

Zusammenfassungen zur Veröffentlichung angenommener Arbeiten

The Reversible Hydration of Carbonyl Compounds in Aqueous Solution. Part I, The Keto/Gem-diol Equilibrium

HANS-JÜRGEN BUSCHMANN, HANS-HAGEN FÜLDNER, and WILHELM KNOCH

Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, D-3400 Göttingen

(Eingegangen am 3. August 1979, endgültige Fassung am 27. September 1979)

The equilibrium constants of hydration (given in parenthesis) have been determined for the aliphatic aldehydes acetaldehyde (1.2), propionaldehyde (1.24), butyraldehyde (0.58), pentanal (0.34), and hexanal (0.41), for the halogenated acetones chloroacetone (0.091), fluoroacetone (0.167), and 1,1,1-trifluoroacetone (35), and for the 1,2-dicarbonyl compounds 2,3-butanedione (2.1) and 2,3-pentanedione (1.7). Comparing the constants shows, that the equilibrium of hydration of carbonyl compounds is determined mainly by the inductive effects of the substituents.

Measurements of the Molar Volumes of Liquid Cs – Au Alloys

A. KEMPF and R. W. SCHMUTZLER

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg, 3350 Marburg/Lahn

(Eingegangen am 3. September 1979, endgültige Fassung am 21. September 1979)

The paper reports on a method for density measurements, which has been used to measure the densities of liquid Cs – Au alloys up to 800°C. Strong deviations from ideal mixing behaviour have been observed in this system: The excess volume is negative and reaches at 650°C its maximum value of $-22.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ near to the stoichiometric composition CsAu, where the mean molar volume is $27.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$. The partial molar volumes of Cs and Au are evaluated from the concentration dependence of the mean molar volume of the mixtures, giving values as large as $-100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ for the partial molar volume of Au at low gold concentrations. The concentration dependence of the partial molar volumes is discussed in connection with the transition from metallic to ionic electrical transport in these alloys.

Mikroparakristalle, die Welt zwischen Kristallinem und Amorphem

R. ROSEMAN

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Teilinstitut für Strukturforschung, Faradayweg 4 – 6, 1000 Berlin 33, Germany

F. J. BALTA-CALLEJA

Instituto de Estructura de la Materia, Serrano 119, Madrid-6, Spanien

(Eingegangen am 28. August 1979, endgültige Fassung am 21. September 1979)

A novel lattice complex which can be mathematically defined by means of a three-dimensional convolution polynomial combined with an experimentally detected α^* -law unveils the structure of condensed matter beyond the crystals down to the gaseous state. With the help of examples from Biophysics, Polymerphysics, Colloidphysics and metallic melts it is demonstrated that one can describe – within an unifying approach –, by means of new statistical parameters, the structure of matter in the atomic and colloidal dimensions.

Experimentelle Prüfung von approximativen Chiralitätsfunktionen am Beispiel induziert cholesterischer Lösungen (III): Induktion durch chirale 2,2'-Spirobiindan-Derivate

E. H. KORTE, P. CHINGDUANG

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1

W. J. RICHTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr

(Eingegangen am 19. September 1979)

Chiral derivatives of spirobiindane induce a cholesteric molecular order in nematic liquid crystals. The resulting handedness and pitch (in relation to the concentration of chiral solute) constitute the result of a chirality observation. They are well described by an approximative chirality function.

The Electrooxidation of Glucose in Phosphate Buffer Solutions: Kinetics and Reaction Mechanism*S. ERNST, J. HEITBAUM*

Institut für Physikalische Chemie, Wegelerstraße 12, D-5300 Bonn

C. H. HAMANN

Angewandte Physikalische Chemie, Universität Oldenburg, POB 2503, D-2900 Oldenburg

(Eingegangen am 10. September 1979, endgültige Fassung am 18. Oktober 1979)

The electrochemical oxidation of glucose on Pt at pH = 7.5 within $400 \leq \phi_{\text{RHE}} \leq 800$ mV was studied by cyclic voltammetry, by taking quasistationary current-potential curves, by measuring the surface coverage of organic residues, and by analyzing the primary reaction product. The results can be summarized as follows:

1. Glucono lactone is the only reaction product being formed by the anodic process. Gluconic acid is generated by hydrolysis.
2. Tafel lines had to be normalized for the uncovered surface with the help of the adsorption measurements. The apparent transfer coefficient is $\alpha_{\text{app}} = 0.37 \pm 0.03$.
3. The electrochemical reaction orders of glucose and H^+ were determined to be $z_{\text{G}} = 0.35 \pm 0.04$ and $z_{\text{H}^+} = -0.38 \pm 0.04$, resp.

These results are interpreted by means of a reaction mechanism. The kinetic parameters measured are confirmed by a model calculation.

