

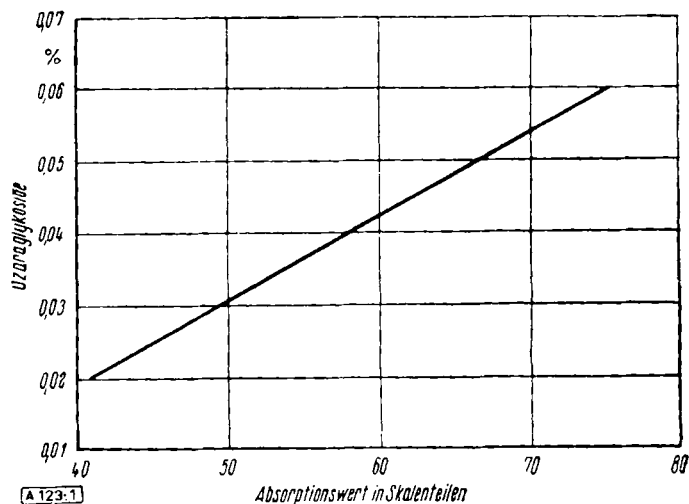
kolorimetrischen oder photometrischen Bestimmung geeignet sind. Darüber soll später berichtet werden.

Versuche

Folgendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung der wirksamen Bestandteile von Uzara hat sich am besten bewährt. Als Reagenzien werden verwendet: 1. 0,5%ige Lösung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 96%igem Äthanol, 2. 10%ige Lösung von KOH in 45%igem Äthanol. Beide Lösungen werden stets frisch angesetzt.

7,5 ml einer 0,02–0,07%igen Lösung des Uzaraglykosids in 45%igem Äthanol werden in einem Reagenzglas mit 15 ml der Chlordinitrobenzol-Lösung versetzt. In einem zweiten Reagenzglas werden 7,5 ml 45%igen Äthanol in gleicher Weise mit 15 ml der Chlordinitrobenzol-Lösung gut vermischt. Jetzt gibt man mit einem Schuß gleichzeitig in beide Gläser je 6 ml KOH-Lösung und mißt sofort im Becherglas-Kolorimeter abwechselnd beide Lösungen. Während die alkalische Chlordinitrobenzol-Lösung langsam von farblos nach gelb umschlägt, geht der Versuchsansatz über rot und blauviolett rasch in ein reines Blau über; diese blaue Farbe, welche allein maßgebend für die Messung ist, hält sich etwa 20 sec, dann schlägt sie über blaugrün in grün um.

Bei der Messung selbst wird wie folgt verfahren. Nach Anschluß des Kolorimeters an die Steckdose wird so lange gewartet, bis einigermaßen konstante Zeigereinstellung eingetreten ist. Darauf wird nach Einsetzen der Vergleichslösung der Zeiger auf Skalenteil 100 eingestellt; nach Herausnahme des Glases wird der „Leerwert“ abgelesen. Nun setzt man die Versuchslösung ein und liest den Zeigerausschlag als „Skalenwert“ ab. Diese Messungen müssen wegen der im allgemeinen unvermeidlichen Stromschwankungen in kurzen Abständen mehrmals wiederholt werden, solange die Blaufärbung des Versuchsansatzes besteht. Die Differenz zwischen „Skalenwert“ und „Leerwert“ ergibt den



„Absorptionswert“. Nach Prüfung von Lösungen der drei Uzaraglykoside verschiedener Konzentration ergab sich die Eichkurve, aus der bei unbekannten Lösungen auf Grund des gefundenen Absorptionswertes die gesuchte Konzentration abgelesen werden kann. Im Uzaron, dem nach einem besonderen Verfahren aus der Uzara-Droge gewonnenen Extrakt, ist das Verhältnis von Uzarin zu Uzaridin + Uzairen nach Gürber wie 2:3. Daraus folgt ein mittlerer Gehalt von 42% Uzaraglykoside im Uzaron⁵⁾.

Die Prüfung verschiedener Chargen von Uzaron aus den Jahren 1939 bis 1947 ergab Konstanz des Gehalts an wirksamen Uzara-Glykosiden.

Herrn H. Schaefer, dem Leiter des Uzara-Werkes, danke ich für lebenswürdige Unterstützung.

Eingeg. am 21. Juni 1948.

[A 123]

⁵⁾ Caubach, Chem. Abstr. 41, 7054 [1947].

Übermolekeln

Von Prof. Dr. K. L. WOLF und Dr. R. WOLFF, Kirchheimbolanden/Rheinpfalz

- I. Übermolekel, Molekel-Verbindung und Assoziation.
 11. a) Bildung einheitlicher Übermolekeln
 - b) Bildung von Übermolekel-Ketten (Kettenassoziation)
 - c) Bildung von Übermolekeln aus verschiedenartigen Molekeln (Molekel-Verbindungen)

- d) Weitere Verfahren zur Bestimmung des Grades der Übermolekelbildung
- III. Die Bindungskräfte
- IV. Bedingungen der Übermolekelbildung
- V. Intramolekulare Assoziation

Es war stets ein Lieblingsgedanke von Hans Meerwein, daß Additionsverbindungen von valenzmäßig in sich abgesättigten Molekeln als Zwischenprodukten im Ablauf von (Nichtionen-)Reaktionen eine vorzügliche Bedeutung zukomme. Als die beginnende Dipolforschung Ende der 20er-Jahre der Untersuchung solcher Additionsverbindungen in theoretischer und experimenteller Hinsicht neue Gesichtspunkte und exakte Hilfsmittel bot, war es nicht zuletzt das fast tägliche Gespräch mit H. Meerwein, das den einen von uns veranlaßte, sich vom Standpunkt der neuen Erkenntnisse über die Dipolnatur der organischen Molekeln aus einer genaueren Behandlung dieses Problems zuzuwenden. Nachdem in vorbereitenden Untersuchungen^{1, 2)} die nötige Basis gefunden war, wurde auf Grund von Hinweisen Meerweins über auffällige Erscheinungen bei der Bildung der Monoalkoholate und Hydrate der Aldehyde und Ketone zunächst das Verhalten von Aldehyden und Ketonen in Alkoholen untersucht. Dabei zeigte sich alsbald, daß eine scheinbar so einfache Reaktion wie die Bildung von Halbacetalen in alkoholischen Lösungen von Aldehyden auf Grund eines offenbar recht komplexen Verhaltens der Alkohole keineswegs dem primitiven bimolekularen Reaktionstypus angehöre³⁾. Diesbezügliche Beobachtungen führten zu einer langjährigen und weitläufigen Beschäftigung mit der Übermolekelbildung, zunächst zwischen gleichartigen und dann auch zwischen verschiedenartigen Molekeln. Da diese Untersuchungen jetzt in den wesentlichen Punkten als in erster Stufe abgeschlossen gelten können, mag der 70. Geburtstag Meerweins berechtigten Anlaß geben, über das Ergebnis dieser Untersuchungen von Grad, Art und Festigkeit organischer Übermolekeln und deren intramolekulares Analogon (die intramolekulare Assoziation) abschließend zu berichten.

I.

Übermolekel, Molekel-Verbindung und Assoziation

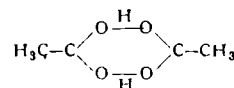
Übermolekeln sind durch Vereinigung zweier oder mehrerer hauptvalenzmäßig abgesättigter Molekeln gebildete „kinetische“ Einheiten höherer Organisation. Sind die molekularen Bausteine

¹⁾ K. L. Wolf, Z. physikal. Chem. (B) 2, 39 [1929].

²⁾ H. Meerwein u. W. Burneilt, Ber. dtsch. Chem. Ges. 61, 1840 [1928].

³⁾ K. L. Wolf u. W. Herold, Z. physik. Chem. (B) 12, 165 [1931]; W. Herold u. O. Grabowsky, ebenda (B) 28, 290 [1935]; J. Gauditz, ebenda (B) 48, 228 [1941].

solcher Übermolekeln verschiedener Art, so spricht man von ihnen auch als von Molekel-Verbindungen; sind sie gleichartig, so bezeichnet man das Zusammentreten zu Übermolekeln auch als Assoziation. Der Zusammenschluß der Molekeln im übermolekularen Verband geschieht grundsätzlich durch zwischenmolekulare Kräfte („Nebenvaleanzkräfte“); dabei mag sekundär eine Symmetrierung stattfinden, die wir beim Salmiak im Übergang von der Doppelmolekel des Typus $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ zum in sich geschlossenen Komplex $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$, bei der Essigsäure im Übergang von der Doppelmolekel des Typus $(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{COOH})_2$ zu dem in sich ausgeglichenen Komplex



zum Ausdruck kommt⁴⁾. Das Gewicht solcher Übermolekeln ist stets gleich der Summe der Gewichte der im übermolekularen Verband vereinigten Molekeln. Hinsichtlich Grad, Art und Festigkeit des Zusammenschlusses herrscht dagegen eine große Mannigfaltigkeit.

⁴⁾ Speziell in Fällen, in denen — wie bei den Carbonsäuren und Alkoholen — an der Verknüpfung zur Übermolekel Wasserstoffatome beteiligt sind, ist es Mode geworden, eine eigene Bindung, die „Wasserstoffbindung“ einzuführen. Das mag heuristisch gerechtfertigt sein; grundsätzlich handelt es sich indes auch hier um eine Wirkung der auch sonst auftretenden zwischenmolekularen Kräfte, von denen in diesen Fällen (merkliches, freiliegendes permanentes Dipolmoment) Dipolrichtkräfte den primären Zusammenschluß, Induktionskräfte die Symmetrierung besorgen. Der Umstand, daß die für die Rechnung leichter zu handhabenden Richtkräfte für eine größenordnungsmäßige Abschätzung der Bindefestigkeit ausreichen und somit Stabilitätsbetrachtungen allein zugrunde gelegt werden können, hat offenbar weithin verdeckt, daß die in den Zahlenwerten für die Bindefestigkeiten nur als Korrekturgrößen auftretenden Induktionskräfte die Symmetrieverhältnisse weitgehend bestimmen.

