasser ^g	-0,1294	150	21	-0,999719	9

a Die Komponente, auf die sich c_p bezieht, ist zuerst aufgeführt, b Parameter von Gl. (2), c in mol/l, d die Anzahl der Meßpunkte, e Korrelationskoeffizient bei Anwendung von Gl. (2), f kritische Konzentration [1], g $c_p < c_k$, h $c_p > c_k$, i Funktion Nr. 1 aus Tab. 1

von $-0,999987$ erhalten, die bei Konzentrationen $c_p > 40$ mol/l in eine zweite, steilere übergeht. Die Unterschiede der Steigungen sind hier allerdings nicht so ausgeprägt wie bei anderen Polaritätsskalen [1]. Bei einem Vergleich der verschiedenen Funktionen von Tab. 1 wird ein völlig analoges Ergebnis wie beim Gemisch Methanol/Wasser erhalten.

Die Gültigkeit von Gl. (2) ist nicht auf Gemische mit Alkoholen beschränkt. In Tab. 2 sind einige binäre Gemische mit Wasser als Beispiele angegeben, für die Dichte und Brechungsindex mit hoher Präzision bekannt sind. Hervorzuheben ist noch die Gültigkeit von Gl. (2) bei binären Gemischen von Flüssigkeiten und Feststoffen, wie einige Beispiele in Tab. 2 zeigen.

Aus Tab. 1 und 2 ist zu folgern, daß die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex bei binären Gemischen am besten durch die mit der Dichte korrigierten Debye-Funktion in Kombination mit Gl. (1) wiedergegeben wird. Die Dielektrizitätskonstante von binären Gemischen zeigt eine analoge Abhängigkeit von der Zusammensetzung wie der Brechungsindex. Hierüber wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Für die Unterstützung der Arbeit wird der Deutschen Forschungsgemeinschaft gedankt und Herrn Prof. Dr. C. RÜCHARDT für Anregungen.

Schrifttum

- [1] LANGHALS, H.: *Angew. Chem.* **94** (1982) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 724.
- [2] LANGHALS, H.: *Z. phys. Chemie N. F.* **127** (1981) 45.
- [3] SCHWETLICK, K.: *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*. Berlin: Akademie-Verlag 1971.
- [4] GRUNWALD, E., und S. WINSTEIN: *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 846.
- [5] DIMROTH, K., C. REICHARDT, T. SIEPMANN und F. BOHLMANN: *Liebigs Ann. Chem.* **661** (1963) 1; REICHARDT, C., und E. HARBUSCH-GÖRNERT: *Liebigs Ann. Chem.* (1983) 721.
- [6] KOSOWER, E. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3252.
- [7] BROOKER, L. G. S., A. C. CRAIG, D. W. HESELTINE, P. W. JENKINS und L. L. LINCOLN: *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2443.
- [8] KAMLET, M. J., J. L. ABBOUD und R. W. TAFT: *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6027 und dort zit. Lit.; FONG, C. F., M. J. KAMLET und R. W. TAFT: *J. Org. Chem.* **48** (1983) 832; KAMLET, M. J., J. L. M. ABBOUD und R. W. TAFT: *Progr. Phys. Org. Chem.* **13** (1981) 485.
- [9] PALM, V. A.: *Grundlagen der quantitativen Theorie organischer Reaktionen*. Berlin: Akademie-Verlag 1971; KOPPEL, I. A., und V. A. PALM in N. B. Chapman und J. Shorter, *Advances in Linear Free Energy Relationships*, 1. Aufl., London: Plenum 1973, S. 203–280.
- [10] REICHARDT, C.: *Solvent Effects in Organic Chemistry*. 1. Aufl., Weinheim: Verlag Chemie 1979.
- [11] LANGHALS, H.: *Nouv. Journ. Chim.* **5** (1981) 97.
- [12] LANGHALS, H.: *Chem. Ber.* **114** (1981) 2907.
- [13] LANGHALS, H.: *Nouv. Journ. Chim.* **5** (1981) 511.
- [14] LANGHALS, H.: *Nouv. Journ. Chim.* **6** (1982) 265.
- [15] WEAST, R. C.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 55. Aufl., Cleveland Ohio: CRC-Press 1974.
- [16] BERGMANN, L., C. SCHAEFER und F. MATOSI: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band III, 1. Aufl., Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1966.