Pulse Radiolytic Investigation of the Radiation-Induced Cationic Primary Processes in Carbon Tetrachloride*O. BREDE, J. BÖS, and R. MEHNERT*

Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Permoserstraße 15, 705 Leipzig

(Eingegangen am 17. September 1979)

By nanosecond pulse radiolysis with optical detection the observable transients measured in pure carbon tetrachloride were identified as the radical cation $\text{CCl}_4^{+\bullet}$, an ion-pair neutralization complex $[\text{CCl}_4^{+\bullet} \cdots \text{Cl}^-]$ and an anion Cl_2^- . If aromatic scavengers Ar were added donor-acceptor complexes of the type $[\text{Cl} \leftarrow \text{Ar}]$ and aromatic radical cations $\text{Ar}^{+\bullet}$ were observed and kinetically characterized. — A step-wise charge transfer from $\text{CCl}_4^{+\bullet}$ to alkanes and further to aromatics was used to derive information on the nature of an existing primary positive charge carrier which probably has the structure of an excited radical cation $\text{CCl}_4^{+\bullet*}$. Based on these observations an overall reaction mechanism describing the radiation-induced processes of cationic origin in the carbon tetrachloride/scavenger system was formulated.

The Thermal Conductivity of Hydrogen, Deuterium and Their Mixtures Near Room Temperature within the Pressure Range 2–36 MPa*A. A. CLIFFORD*

Department of Physical Chemistry, Leeds University, Leeds, Yorks., England

J. KESTIN

Division of Engineering, Brown University, Providence, R.I., 02912, USA

W. A. WAKEHAM

Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College, London, England

(Eingegangen am 25. September 1979)

The paper reports new, absolute measurements of the thermal conductivity of hydrogen and deuterium as well as of two binary mixtures of the two components at 27.5°C. The measurements have been carried out as a function of density in a transient hot-wire instrument and extend over the pressure ranges 2–13 MPa for the mixtures and 2–36 MPa for pure hydrogen. The uncertainty in the absolute thermal conductivity data is estimated as one of $\pm 0.2\%$. The measurements have been arranged so as to yield the ratio of the thermal conductivities of the two pure gases with essentially the same uncertainty. — The Eucken factors for the two pure hydrogen isotopes at zero density have been derived and differ from each other by as much as 1.8% which is well beyond experimental uncertainty. The existing kinetic theory expressions for the Eucken factor of a polyatomic gas are not able to account for this difference. On the other hand the first density coefficients for the thermal conductivity of the two hydrogen isotopes are found to be the same within the limits of experimental error.

Thermal Conductivity of Mixtures of Hydrogen and Helium at 27.5 °C and Pressures up to 14 MPa*A. A. CLIFFORD*

Department of Physical Chemistry, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, England

R. D. FLEETER, J. KESTIN

Division of Engineering, Brown University, Providence, R.I. 02912, USA

W. A. WAKEHAM

Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College, Prince Consort Road, London SW7 2BY, England

(Eingegangen am 25. September 1979)

The paper reports new, absolute measurements of the thermal conductivity of three binary gaseous mixtures of hydrogen and helium at 27.5 °C and at pressures up to 14 MPa. The measurements were performed in a transient hot-wire instrument and have an estimated accuracy of $\pm 0.3\%$. — The experimental results for each mixture have been extrapolated so as to yield reliable values of the zero-density thermal conductivity. These data are described, within their experimental uncertainty, by the Hirschfelder-Eucken formula provided that an empirical adjustment is made to one of the parameters characteristic of the unlike molecular interaction. With the aid of the same formula the data are shown to be consistent with earlier viscosity data on the same system. The *ab initio* intermolecular potential for the H_2 – He interaction calculated by Tsapline and Kutzelnigg predicts the experimental data to within $\pm 1\%$.

Dynamics of Hydrogen and Water Adsorbed on Nickel Catalysts*R. STOCKMEYER, H. STORTNIK*

Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich, Federal Republic of Germany

I. NATKANIEC, J. MAYER

Neutron Physics Laboratory, Joint Institute for Nuclear Research, 141-980 Dubna, USSR

(Eingegangen am 25. September 1979, endgültige Fassung am 18. Oktober 1979)

Frequency distributions of chemisorbed H atoms on Ni determined by neutron spectroscopy on different types of Ni catalysts at 300 K and 80 K confirm earlier data from Raney-nickel. A lattice dynamical interpretation of the data taken at small hydrogen loading of the Ni catalysts leads for the force constant characterising the H – Ni interaction to a value $f_{\text{HN}} = 8 \cdot 10^3$ dyn/cm, and $f_{\text{HH}} = 4 \cdot 10^3$ dyn/cm for the H – H interaction on Ni(100) planes with one H bonded to 4 Ni surface atoms. At large H_2 loading of the Ni catalysts (7 bar H_2 pressure) the frequency distribution of the chemisorbed hydrogen indicates a weaker H – Ni coupling. As concluded from the elastic peaks H_2 and H_2O are dissociatively adsorbed in presence of each other. The frequency distributions measured in $[(\text{Ni} + \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2]$ and $[(\text{Ni} + \text{H}_2) + \text{H}_2\text{O}]$ systems are similar to those from hydrogen on Ni at medium surface coverage.