a) Bildung einheitlicher Übermolekeln

Eine aus der periodischen Wiederholung von f gleichartigen Molekeln des Molgewichtes M_1 hervorgegangene Übermolekel bezeichnen wir als f -zählig. Das Molgewicht M_f einer solchen Übermolekel ist dann gegeben zu

$$(1) \quad M_f = f M_1$$

Das zwischen den Einer- und den Übermolekeln stets bestehende Gleichgewicht wird durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben. Dementsprechend geben die üblichen Molgewichtsbestimmungen, sofern eine Verbindung Übermolekeln bildet, Mittelwerte \bar{M} . Den (von Temperatur, Konzentration usw.) abhängigen Quotienten

$$(2) \quad f = \frac{\bar{M}}{M_1}$$

aus solchem mittleren Molgewicht \bar{M} und dem einfachen Formelmolgewicht M_1 bezeichnen wir als mittlere Zähligkeit der Übermolekeln der betr. Verbindung in dem betrachteten Zustand. Dabei mag die Fähigkeit zur Übermolekelbildung – wie bei den Monocarbonsäuren und ihren Amiden – auf eine oder mehrere ganz bestimmte Zähligkeiten beschränkt oder – wie bei den Alkoholen, Dicarbonsäuren und Ketonen – unbeschränkt sein. Bleiben wir zunächst bei dem Fall, daß nur Übermolekeln einer einzigen Sorte gebildet werden, so ergibt sich:

Die Konzentration an f -zähligen Übermolekeln in Mol/l, also deren Molarität, sei n_f ; die Konzentration n_0 an Einermolekeln, die bei fehlender Übermolekelbildung bestände, d. h. der Quotient aus der im Liter enthaltenen Menge des assoziierenden Stoffes (in g) und dem Molgewicht M_1 ist dann gegeben zu

$$(3) \quad n_0 = n_1 + f n_f$$

Das Gleichgewicht



zwischen Einermolekeln und f -zähligen Übermolekeln A_f werde entsprechend der Beziehung

$$(5) \quad \frac{n_1^f}{n_f} = K_{1f}$$

bestimmt durch das Massenwirkungsgesetz. Aus (2), (3) und (5) folgt dann

$$(6) \quad K_{1f} = n_0^{f-1} \cdot \left[\frac{f-f}{f(f-1)} \right]^{f-1} \cdot \frac{f-f}{f-1}$$

und daraus für den speziellen Fall, daß neben Einermolekeln der Zähligkeit $f=1$ nur Doppelmolekeln der Zähligkeit $f=2$ vorliegen

$$(6a) \quad K_{12} = n_0 \cdot \frac{(2-f)^2}{f(f-1)} \quad \text{5,6,7)}$$

Für den aus dem Verhältnis n_1/n_0 der Molzahl assoziierter zur Gesamt-molzahl n_0 eingewogener Einermolekeln, d. h. für den durch die Beziehung

$$(7) \quad \alpha = \frac{n_0 - n_1}{n_0}$$

bestimmten Assoziationsgrad α erhält man entsprechend

$$(8) \quad \alpha = \frac{f(f-1)}{f(f-1)} = \frac{f(\bar{M}-M)}{(f-1)\bar{M}}$$

und daraus für den Fall ausschließlicher Doppelmolekelbildung

$$(8a) \quad \alpha = \frac{2(f-1)}{f} = \frac{2(\bar{M}-M)}{\bar{M}}$$

bzw. ausschließlicher Vierermolekelbildung

$$(8b) \quad \alpha = \frac{4(f-1)}{3f} = \frac{4(\bar{M}-M)}{3\bar{M}}$$

Durch Kombination von (6) und (8) folgt ferner

$$(9) \quad K_{1f} = n_0^{f-1} \cdot (1-\alpha)^f \cdot \frac{f}{\alpha}$$

bzw. für den Fall ausschließlicher Doppelmolekelbildung

$$(9a) \quad K_{12} = n_0 \cdot \frac{2(1-\alpha)^2}{\alpha}$$

Schließlich ist die Änderung df/dn_0 der mittleren Zähligkeit mit der Konzentration n_0 , wie eine einfache Rechnung zeigt⁸⁾, gegeben zu

$$(10) \quad \frac{df}{dn_0} = \frac{n_1^{-2} \cdot (f-1)^2}{K_{1f}(1+F(n_1))}$$

mit

$$F(n_1) = n_1^{-1} \cdot \frac{f^2+2}{K_{1f}} + n_1^{-2} \cdot \frac{2(f-1)}{K_{1f}^2} + n_1^{-3} \cdot \frac{f(f-1)}{K_{1f}^3}$$

bzw. für $f=2$ zu

$$(10a) \quad \frac{df}{dn_0} = \frac{1}{K_{12}(1+F(n_1))}$$

⁵⁾ H. Dunken, Z. physikal. Chem. (B) 45, 205 [1940].

⁶⁾ K. L. Wolf, H. Dunken u. K. Merkel, ebenda (B) 46, 292 [1940].

⁷⁾ K. L. Wolf u. G. Metzger, Liebigs Ann. Chem. 1949 (im Erscheinen); G. Metzger, Dissert. Halle 1944.

⁸⁾ Ableitung der Gleichungen im einzelnen s. in der demnächst erscheinenden Dissert. von R. Wolff.

Für kleine Konzentrationen, d. h. für den Fall, daß n_0 und damit auch n_1 gegen Null geht, folgt daraus, daß für n_1 gegen Null auch $F(n_1)$ gegen Null geht, schließlich die Beziehung

$$(11) \quad \lim_{\substack{n_0 \rightarrow 0 \\ n_1 \rightarrow 0}} \frac{df}{dn_0} = \lim_{\substack{n_0 \rightarrow 0 \\ n_1 \rightarrow 0}} \frac{n f^{-2} (f-1)^2}{K_{1f}(1+F(n_1))} = 0$$

bzw.

$$(11a) \quad \lim_{\substack{n_0 \rightarrow 0 \\ n_1 \rightarrow 0}} \frac{df}{dn_0} = \lim_{\substack{n_0 \rightarrow 0 \\ n_1 \rightarrow 0}} \frac{1}{K_{12}(1+F(n_1))} = \frac{1}{K_{12}} = \text{const.}$$

aus der hervorgeht, daß die (n_0, f) -Kurven im Falle der Doppelmolekelbildung mit endlicher Steigung, im Falle höherzähliger Übermolekelbildung ($f > 2$) dagegen parallel zur Abszisse (bei $f=1$) in die Ordinate einmündet.

Die Prüfung der Beziehungen (5) bis (11) erfolgt über Gl. (2) am unmittelbarsten an Hand von genauen⁹⁾ Messungen der Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Molgewichtes.

Genau Molgewichtsbestimmungen⁷⁾ an einbasischen Säuren ergaben, daß diese ebenso wie das gleichfalls untersuchte Benzamid (s. Tabelle 1) ausschließlich Doppelmolekeln bilden (Bild 1-3), wobei die Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes



innerhalb der Meßfehler¹⁰⁾ durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben wird (Bild 1). Entsprechend der Forderung von Gl. (11a) münden die (n_0, f) -Kurven (s. Bild 1-3) mit endlicher Neigung in die Ordinate. Die Konstanten K_{12} der Fettsäuren erweisen sich dabei als unabhängig von der Länge der Kohlenwasserstoffketten. Einheitliche Übermolekelbildung der Zähligkeit $f=4$ ¹¹⁾ wird bei *t*-Butanol in Cyclohexan beobachtet; entsprechend der fehlenden Doppelmolekelbildung münden die (n_0, f) -Kurven hier horizontal in die Ordinate¹²⁾.

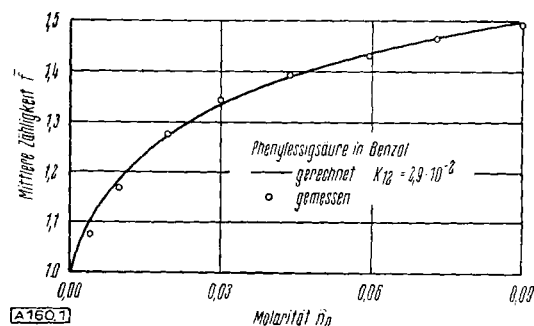


Bild 1
Übermolekelbildung von Phenylacetic acid in Benzol bei 80°

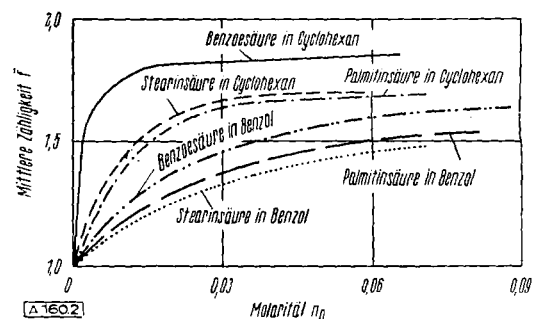


Bild 2
Übermolekelbildung von Säuren bei 80°

⁹⁾ Die Anforderungen an die Genauigkeit der Messungen sind vor allem im Hinblick auf die Empfindlichkeit der Massenwirkungskonstanten K_{1f} gegen Meßfehler zu beurteilen. Fehlerdiskussion in G. Metzgers Dissert. Halle 1944.

¹⁰⁾ Bei kleinen Konzentrationen sind die Messungen infolge hier nicht zu vermeidender systematischer Meßfehler etwas zu klein; das kommt auch in Bild 1 zum Ausdruck.

¹¹⁾ Ob, wie der Verlauf der Kurve in Bild 4 vermuten lassen könnte, daneben auch noch Übermolekeln höherer Zähligkeit in geringer Menge vorliegen, kann bisher noch nicht entschieden werden. Sterische Überlegungen lassen diese Möglichkeit als überaus unwahrscheinlich erscheinen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß bei den höheren Konzentrationen sich Abweichungen von dem hier der Auswertung der Messungen zugrundegelegten Raoult'schen Gesetz bemerkbar machen. Bei den Messungen an den Carbonsäuren wurde dieses bei der Auswertung der Messungen umgangen (s. K. L. Wolf u. G. Metzger⁷⁾).

¹²⁾ Ob *tert*-Butanol in Benzol ebenfalls keine Doppelmolekeln bildet, kann erst entschieden werden, wenn genauere Molekulargewichtsbestimmungen bei kleinen Konzentrationen vorliegen. In CCl_4 als Lösungsmittel bildet *tert*-Butanol nach spektroskopischen Untersuchungen von Mecke u. Hoffmann (Z. physik. Chem. (B) 53, 179 [1943]) bei 20° in schwachem Maße auch Doppelmolekeln.