The Influence of Viscosity on Fluorescence-Quantum-Yields of a Polymethine-Dye Dichinoly-Cyano-Methane*R. GRIEBEL*

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, Postfach 7733, 7750 Konstanz

(Eingegangen am 1. Oktober 1979)

Among a series of heteroannular polymethines, Dichinoly-Cyano-Methane excels by its large dynamic range of fluorescence-quantum-yield in response to solvent fluidity. The excited-state-dynamics of this probe and the influences of various solvents on it are studied and compared with expectations from current models of the subject. A pronounced viscosity(temperature)-dependent D-effect on fluorescence-quantum-yield in fluid solution was found and explained by coupling of the dominant and viscosity-dependent relaxationmode to a intramolecular H/D-bridge-potential. The observations presented indicate, that Dichinoly-Cyano-Methane may serve as a diagnostic tool in future studies on fluid-dynamics.

The Optical Matching Phenomenon in Water/Oil-Microemulsions*HANS-FRIEDRICH EICKE and RUDOLF KUBIK*

Institute for Physical Chemistry, University of Basel, CH-4056 Basel

(Eingegangen am 8. Oktober 1979, endgültige Fassung am 15. Oktober 1979)

Optical matching phenomena were observed with water/AOT/isooctane (W/O) microemulsions. The phenomenon has been interpreted on the basis of Rayleigh's scattering theory in combination with a quantitative relation between the macroscopic dielectric constant of the microemulsion and the dielectric properties of its constituents. A residual scattering contribution at the $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ -ratio, where the system meets the optical matching condition, could be very satisfactorily assigned to density fluctuations of the surfactants in the water/oil-interface, hence explaining the apparent polydispersity of these microemulsions.

Structural and Catalytic Aspects of Functional Micelles. Ester Hydrolysis by Hydroxamic Acids bound to Cationic Surfactants

JOHN M. BROWN and L. LYNN, Jr.

The Dyson Perrins Laboratory, South Parks Road, Oxford OX1 3QY

(Eingegangen am 2. Oktober 1979)

Hydroxamic acids (1b) and (2b) are effective catalysts for the hydrolysis of p-nitrophenyl hexanoate (3) in mixed micelles with cetyltrimethylammonium bromide. Both surfactants show complex buffer-dependent ionisation behaviour but their catalytic reactivity is dependent only on the concentration of conjugate anion. The concentration-dependence of catalytic ester hydrolysis by (1b) and (2b) in the absence of added surfactant is different, the former being much more effective in very dilute solution. Mixed micelles of (1b) and (2b) and the surfactant histidine (6) react with (3) or with phenylalanine esters (7) by separate, non-cooperative mechanisms.

Buchbesprechungen

J. A. Baltrop and J. D. Coyle: *Principles of Photochemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto 1978. 213 Seiten, Preis: £ 4.95.

Das vorliegende Buch über die Grundlagen der Photochemie ist aus dem umfangreicheren Werk „Angeregte Zustände in der organischen Chemie“ derselben Autoren hervorgegangen. Seine Zielsetzung ist eine einfache und verständliche Behandlung der elektronisch angeregten Zustände organischer Moleküle, und zwar ihrer Erzeugung sowie ihrer strahlenden und strahlungslosen Desaktivierung.

Nach einem kurzen einleitenden Kapitel werden in Kapitel 2 die Erzeugung und zeitunabhängigen Eigenschaften der Anregungszustände besprochen, wobei auch kurz auf die Anregung durch elektrische Entladungen, ionisierende Strahlung, thermische und chemische Aktivierung hingewiesen wird. Kapitel 3 behandelt die zeitabhängigen Eigenschaften der Anregungszustände, d. h. die Kinetik der strahlenden und strahlungslosen Prozesse. Unter den im 4. Kapitel behandelten Löschprozessen werden Excimeren- und Exciplexbildung und die Löschmechanismen besprochen. Kapitel 5 beschäftigt sich mit Untersuchungen von Mechanismen photochemischer Reaktionen, wobei auf die quantitative Meßmethodik eingegangen wird. Kapitel 6 befaßt sich mit dem wichtigen Zusammenhang zwischen Orbitalsymmetrie und Photochemie an Hand einiger charakteristischer Reaktionen. Im Anhang weisen die Autoren in einem kurzen Überblick auf die Anwendungen der Gruppentheorie hin.

Das Buch erhebt nicht den Anspruch, eine ausführliche Darstellung der Theorie angeregter Elektronenzustände geben zu wollen. Es soll vielmehr in kurzer und verständlicher Weise eine erste Einführung sein, die besonders für Studierende gedacht ist. Da in den einzelnen Kapiteln jeweils die wichtigsten Monographien und Arbeiten angegeben worden sind, ist es sehr leicht, sich tiefer in das Gebiet der Photochemie und Photokinetik organischer Moleküle einzuarbeiten. Seinen Wert erhält dieses Buch aber auch durch die im Anschluß an das 6. Kapitel zusammengestellten Aufgaben, die dem Leser die Möglichkeit geben, das Erarbeitete zu kontrollieren. Für eine erste Beschäftigung mit den physikalischen Grundlagen der Photochemie kann dieses Buch besonders den Chemiestudierenden durchaus empfohlen werden.

H.-H. Perkampus

C. Bliefert: *pH-Wert Berechnungen*. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978. 255 Seiten mit 107 Abbildungen und 67 Tabellen, Preis: DM 48,—.

In dem vorliegenden Buch werden eingangs die Begriffe „Säure“ und „Base“ diskutiert, wobei besonderes Gewicht auf die Brönsted-see Theorie gelegt wird. In den weiteren Kapiteln wird der Leser

in die pH-Wert-Berechnung von Säuren und Basen eingeführt. Zur Veranschaulichung der „exakten“ Berechnungen, sowie der jeweils naheliegenden Vereinfachungen dienen pH-Diagramme. Den Abschluß des Buches bildet ein Kapitel über Pufferlösungen. Die Vertiefung des angeeigneten Wissens kann mit den angebotenen Übungsaufgaben erfolgen. Die Ergebnisse und die dazugehörigen Anleitungen sind am Ende des Buches aufgeführt. Die Lösung der numerischen Probleme mit Kleincomputern wird durch die Angabe von Flußdiagrammen erleichtert.

Der Titel des Buches lautet zwar pH-Wert-Berechnungen, doch sollte in einem derartigen Buch kurz angedeutet werden, wie und mit welcher Genauigkeit pH-Werte gemessen werden können. Insbesondere fehlen Hinweise auf die Diskrepanz zwischen den meßbaren pH-Werten und den als „exakt“ bezeichneten Rechen-ergebnissen, die unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten gewonnen wurden. So wird dem Aktivitätskoeffizienten im ganzen Buch nur eine qualitative Diskussion über eine halbe Seite (S. 13) gewidmet. Ein unerfahrener Leser könnte annehmen, daß der pH-Wert in allen Fällen unmittelbar durch die Konzentration gegeben ist. Dieser Eindruck wird durch Beispiele wie auf S. 46 verstärkt, wo auf diese Weise der pH-Wert einer starken Säure berechnet wird.

Das Buch von C. Bliefert erleichtert den Einstieg in den Problemkreis der pH-Wert-Berechnungen. Besonders hervorzuheben ist die leicht lesbare Form und die übersichtliche Gestaltung des Buches. Mit den angegebenen Einschränkungen kann es einem studentischen Leserkreis empfohlen werden.

F. L. Dickert

Y. Saito: *Inorganic Molecular Dissymmetry*. Band 4 der Schriftenreihe „Inorganic Chemistry Concepts“. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979. 167 Seiten, 107 Figuren und 28 Tabellen, Preis: gebunden, DM 78,—.

Das vorliegende Buch wendet sich in erster Linie an den Wissenschaftler, der an einer raschen Einführung in die Grundlagen der Komplexchemie interessiert ist.

In der Einleitung vermittelt der Autor einen Einblick in Grundbegriffe der Symmetrieelemente und der Isomerie der molekularen Komplexe, für die möglichen Symmetriegruppen wird hier auf die Fachliteratur verwiesen. Die Erläuterungen der im Buch verwendeten Abkürzungen für die Liganden, die am Ende des ersten Kapitels erscheinen, wären besser an die Spitze des Buches zu setzen, weil man die 40 benutzten, dem normalen Leser nicht geläufigen Abkürzungen des öfteren aufsuchen muß. Im zweiten Kapitel werden die Grundbegriffe der kinematischen Theorie der Streuung (Röntgenstrahlen, Neutronen) an Kristallgittern behandelt, dabei geht der Autor recht ausführlich auf die sogenannte „anomale Streuung“ ein, weil durch sie die Bestimmung der absoluten Konfiguration von