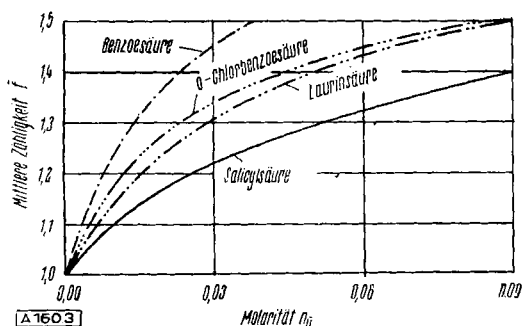


Bild 3. Übermolekelbildung von Säuren in Benzol bei 80°

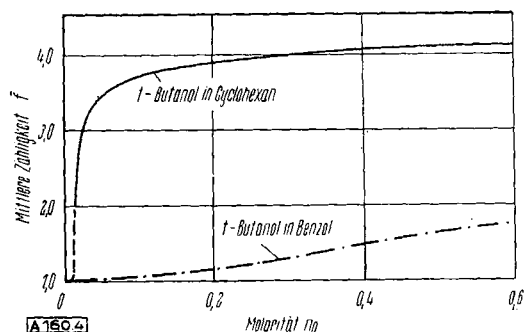


Bild 4. Übermolekelbildung von t-Butanol bei 5°

Substanz	f	K _{1f}					
		Cyclohexan			Benzol		
		60°	30°	80°	60°	30°	80°
Essigsäure	2				2,6 · 10 ⁻³		
Propionsäure	2				2,5 · 10 ⁻³		
Buttersäure	2				2,3 · 10 ⁻³		
Laurinsäure	2				2,6 · 10 ⁻³	2,7 · 10 ⁻²	
Palmitinsäure	2		4,1 · 10 ⁻³		2,0 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻²	
Stearinsäure	2		3,5 · 10 ⁻³		2,2 · 10 ⁻³	2,2 · 10 ⁻²	
Benzoesäure	2	0,85 · 10 ⁻⁶	4,5 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻⁴			0,97 · 10 ⁻²
Phenyllessigsäure	2						2,9 · 10 ⁻²
Mandelsäure	2						2,8 · 10 ⁻²
o-Chlorbenzoesäure	2						2,8 · 10 ⁻²
Salicylsäure	2						5,6 · 10 ⁻²
t-Butanol	4	1 · 10 ⁻⁸			50 ⁶⁾	940 ⁶⁾	
Benzamid	2						0,15

Tabelle 1

Gleichgewichtskonstanten für Fälle einheitlicher Übermolekelbildung

Die gegenüber Cyclohexan als Lösungsmittel stark entasso-
zierende Wirkung des Benzols tritt sowohl bei den Säuren wie
bei dem Alkohol deutlich hervor¹³⁾, wie neben den Bildern 2 und 4
auch die in Tabelle 1 angegebenen Gleichgewichtskonstanten
K₁₂ bzw. K₁₄ erkennen lassen.

b) Bildung von Übermolekel-Ketten (Ketten-Assoziation)

Die Fähigkeit zur Übermolekelbildung erwies sich bei den
einbasischen Carbonsäuren und Benzamid als auf die Zweizählig-
keit, bei dem tertiären Alkohol als auf die Vierzähligkeit be-
schränkt. Werden gleichzeitig Übermolekeln verschiedener Zäh-
ligkeit gebildet, die miteinander im Gleichgewicht stehen, so er-
gibt sich:

Es sei n_f die Konzentration an f-zähligen Übermolekeln (in Mol/l) und

$$(13) \quad n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_f$$

die tatsächlich bestehende, durch die Zahl selbständiger Teilchen (also
Molekeln und Übermolekeln) bestimmte Konzentration „kinetischer Ein-
heiten“ molekularer Größe in Mol solcher Teilchen beliebiger Zähligkeit im
Liter. Die dem Gleichgewicht



¹³⁾ Über die Abhängigkeit der Übermolekelbildung vom Lösungsmittel s.
K. L. Wolf u. E. Steurer, Z. physik. Chem. (B) 39, 101 [1938] u. K. L.
Wolf, H. Frahm u. H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 36, 237 [1937]. Die
„entasso-
zierende“ Kraft dipolfreier Lösungsmittel nimmt mit wachsen-
der Polarisierbarkeit bzw. Anisotropie der Polarisierbarkeit zu.

zwischen Einermolekeln A₁ und (f-1)-zähligen Übermolekeln A_{f-1} einerseits
und f-zähligen Übermolekeln A_f andererseits entsprechende Gleichgewichts-
konstante K_{(f-1)f} ist dann gegeben zu

$$(15) \quad K_{(f-1)f} = \frac{n_1 \cdot n_{f-1}}{n_f}$$

Für die Konstante K_{1f} des Gleichgewichtes zwischen Einermolekeln
einerseits und f-zähligen Übermolekeln andererseits folgt entsprechend die
Beziehung

$$(16) \quad K_{1f} = \frac{n_1^f}{n_f} = K_{12} \cdot K_{23} \cdot K_{34} \cdot \dots \cdot K_{(f-1)f}$$

Der Messung zugänglich sind auch hier vorzüglich die mittleren Mole-
kulargewichte

$$(17) \quad M = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

bzw. im zunächst zur Rede stehenden Falle der Übermolekelbildung aus
lauter gleichartigen Einermolekeln (M_f = fM₁)

$$(17a) \quad \bar{M} = \frac{n_1 M_1 + 2 n_2 M_1 + 3 n_3 M_1 + \dots + f n_f M_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_f}$$

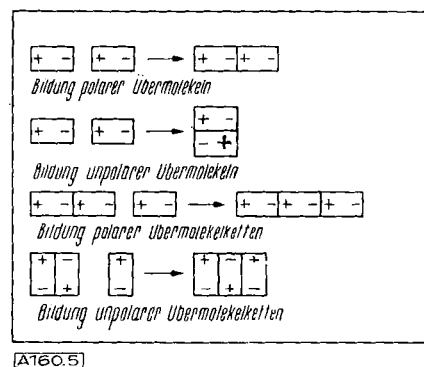
Durch Kombination von (17a) mit (2) folgt

$$(18) \quad f = \frac{\bar{M}}{M_1} = \frac{n_1 + 2 n_2 + 3 n_3 + \dots + f n_f}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_f} = \frac{n_0}{n}$$

und daraus über Gleichung (16) die für die Berechnung der Gleichgewichts-
konstanten aus Molekulargewichtsbestimmungen nach einem früher⁵⁾ be-
schriebenen Verfahren zu verwendende Beziehung

$$(19) \quad f = \frac{n_1 + \frac{2 n_1^2}{K_{12}} + \frac{3 n_1^3}{K_{13}} + \dots + \frac{f n_1^f}{K_{1f}}}{n_1 + \frac{n_1^2}{K_{12}} + \frac{n_1^3}{K_{13}} + \dots + \frac{n_1^f}{K_{1f}}} = \frac{n_0}{n} \quad (19)$$

Geschieht nun die Bildung der f-zähligen Übermolekeln (s. Bild 5) durch



A160.5

Bild 5

Beispiele für Übermolekel-Bildungen und Übermolekel-Isomerien

regelmäßige Anlagerung von Einermolekeln an (f-1)-zählige Über-
molekeln, so liegt hier offenbar ein zwischen Dipolen sich abspielendes Ana-
logon zu dem „wiederholbaren Schritt“¹⁴⁾ bei der Anlagerung von Ionen
an Ionenketten vor. Dementsprechend ist damit zu rechnen, daß — we-
nigstens immer dann, wenn Dipolketten sich regelmäßig ausbilden — die
Reaktion



(abgesehen von Abweichungen bei den Anfangsgliedern¹⁶⁾) sich (annähernd)
unabhängig von der bereits erreichten Kettenlänge unter jeweils gleichen
Bedingungen vollzieht. Mit anderen Worten, daß

$$(21) \quad K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = K_{(f-1)f}$$

sein wird. Für diesen, wie sich weiter unten zeigen wird, vielfach bestätig-
ten¹⁷⁾ Fall tritt anstelle von (15) die einfachere Beziehung¹⁸⁾

$$(22) \quad K_{(f-1)f} = \frac{n_0}{f(f-1)}$$

aus der u. a. für kleine Konzentrationen, bei denen f nur wenig von 1 ver-
schieden ist, der entsprechend der für diesen Fall aus (15) folgenden Be-
ziehung

$$(22a) \quad K_{(f-1)f} = \frac{n_0}{f-1}$$

oft beobachtete lineare Anstieg von f-1 mit n₀ folgt. Bezeichnet man den

Bruchteile $\frac{n_1}{n_0}$ an Einermolekeln bezogen auf die Einwagekonzentration n₀
mit α₁, also

$$(23) \quad \alpha_1 = \frac{n_1}{n_0} = 1 - \alpha$$

¹⁴⁾ Aus den Gl. (19) und (16) folgt für f=2 die Gleichung (6a).

¹⁵⁾ W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928.

¹⁶⁾ K. Merkel, Dissert. Halle 1940 und Nova Acta Leopoldina, N. F. 9,
Nr. 61. K. L. Wolf, H. Dunken u. K. Merkel⁶⁾. Entsprechend für Gase
G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) 10, 205 [1930].

¹⁷⁾ H. Kemper u. R. Mecke, Z. physik. Chem. (B) 46, 229 [1940]; K. L.
Wolf, H. Dunken u. K. Merkel⁶⁾, G. Briegleb l. c.

¹⁸⁾ Ableitung s. ⁶⁾.

und den Bruchteil $\frac{fn_f}{n_0}$ der zu f-zähligen Übermolekeln assoziierten Einermolekeln mit α_f , also

$$(23a) \quad \alpha_f = \frac{fn_f}{n_0}$$

so folgen zusammen mit (22) die Beziehungen

$$(24) \quad K_{12} = K_{23} = K_{(f-1)f} = \frac{\alpha_1 n_0}{1 - \sqrt{\alpha_1}}$$

$$(25) \quad \alpha_f = \frac{1}{\sqrt{\alpha_1}}$$

$$(26) \quad \alpha_1 = \frac{K_{12}}{2n_0^2} \cdot (K_{12} + 2n_0 + \sqrt{K_{12}(K_{12} + 4n_0)})$$

und über die Gleichungen (16), (23a) und (24) die Beziehung

$$(23b) \quad \alpha_f = f \cdot \alpha_1 (1 - \sqrt{\alpha_1})^{f-1}$$

welche unter anderem der Berechnung der Verteilung von gelösten Molekeln auf die verschiedenen Übermolekel-Sorten (s. Tabelle 3 und Bild 8a-c) dienen. Durch Differentiation von (19) nach n_0 erhält man mit Hilfe der der Gl. (3) entsprechenden Gl.

$$(3a) \quad n_0 = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots + fn_f$$

und der Gl. (16) bzw. der aus dieser folgenden Beziehung

$$(27) \quad n_0 = n_1 + \frac{2n_1^2}{K_{12}} + \frac{3n_1^3}{K_{13}} + \dots + \frac{fn_1^f}{K_{1f}}$$

für den Grenzwert des Differentialquotienten df/dn_0 bei $n_0 = 0$ unter Berücksichtigung von (13) die Gleichung

$$(28) \quad \lim_{n_0 \rightarrow 0} \frac{df}{dn_0} = \frac{1}{K_{12}}$$

Nun hat die Konstante K_{12} bei merklicher Doppelmolekel-Bildung stets einen endlichen Wert; bei verschwindender Doppelmolekel-Bildung wird sie dagegen gleich unendlich. Die Gl. (28) besagt also — und damit bestätigt und ergänzt sie die obige Gl. (11) — daß stets, auch dann, wenn neben den Doppelmolekeln auch noch höhere Übermolekeln existieren, die (n_0, f) -Kurve beim Fehlen der Doppelmolekel-Bildung horizontal, sonst mit endlicher Neigung in die Ordinate einmündet.

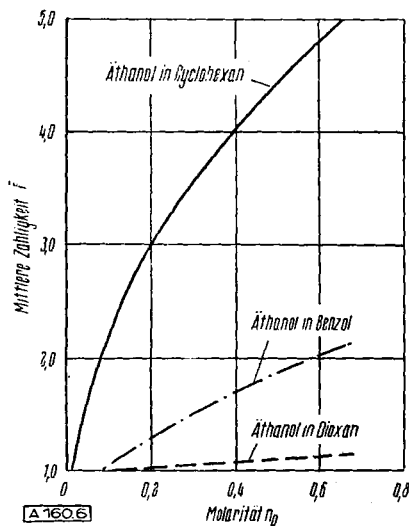


Bild 6

Konzentrationsabhängigkeit des Molgewichts von Äthanol bei 5–10°

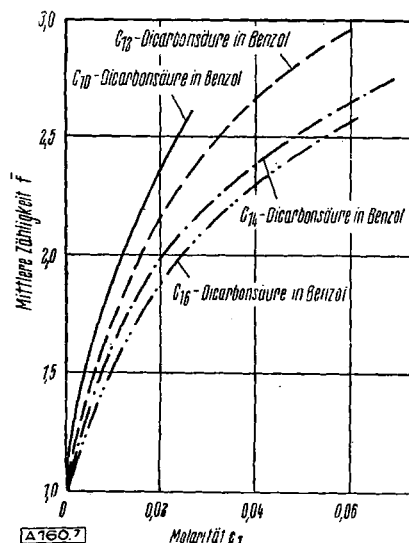


Bild 7

Übermolekelbildung von zweibasischen Säuren bei 80°

Als Verbindungen, bei denen eine Vielheit von Übermolekelsorten gleichzeitig bestehen, erwiesen sich die Alkohole¹⁷⁾, die Ketone¹⁹⁾ und die Dicarbonsäuren⁷⁾ (siehe Bild 6 und 7). Molgewichtsbestimmungen von soweit hinreichender Genauigkeit, daß die oben abgeleiteten Beziehungen im einzelnen geprüft werden können, wurden an den Dicarbonsäuren ausgeführt. An ihnen wurde das Massenwirkungsgesetz in der erwarteten Form der Gleichung (21) für die Octamethylen-dicarbonsäure (C_{10}) vollauf bestätigt. Bei den höheren Dicarbonsäuren (bis C_{16}) wird die Konstantengleichheit (21) durch eine intramolekulare Assoziation (s. unten) in dem für diese Säuren zu erwartenden Maße schwach überdeckt. Die diesbezüglichen Konstanten $K_{(f-1)f}$ sind in Tabelle 2 angegeben; Tabelle 3a und 3b und

Substanz	K_{12}			$K_{(f-1)f}$
	$CCl_4 20^\circ$	Benzol 80°	Cyclohexan 80°	Benzol 80°
Octamethylen-dicarbonsäure		0,0060		0,006
Dekamethylen-dicarbonsäure		0,0083		0,0083–0,0096
Dodekamethylen-dicarbonsäure		0,0092		0,0092–0,0127
Tetradekamethylen-dicarbonsäure		0,011		0,011–0,014
β -Methyl-adipinsäure				0,004–0,006
Methanol	∞			
t-Butanol	1,5			
Triphenylcarbinol		4,5		
Phenol	0,98			
β -Naphthol		3,0		
p-Nitrophenol		0,88		
Octadekanol		∞		
Dekamethylenglykol		0,8		
β -Naphthylamin		4,7		
Benzophenon		2,2		

Tabelle 2

Gleichgewichtskonstanten für Fälle von Übermolekel-Kettenbildung

Bild 8a b und c (vgl. S. 195), welche eine Aufteilung der Molekeln von in indifferenten Lösungsmitteln gelösten Alkoholen auf die verschiedenen Übermolekelsorten wiedergeben, machen anschaulich wie komplex die Zusammensetzung einer „einfachen“ Lösung von Verbindungen dieser Art ist. Daß unter diesen Umständen Reaktionen der Alkohole und Dicarbonsäuren in Lösungen nicht ohne weiteres nach dem einfachen Schema einer bi- oder trimolekularen Reaktion verlaufen⁸⁾, ist danach evident. Trotzdem ließen sich gerade am Beispiel der Übermolekelbildung der Dicarbonsäuren einige einfache reaktionskinetische Gesetzmäßigkeiten aufdecken⁷⁾.

c) Bildung von Übermolekeln aus verschiedenartigen Molekeln (Molekel-Verbindungen)

Für die Bildung von Doppelmolekeln aus verschiedenartigen Molekeln ergibt sich entsprechend folgendes Bild. Es sei:

M_A = Molekulargewicht des Stoffes A
 M_B = Molekulargewicht des Stoffes B
 n_1A = Anzahl Mole an Einermolekeln des Stoffes A im Liter
 n_1B = Anzahl Mole an Einermolekeln des Stoffes B im Liter
 n_2A = Anzahl Mole an Doppelmolekeln des Stoffes A im Liter
 n_2B = Anzahl Mole Doppelmolekeln des Stoffes B im Liter
 n_{AB} = Anzahl Mole Molekelverbindung im Liter.

Ferner sollen bedeuten:

$$(29a) \quad n_{0A} = n_{1A} + 2n_{2A} + n_{AB}$$

die Ausgangskonzentration von Stoff A in Molen Einermolekeln im Liter;

$$(29b) \quad n_{0B} = n_{1B} + 2n_{2B} + n_{AB}$$

die Ausgangskonzentration von Stoff B in Molen Einermolekeln im Liter;

$$(30a) \quad n_A = n_{1A} + n_{2A}$$

die tatsächlich bestehende, durch die Zahl selbständiger „kinetischer Einheiten“ molekularer Größe bestimmte Konzentration an Verbindung A in Mol solcher Teilchen beliebiger Zähligkeit im Liter.

$$(30b) \quad n_B = n_{1B} + n_{2B}$$

¹⁹⁾ H. Dunken, F. Judenberg u. K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) 49, 43 [1941].

$\frac{n_0}{f}$	0.0004	0.0011	0.0023	0.0053	0.0093	0.0150	0.0234	0.0368	0.0603	0.1106	0.1634	0.2735	0.3586	0.5034	0.8000		
1	98.0	95.0	90.0	80.0	70.0	60.0	50.0	40.0	30.0	20.0	15.0	10.0	8.0	6.0	4.00	2.0	
2	1.96	4.48	9.25	16.88	22.86	27.04	29.28	29.40	27.14	22.12	18.38	13.68	11.47	9.06	6.40	3.43	1.
3	0.03	0.18	0.71	2.67	5.60	9.14	12.86	16.21	18.41	18.33	16.89	14.03	12.34	10.26	7.68	4.42	2.43
4			0.04	0.37	1.22	2.74	5.02	7.94	11.10	13.51	13.80	12.79	11.80	10.33	8.19	5.06	2.92
5				0.05	0.25	0.77	1.84	3.65	6.28	9.34	10.57	10.93	10.58	9.75	8.19	5.43	3.28
6				0.01	0.05	0.21	0.65	1.61	3.41	6.19	7.77	8.97	9.11	8.84	7.86	5.60	3.54
7					0.01	0.03	0.22	0.69	1.80	4.00	5.55	7.16	7.62	7.79	7.34	5.61	3.72
8						0.01	0.07	0.29	0.93	2.52	3.89	5.59	6.24	6.72	6.71	5.50	3.83
9							0.02	0.12	0.47	1.57	2.68	4.30	5.04	5.71	6.04	5.32	3.87
10							0.01	0.05	0.24	0.96	1.83	3.27	4.01	4.80	5.37	5.07	3.87
11								0.02	0.12	0.59	1.23	2.46	3.17	3.98	4.72	4.79	3.84
12								0.01	0.06	0.35	0.82	1.83	2.48	3.28	4.12	4.48	3.77
13									0.03	0.21	0.55	1.36	1.92	2.68	3.57	4.17	3.67
14									0.01	0.13	0.36	1.00	1.49	2.18	3.08	3.86	3.56
15										0.07	0.24	0.73	1.14	1.76	2.64	3.55	3.43
16										0.04	0.15	0.53	0.87	1.42	2.25	3.25	3.29
17										0.03	0.10	0.39	0.67	1.14	1.91	2.96	3.15
18										0.02	0.07	0.28	0.51	0.91	1.62	2.69	3.00
19										0.01	0.04	0.20	0.38	0.73	1.57	2.44	2.85
20											0.03	0.15	0.29	0.58	1.15	2.21	2.70
21											0.02	0.11	0.22	0.46	0.97	1.99	2.55
22											0.01	0.08	0.16	0.36	0.81	1.79	2.41
23											0.01	0.05	0.12	0.29	0.67	1.61	2.36
24												0.04	0.09	0.23	0.57	1.41	2.13
25												0.03	0.07	0.17	0.47	1.29	1.99
26												0.02	0.05	0.14	0.39	1.15	1.87
27												0.01	0.04	0.11	0.33	1.02	1.74
28												0.01	0.03	0.08	0.27	0.91	1.63
29												0.01	0.02	0.07	0.23	0.81	1.52
30													0.02	0.05	0.19	0.72	1.41
>30													0.03	0.16	0.82	5.34	16.42

Tabelle 3a. Prozentzahlen der zu f-zähligen Übermolekeln assoziierten Alkohol-Einermolekeln in Alkohol-Cyclohexan-Mischungen bei 6°

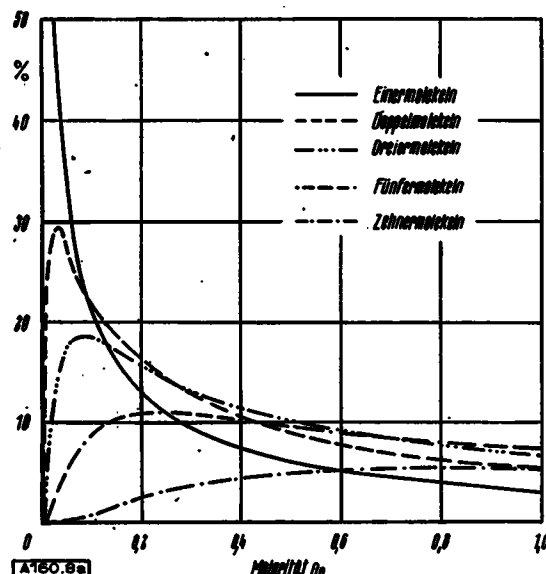


Bild 8a. Prozentuale Verteilung der zu f-zähligen Übermolekeln assoziierten Äthanol-Einermolekeln in Cyclohexan bei 6°

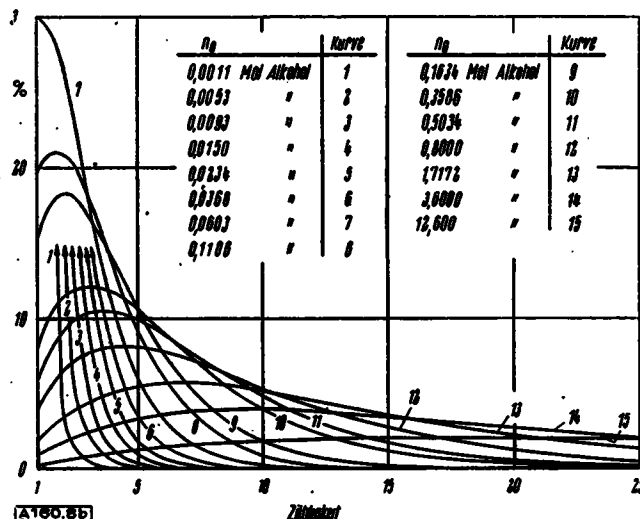


Bild 8b. Prozentzahl der zu f-zähligen Übermolekeln assoziierten Alkohol-Einermolekeln in Alkohol-Cyclohexan-Mischungen bei 6° in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration n_0

$\frac{n_0}{f}$	0.0375	0.075	0.15	0.3	0.75	1.5	3	6
1	86.1	75.8	62.5	47.0	27.8	17.1	10.1	5.4
2	12.2	19.7	26.3	29.6	26.2	19.9	13.8	8.3
3	1.3	3.84	8.28	14.0	18.5	17.5	14.1	9.54
4	0.12	0.66	2.32	5.9	11.7	13.7	12.8	9.78
5	0.01	0.10	0.61	2.3	6.9	10.0	10.9	9.4
6		0.02	0.15	0.88	3.9	7.1	8.9	8.65
7			0.04	0.32	2.1	4.8	7.1	7.73
8				0.11	1.1	3.2	5.6	6.78
9				0.04	0.6	2.1	4.28	5.85
10					0.3	1.4	3.24	4.98
>10					0.9	3.2	4.3	23.6

Tabelle 3b

Verteilung des in CCl_4 gelösten Phenols auf Übermolekeln verschiedener Zähligkeit bei verschiedenen Konzentrationen n_0 des Phenols (bei Zimmertemperatur; nach Kempfer und Mecke^{18a)})

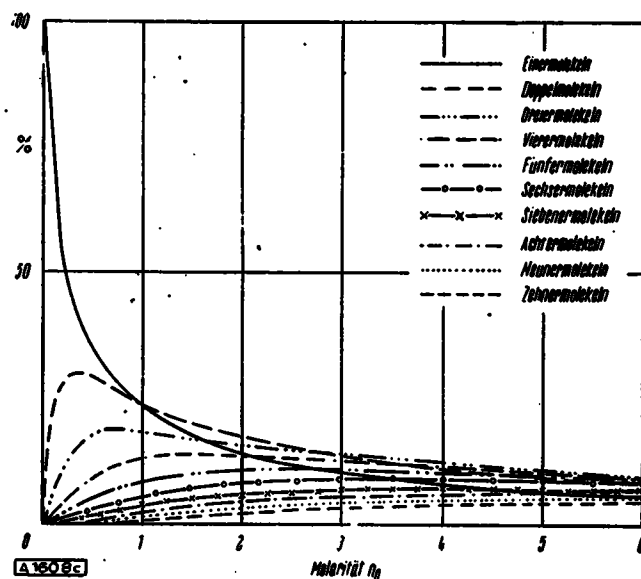


Bild 8c

Verteilung des in CCl_4 gelösten Phenols auf Übermolekeln verschiedener Zähligkeit bei verschiedenen Konzentrationen n_0 des Phenols (bei Zimmertemperatur)

^{18a)} Z. physik. Chem. (B) 1940.

noch die Zahl selbständiger „kinetischer Ein-
bestimmte Konzentration an Verbindung B
beliebiger Zähligkeit im Liter.

$$AK_{12} = \frac{n_A}{n_{2A}}$$

gewichtskonstante für die Doppelmolekelbildung der Verbindung A

$$BK_{12} = \frac{n_B^2}{n_{2B}}$$

Gleichgewichtskonstante für die Doppelmolekelbildung der Verbind-
ung B

$$(31c) \quad ABK_{12} = \frac{n_{1A} \cdot n_{1B}}{n_{AB}}$$

die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Molekelverbindung AB

$$(32a) \quad f_A = \frac{n_{0A}}{n_A}$$

die mittlere Zähligkeit von A und

$$(32b) \quad \bar{f}_B = \frac{n_{0B}}{n_B}$$

die mittlere Zähligkeit von B

Das mittlere Molekulargewicht (17) ist dann, wenn zwei Verbindungen,
die unter- und miteinander nur Doppelmolekeln bilden, in Lösung sind, ge-
geben zu

$$(17b) \quad \bar{M} = \frac{(n_{1A} + 2n_{2A})M_A + (n_{1B} + 2n_{2B})M_B + n_{AB}(M_A + M_B)}{n_{1A} + n_{2A} + n_{1B} + n_{2B} + n_{AB}}$$

oder unter Berücksichtigung von (14)

$$(17c) \quad \bar{M} = \frac{M_A n_{0A} + M_B n_{0B}}{n_{1A} + n_{2A} + n_{1B} + n_{2B} + n_{AB}}$$

Für gleiche Ausgangskonzentrationen, d. h. für gleichmolare Mengen
von A und B ($n_{0A} = n_{0B}$) wird

$$(17d) \quad \bar{M} = \frac{n_{0A}(M_A + M_B)}{n_{1A} + n_{2A} + n_{1B} + n_{2B} + n_{AB}}$$

Die mittlere Zähligkeit \bar{f} ist, da hier das einfache Molekulargewicht
gleich dem arithmetischen Mittel aus den Einzelmolekulargewichten M_A
und M_B ist, in Analogie zu den Gl. (18) und (19) gegeben zu

$$(33a) \quad \bar{f} = \frac{\bar{M}}{M_A + M_B} = \frac{2n_{0A}}{n_{1A} + n_{2A} + n_{1B} + n_{2B} + n_{AB}}$$

oder zu

$$(33b) \quad \bar{f} = \frac{2(n_{1A} + 2n_{2A} + n_{AB})}{n_{1A} + n_{2A} + n_{1B} + n_{2B} + n_{AB}}$$

oder schließlich unter Berücksichtigung von (17) zu

$$(33c) \quad \bar{f} = \frac{2 \left(n_{1A} + \frac{2n_{2A}}{K_{12}} + \frac{n_{AB}}{ABK_{12}} \right)}{n_{1A} + \frac{n_{2A}}{AK_{12}} + n_{1B} + \frac{n_{2B}}{BK_{12}} + \frac{n_{AB}}{ABK_{12}}}$$

Soll aus dieser Gleichung bei Kenntnis der Konstanten AK_{12} und
 BK_{12} die Gleichgewichtskonstante ABK_{12} der Molekelverbindung ermittelt
werden, so kann das grundsätzlich nach dem gleichen Verfahren geschehen,
das von H. Dunks⁶⁾ für die gleichzeitige Bildung von Doppel- und Dreier-
molekeln beschrieben wurde. Es werden für n_{1B} Werte vorgegeben und für
 ABK_{12} beliebig angenommene Werte solange variiert, bis die nach der
Gleichung vom Typus (33c) berechneten (n_{0A} , \bar{f})-Kurven mit den experi-
mentellen Kurven zur Deckung gebracht sind. Dann besteht aber hier noch
die Schwierigkeit, daß die zu den angenommenen n_{1A} - bzw. n_{1B} -Werten
gehörigen n_{1B} - bzw. n_{1A} -Werte nicht bekannt sind. Nun ist, wenn die Aus-
gangskonzentrationen n_{0A} bzw. n_{0B} an Stoff A und Stoff B gleich sind,

$$(34a) \quad n_{1A} + 2n_{2A} + n_{AB} = n_{1B} + 2n_{2B} + n_{AB}$$

oder

$$(34b) \quad n_{1A} + 2n_{2A} = n_{1B} + 2n_{2B}$$

woraus über Gl. (17) folgt, daß in diesem Spezialfall

$$(35) \quad n_{1A} + \frac{2n_{2A}}{AK_{12}} = n_{1B} + \frac{2n_{2B}}{BK_{12}}$$

sein muß.

In dieser Gleichung ist, wenn für n_{1A} Werte angenommen werden, nur

noch der Wert von n_{2B} unbekannt. Dieser wird am einfachsten durch ein
graphisches Verfahren ermittelt.

Für den Fall, daß Stoff A und Stoff B keine Verbindung miteinander
eingehen, die Konstante ABK_{12} also unendlich groß ist, wird

$$(36a) \quad M = \frac{(n_{1A} + 2n_{2A})M_A + (n_{1B} + 2n_{2B})M_B}{(n_{1A} + n_{2A}) + (n_{1B} + n_{2B})}$$

oder unter Beachtung von (29) und (30)

$$(36b) \quad \bar{M} = \frac{n_{0A}M_A + n_{0B}M_B}{n_A + n_B}$$

Sind die Ausgangskonzentrationen von A und B wieder gleich, so wird
schließlich

$$(37) \quad \bar{M} = \frac{n_{0A}(M_A + M_B)}{n_A + n_B}$$

Nach (32) folgt daraus schließlich

$$(38) \quad \bar{M} = \frac{n_{0A}(M_A + M_B)}{n_{0A}f_A + n_{0B}f_B}$$

und

$$(39) \quad \bar{f} = \frac{\bar{M}}{M_A + M_B} = \frac{2n_{0A}}{n_{0A} \left(\frac{1}{f_A} + \frac{1}{f_B} \right)}$$

oder

$$(39b) \quad \bar{f} = \frac{2f_A \cdot f_B}{f_A + f_B}$$

Untersucht wurden auf dieser Grundlage Gemische von β -
Naphthol und Benzoesäure sowie von Benzophenon und Deca-
methylen glykol in Benzol. Die Untersuchung ergab Gleichge-
gewichtskonstanten $ABK_{12} > 3$; die genannten Stoffpaare bilden
also nur in geringem Maße Übermolekeln. Dagegen lagern sich
Benzoesäure und Stearinsäure im gleichen Lösungsmittel ent-
sprechend einer Gleichgewichtskonstanten $ABK_{12} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ in
hohem Maße zu Molekelverbindungen zusammen. Die Gleich-
gewichtskonstante ABK_{12} ist hier ebenso groß für die Doppel-
molekelbildung aus gleichartigen Säuremolekeln. Im Gemisch
der beiden Säuren in Benzol existieren also Benzoesäure-Einer-
und -Doppelmolekeln, Stearinsäure-Einer- und Doppelmolekeln
und die aus einer Benzoesäure- und einer Stearinsäuremolekel
gebildeten Molekelverbindungen nebeneinander. Die genaue
Verteilung geben Bild 9a und 9b sowie Tabelle 4 wieder. Mes-
sungen an einem Gemisch einer Monocarbonsäure und einer Di-
carbonsäure (Benzoesäure und β -Methyladipinsäure) ergaben

2 n_0	Benzo- säure- Einer- molekeln in %	Benzo- säure- Doppel- molekeln in %	Stearin- säure- Einer- molekeln in %	Stearin- säure- Doppel- molekeln in %	Stearin- und Benzo- säure- Molekel- Verbindung in %
0,0060	33,0	13,2	38,0	7,93	7,60
0,0106	28,1	16,8	33,2	11,2	10,3
0,0231	22,6	21,6	27,2	15,6	13,6
0,0400	17,5	24,5	23,0	19,3	15,8
0,0604	14,9	26,8	19,8	21,7	16,8
0,0873	12,6	27,7	17,4	23,6	18,7

Tabelle 4

Prozentuale Verteilung der in Benzol gelösten Stearin- und Benzoesäure
auf die 5 Molekelsorten bei verschiedenen Konzentrationen

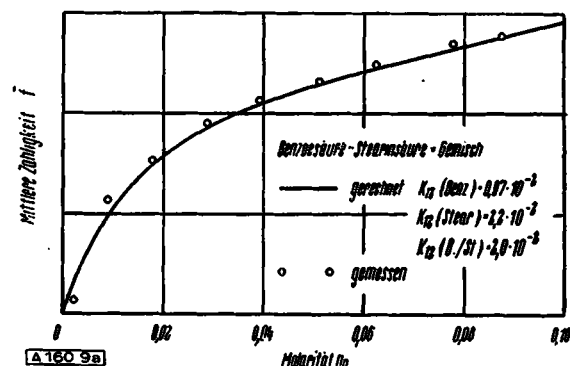


Bild 9a

Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Zähligkeit \bar{f} von Benzoesäure-
Stearinsäure in Benzol bei 80°

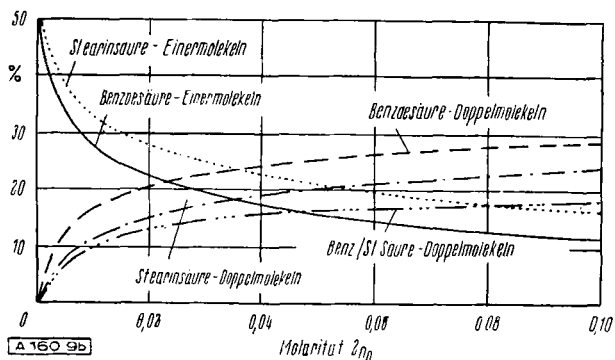


Bild 9b

Prozentuale Verteilung der in Benzol gelösten Stearin- und Benzoesäure auf die fünf verschiedenen Molekelsorten in Abhängigkeit von der Konzentration durch Vergleich der Messungen mit den Gleichungen (36) bis (39), daß sich auch hier Molekelverbindungen bilden. Die Mannigfaltigkeit ist dabei außerordentlich groß, da die Benzoesäure sowohl an einer wie an beiden endständigen Carboxylgruppen der Dicarbonsäure und der verschiedenen Dicarbonsäure-Ketten angelagert werden kann. Die quantitative Auswertung ist jedoch mit dem oben entwickelten Formelapparat noch nicht möglich.

d) Weitere Verfahren zur Bestimmung des Grades der Übermolekelbildung

Die bisher verwandten Angaben über den Grad der Übermolekelbildung beruhen auf der Auswertung kryoskopischer und ebullioskopischer Messungen, d. h. letzten Endes auf Änderungen des osmotischen Druckes eines gelösten Stoffes infolge von Bildung kinetischer Einheiten übermolekularer Größe. Ein entsprechender Einfluß der Übermolekelbildung ist auch in der thermischen Zustandsgleichung zu erwarten: Anstelle der Molzahl n_0 tritt hier, z. B. wenn nur Doppelmolekeln gebildet werden, der Ausdruck $n_0(1-\alpha/2)$, anstelle der idealen Gasgleichung $p=n_0RT$ also die Gl.

$$(40a) \quad p = n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) RT$$

bzw. allgemeiner, wenn nur f-zählige Übermolekeln gebildet werden,

$$(40b) \quad p = n_0 \left(1 - \frac{\alpha(f-1)}{f}\right) RT$$

Beobachtungen dieser Art führten zu einer Zeit, als die Natur der zwischenmolekularen Kräfte vor allem wegen der fehlenden Kenntnis des bipolaren Charakters der meisten Molekeln noch unaufgeklärt war, zu einer Reihe von empirischen Regeln²⁰⁾ (vor allem durch H. und W. Biltz), die sich erst heute einem tieferen Verständnis erschließen, zum Teil aber auch – wie etwa die Meinung, Stoffe, welche im flüssigen Zustand stark assoziiert seien, seien das im Gaszustand nur schwach²¹⁾ – vollständiger Revision bedürfen. Genaue Dampfdruckmessungen²²⁾ zeigten, daß stark zur Übermolekelbildung neigende Stoffe auch im Dampf relativ am stärksten assoziiert sind und daß ferner, wie das erwartet werden mußte²²⁾, der Grad der Übermolekelbildung bei sonst gleichen Bedingungen im Dampf höher ist als in Lösungen gleicher Konzentration. Die Neigung zur Übermolekelbildung nimmt ferner im Dampf ebenso wie in den Lösungen von den Carbonsäuren über die Alkohole, Ketone und Äther bis zu den dipolfreien Kohlenwasserstoffen ab. Aber selbst bei diesen bleibt offenbar noch ein gewisser Rest von – hier nicht mehr vorzüglich durch Dipolrichtkräfte²³⁾, sondern nur noch durch Dispersionskräfte bedingter – stöchiometrischer Übermolekelbildung bestehen. Eine genauere Untersuchung erforderte eine saubere Trennung zwischen den durch nicht spezifische Abweichungen vom idealen Verhalten und den durch Übermolekelbildung bedingten Einflüssen. Erfolgversprechende Untersuchungen in dieser Richtung unternahm in letzter Zeit K. Schäfer²⁴⁾, indem er eine schwache

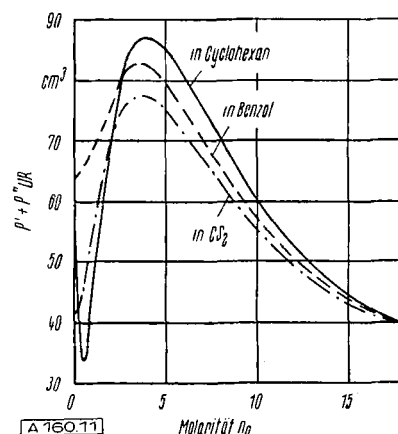


Bild 11

Orientierungspolarisation von Äthanol bei 6°

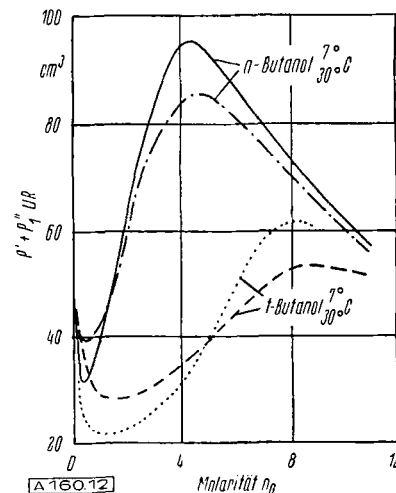


Bild 12

Orientierungspolarisation der Butanole in Hexan

Druckabhängigkeit der Wärmeleitzahl auf Übermolekelbildung zurückführte.

Diesen mehr unmittelbaren Verfahren stehen eine Reihe mittelbarer gegenüber, welche im allgemeinen nur noch weniger zuverlässige Erkenntnisse vermitteln. Unter diesen verdienen vor allem Abweichungen der Eötvös-Konstanten von dem für nichtassoziierende Stoffe typischen Wert²⁵⁾ 2,0 Beachtung, weil in ihnen lange Zeit das einzige einigermaßen zuverlässige Kriterium für Übermolekelbildung gesehen wurde. Eine genauere Abschätzung des Assoziationsgrades gestattet unter bestimmten Voraussetzungen die Bestimmung der durch den Quotienten aus innerer molarer Verdampfungswärme λ_{iM} und gesamter molarer Oberflächenenergie Σ_M definierten Stefanschen Zahl

$$(41) \quad \varphi = \frac{\lambda_{iM}}{\Sigma_M}$$

gemäß der weiter unten abgeleiteten Beziehung²⁶⁾

$$(42) \quad \alpha = \frac{\varphi - 3}{D} \cdot \Sigma_M$$

wobei D die Bildungswärme von $N_L/2$ Doppelmolekeln bezeichnet; mit ihrer Hilfe erhält man z. B. für die homologen aliphatischen Alkohole α -Werte, die größer als 0,8 sind.

Aussichtsreich und vielversprechend erschien, nachdem Debye seine Theorie der permanenten molekularen Dipole entwickelt hatte, ein von ihm vorgeschlagenes Verfahren zum Nachweis der Übermolekelbildung, das darauf beruht, daß die Orientierungspolarisation P' von in dipolfreien Stoffen gelösten Dipolsub-

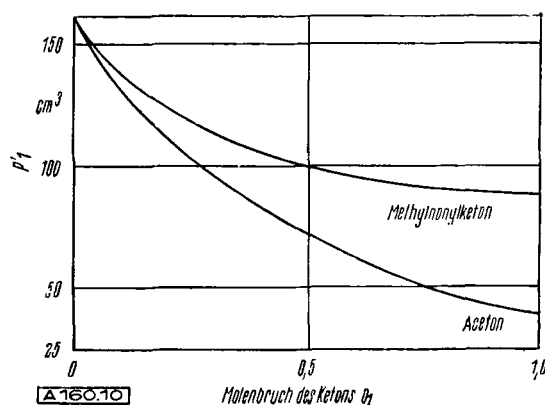


Bild 10

Orientierungspolarisation von Ketonen in Benzol bei 15°

stanzen im Falle von unpolarer Übermolekelbildung (s. Bild 5) mit wachsender Konzentration, wie das etwa bei den Ketonen (s. Bild 10) der Fall ist, monoton abnehmen, im Falle polarer Übermolekelbildung ebenso zunehmen und im Falle einer Konkurrenz zwischen polaren und unpolaren Übermolekel-Ketten (s. Bild 5) u. U. eine etwa nach Art von Bild 11 und 12 sich aus-

²⁰⁾ Zusammenfassende Darstellung bei O. Fuchs u. K. L. Wolf: Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik, B. 61 B, Leipzig 1935.

²¹⁾ K. Billig, diese Ztschr. 46, 395 [1933].

²²⁾ E. Steurer u. K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) 39, 101 [1938].

²³⁾ Über die stärkere Temperaturabhängigkeit der durch Richtkräfte bedingten Übermolekelbildung s. Steurer-Wolf²²⁾.

²⁴⁾ K. Schäfer u. O. R. F. Gazuola, Z. physik. Chem. (B) 52, 299 [1942].

²⁵⁾ K. L. Wolf u. R. Grafe, Kolloid. Z. 98, 257 [1942].

²⁶⁾ H. Dunken, H. Klapproth u. K. L. Wolf, ebenda 91, 232 [1940].

unpolare Doppelmolekeln bilden, die nichts mehr zur Orientierungspolarisation beitragen können, einen Assoziationsgrad von 0,75; für Methylonylketon mit stark abgeschirmter polarer Gruppe entsprechend der geringeren Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation (s. Bild 10) einen Wert von nur 0,47¹⁾. So plausibel diese Ergebnisse z. B. im Hinblick auf Abschirmung und Hinderung der polaren Gruppe usw. auch im ganzen erscheinen²⁷⁾, so steht ihnen indes das Bedenken entgegen, daß die Verwendung des Ausdrucks $(-1)/(+2)$ zur Berechnung der Molpolarisation bestimmte Voraussetzungen über das sogenannte innere Feld einschließt, die wenigstens bei größeren Konzentrationen starker polarer Stoffe nicht mehr zutreffen dürften. Eine endgültige Entscheidung über die Brauchbarkeit der aus der Orientierungspolarisation unverdünnter Dipolverbindungen geschätzten α -Werte wird erst möglich sein, wenn es gelungen ist, zuverlässige Aussagen über Art und Größe des inneren Feldes zu machen²⁸⁾.

Hinweise auf die Übermolekelbildung sowohl zwischen gleichartigen wie zwischen verschiedenartigen Molekeln erbringen die durch Lösungsmittelmolekeln verursachten Änderungen in Lage (s. Bild 13) und Struktur (s. Bild 14) der Absorptionsbanden

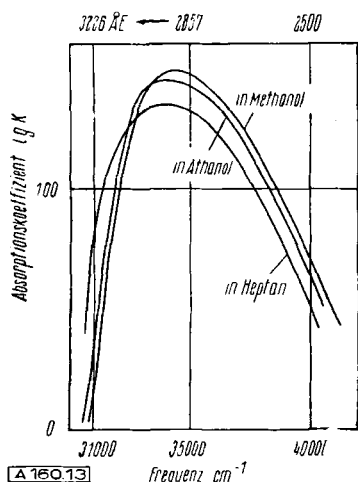


Bild 13
Absorptionsspektrum von Campher

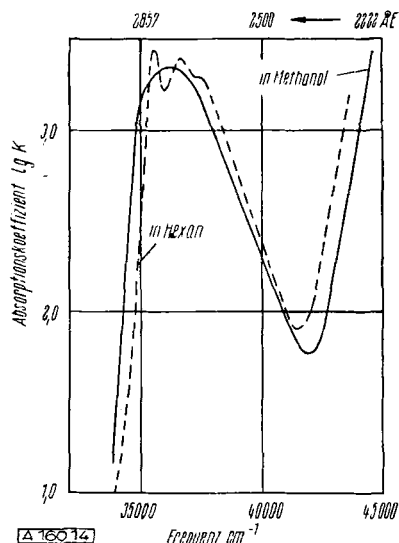


Bild 14
Absorptionsspektrum von o-Chlorphenol

gelöster Dipolverbindungen gegenüber Lage und Struktur der gleichen Bande im Dampf bzw. in indifferenten Lösungsmitteln wie z. B. Hexan²⁹⁾. Auffällige Zusammenhänge zwischen Assoziationsgrad, Bandenverschiebung und Reaktionsfähigkeit etwa der Ketone bezüglich der Bisulfit-Verbindungen und Oxime¹⁾ sowie der katalytische Einfluß von zur Übermolekelbildung neigenden Stoffen wie Wasser, Alkoholen und SO₂ auf Reaktionen zwischen Dipolmolekeln²⁾ lassen schließlich auch die Auswertung diesbezüglicher Beobachtungen aufschlußreich erscheinen.

III.

Die Bindungskräfte

Maß für die Festigkeit, mit welcher die Molekeln in der Übermolekel vereinigt sind, gibt die Bindungsenergie D, d. h. etwa die Reaktionswärme der Reaktion



Diese läßt sich, unter der im allgem. zutreffenden einschränkenden Voraussetzung, daß die die Symmetrierung besorgenden Induktionskräfte und die Dispersionskräfte den Betrag nicht wesentlich ändern³⁰⁾, auf elektrostatischer Grundlage berechnen.

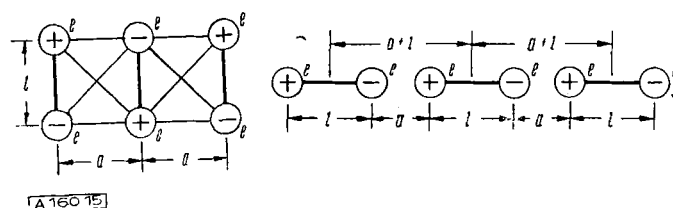
²⁷⁾ Zusammenfassende Darstellung bis 1934 bei O. Fuchs u. K. L. Wolf²⁹⁾. Weiteres siehe in den Untersuchungen von K. L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms, l. c. u.¹⁹⁾.

²⁸⁾ Über eine diesbezügliche Durcharbeitung des vorliegenden experimentellen Materials soll in der Dissert. von R. Wolff berichtet werden.

²⁹⁾ G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 586 [1925]; 59, 1321, 2617 [1926]; 60, 1406 [1927]; K. L. Wolf, s. 1); K. L. Wolf u. O. Strasser, Z. physik. Chem. (B) 21, 389 [1933]. Zusammenfassend G. Scheibe u. W. Frömel: Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik, B. 9 IV, Leipzig 1937.

³⁰⁾ Sind die Dipolmomente groß und die polaren Gruppen klein, schwer polarisierbar und leicht zugänglich, so trifft diese Voraussetzung wie z. B. bei den Alkoholen weitgehend zu.

Für die unpolare Anlagerung einer Molekel vom Dipolmoment $\mu = e \cdot l$ und der Dipollänge l , deren nächstbenachbarte Pole sich



A 160 15

Bild 15

Schema der unpolaren und polaren Assoziation

bis zum Abstand a nähern sollen (s. Bild 15), an die $(f-1)$ -fache unpolare Dipolkette erhält man so³¹⁾ den Wert

$$(43) \quad \varepsilon_f \rightleftharpoons = 2e_1 e_2 \left[\frac{1}{a} \frac{f}{2} (-1)^f \frac{1}{f-1} + \frac{f}{2} (-1)^{f-1} \frac{1}{\sqrt{(f-1)^2 a^2 + l^2}} \right]$$

Entsprechend findet man für den Fall polarer Anlagerung (s. Bild 15)

$$(44) \quad \varepsilon_f \rightarrow = e_1 e_2 \left[\frac{f-1}{1} \frac{1}{f(a+l)-l} + \frac{f}{2} \frac{1}{f(a+l)-a} - 2 \frac{f-1}{1} \frac{1}{f(a+l)} \right]$$

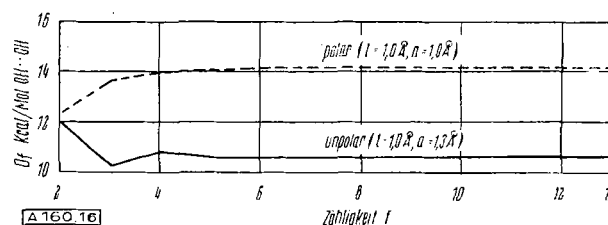
Bei der Doppelmolekelbildung ($f=2$) vereinfachen sich die Gl (43) bzw. (44) zu

$$(43a) \quad \varepsilon_2 \rightleftharpoons = \frac{2e^2}{a} - \frac{2e^2}{\sqrt{a^2 + l^2}}$$

bzw.

$$(44a) \quad \varepsilon_2 \rightarrow = \left(\frac{e^2}{a} + \frac{e^2}{a+2l} \right) - \frac{2e^2}{a+l}$$

Bei den Alkoholen ($\mu = 1,6 \cdot 10^{-18}$, $l = 1,0 \cdot 10^{-8}$ cm) berechnet man für die unpolare Doppelmolekelbildung ($a = 1,3 \cdot 10^{-8}$ cm) einen Wert $D \rightleftharpoons = \varepsilon_2 \rightleftharpoons \cdot N_L$ von 12, für die polare ($a = 1,0 \cdot 10^{-8}$ cm) einen solchen $D \rightarrow = \varepsilon_2 \rightarrow \cdot N_L$ von 12,5 kcal/Mol Bindungen. Dieser Wert gilt für die Übermolekelbildung im Dampfzustand. In Lösungen sind im Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten kleinere Werte zu erwarten. In Benzol und Cyclohexan als Lösungsmitteln (DK 2,0–2,3) sind dementsprechend Werte anzunehmen, die etwas kleiner als halb so groß sind. Bild 16 läßt weiterhin erkennen, daß bei der Kettenassoziation schon vom 3. oder 4. Glied ab die Anlagerungsenergie D praktisch unabhängig von der Kettenlänge ist. Der oben auf anderem Wege gezogene Schluß (s. Gl. 21), daß die Anlagerung bei den Alko-



A 160 16

Bild 16

Bindungsenergie D_f bei der unpolaren und polaren Kettenassoziation pro Mol OH...OH-Bindung als Funktion der Zähligkeit f

holen in regelmäßig wiederholbarem Schritt sich vollzieht, ist also energetisch begründet. Im Falle der Säuren ist eine ähnlich einfache Rechnung nicht durchführbar³²⁾, doch wird man entsprechend der Tatsache, daß pro Bindung jeweils zwei Richtkräfte (2-CO...OH-Bindungen) etwa gleicher Größe wirksam sind, mit einem etwa doppelt so großen Wert rechnen dürfen. Bei den Ketonen dagegen wird man trotz des größeren Dipolmomentes, da die kleinstmögliche Annäherung a wesentlich größer ist als bei den Alkoholen, einen kleineren Wert als bei diesen erwarten.

Das Experiment ergibt bei der Auswertung genauer Untersuchungen hinreichend übereinstimmende Werte. So liefern Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K_{(f-1)f}$ über die Reaktionsisochore gemäß

$$(45) \quad D = \frac{2.3036 (\lg T_2 K_{(f-1)f} - \lg T_1 K_{(f-1)f})}{T_2 - T_1} \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot R$$

³¹⁾ K. L. Wolf, H. Dunken u. K. Merkel, l. c.

³²⁾ Für den Dampfzustand, wo der doppelte Wert erwartet werden sollte, berechnen R. H. Gillette u. A. Sherman (J. Amer. Chem. Soc. 58, 1135 [1936]) auf wellenmechanischer Grundlage für Ameisensäure einen Wert von 23,8 kcal/Mol Bindungen.

für Benzoesäure in Cyclohexan und Benzol einen Wert von $10,3^{33)}$, für Äthanol in Cyclohexan einen solchen von $5,3^{34)}$ kcal/Mol Bindungen. Für Phenol in Tetrachlorkohlenstoff erhält man aus je zwei bei den Konzentrationen n_0 und n_0' ausgeführten Messungen der Mischungswärmen (s. Bild 17a und b)

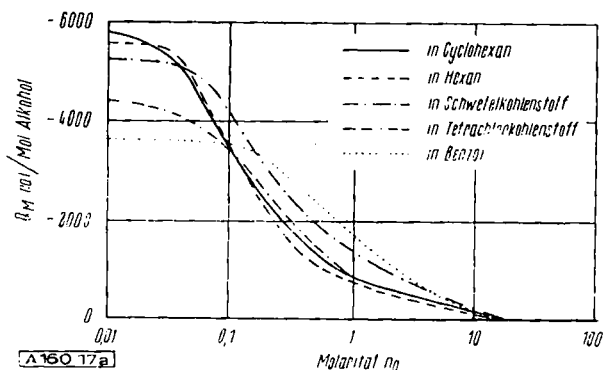


Bild 17a
Molare Mischungswärmen von Äthanol bei 20°

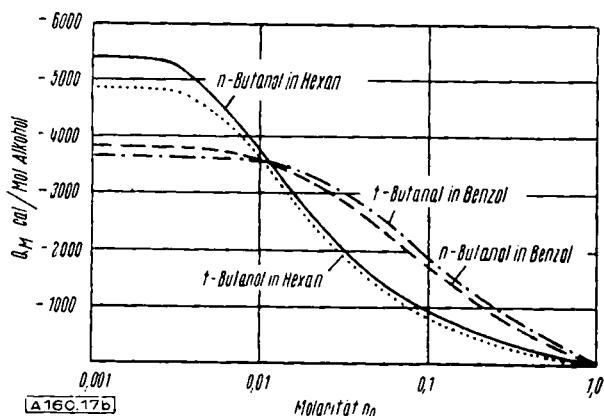


Bild 17b
Molare Mischungswärmen von n- und t-Butanol in Cyclohexan und Benzol bei 20°

Q_{Mn_0} bzw. $Q_{Mn_0'}$ unter Verwendung der aus Tabelle 3b zu entnehmenden Verteilungszahlen

$$(46a) \quad Z = \frac{1}{2} a_2 + \frac{2}{3} a_3 + \dots + \frac{f-1}{f} a_f$$

bzw.

$$(46b) \quad Z' = \frac{1}{2} a_2' + \frac{2}{3} a_3' + \dots + \frac{f-1}{f} a_f'$$

gemäß

$$(47) \quad D = \frac{Q_{Mn_0} - Q_{Mn_0'}}{Z - Z'}$$

einen Wert von $5,3^{35)}$ kcal/Mol Bindungen.

Auf die Differenz von 5 kcal/Mol Bindungen in der Anlagerungsenergie D gehen die Unterschiede im Grad der Übermolekelbildung der Säuren und Alkohole vorzüglich zurück: gemäß der Beziehung

$$(48a) \quad \frac{\partial \ln K_{12}}{\partial T} = - \frac{D}{RT^2}$$

entsprechen einer Änderung von 5 kcal/Mol Bindungen in D Änderungen von drei Zehnerpotenzen in K_{12} (s. Tab. 2). Eine Bestätigung erfahren diese Ergebnisse durch folgende Beobachtungen: die Alkohole bilden mit Ketonen und Säuren Molekelverbindungen. Der Grad der Doppelmolekelbildung ist in diesen Fällen im Vergleich zu derjenigen der Säuren mit sich selbst nur gering. Die Konstante K_{12} ist (für β -Naphthol mit Benzoesäure und für Decamethylenglykol mit Benzophenon in Benzol bei 80°)⁷⁾ von der gleichen Größenordnung wie bei der Übermolekelbildung der Alkohole oder der Ketone; demgegenüber bilden verschiedenartige Säuren miteinander im gleichen Grade Molekelverbindungen wie sie mit sich selbst assoziieren (K_{12} beträgt für die Molekelverbindung aus Benzoesäure und Stearinsäure in

³³⁾ G. Metzger, l. c. aus Messungen der Gleichgewichtskonstanten beim Schmelz- und Siedepunkt. Dieser Wert ist erwartungsgemäß etwa halb so groß wie der für den Dampfzustand von Gillette u. Sherman³²⁾ angegeben.

³⁴⁾ H. Harms, Dissert. Würzburg 1938. Die Gleichgewichtskonstanten wurden hier indirekt aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation ermittelt.

³⁵⁾ K. Merkel, l. c.; K. L. Wolf, H. Dunken u. K. Merkel⁶⁾.

Benzol bei 80° $0,02$)⁷⁾. Das besagt aber offenbar, daß, wie oben schon vermutet wurde, erst die Verknüpfung je zweier polarer Gruppen innerhalb einer „Bindung“ den hohen Grad der Übermolekelbildung der Säuren bedingt.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Festigkeit der zwischenmolekularen Bindung bietet über den bereits in Gl. (41) erwähnten Zusammenhang zwischen Verdampfungswärme λ_{IM} und gesamter molarer Oberflächenenergie Σ_M die Stefansche Zahl φ . Diese soll, solange nur der Assoziationszustand in der unverdünnten Flüssigkeit und im zugehörigen Dampf derselbe ist, gleich 3 (bis 4) sein²⁰⁾. Bei nicht oder nur sehr schwach assoziierenden Stoffen ist diese Forderung ebenso erfüllt wie wenigstens noch annähernd bei den auch im Dampf noch stark assoziierten²²⁾ Fettsäuren. Ist dagegen im Dampf, wie das bei geringerer Bindefestigkeit infolge der kleineren räumlichen Konzentration (Massenwirkungsgesetz!) oft zutrifft, der Assoziationsgrad schon fast gleich Null²²⁾, so bleiben die Übermolekeln zwar bei der in Gl. (41) energetisch erfaßten Oberflächenvergrößerung unverändert bestehen; in den zur Verdampfung erforderlichen Energiebetrag λ_{IM} geht jedoch außer der eigentlichen Verdampfungsarbeit λ'_{IM} jetzt noch die Arbeit zur Lösung der übermolekularen Bindungen in merklichem Betrag mit ein. Das bedeutet aber, daß die gemessenen Verdampfungswärmen λ_{IM} einen Teilbetrag einschließen, der zur Oberflächenvergrößerung keinen Bezug hat, also auch in die Stefansche Zahl nicht mit eingehen kann²⁶⁾. Anstelle der Beziehung (41) tritt jetzt also die Gleichung

$$(41a) \quad \frac{\lambda'_{IM}}{\Sigma_M} = 3$$

in welcher λ'_{IM} die um den zur Entasoziation erforderlichen Betrag entlastete Verdampfungsgröße vorstellt. Dieser Betrag ist gleich αD , wobei D sich, wenn nur Zweiermolekeln vorliegen, auf $1/2$ Mol, wenn regelmäßige Kettenassoziation hoher Zähligkeiten stark überwiegt, praktisch auf 1 Mol Bindungen bezieht. Anstelle von (41) tritt also die Gleichung

$$(41b) \quad \varphi = \frac{\lambda'_{IM} + \alpha D}{\Sigma_M}$$

oder, unter Benutzung von (41a)

$$(41c) \quad \varphi - 3 = \frac{\alpha D}{\Sigma_M}$$

Daraus ergibt sich schließlich die zur Bestimmung von D geeignete Beziehung

$$(42a) \quad D = \frac{\varphi - 3}{\alpha} \cdot \Sigma_M$$

Für die Alkohole, deren Dämpfe bei Zimmertemperatur kaum mehr²²⁾, deren kondensierte Phasen dagegen bei der gleichen Temperatur nach Tabelle 3a vollständig und langkettig assoziiert sind, erhält man durch Einsetzen der gemessenen φ - und α -Werte also unmittelbar die Bindungsenergie D pro Mol Bindungen. Für Butanol ($\varphi = 7$ und $\alpha \approx 1$) folgt somit in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert eine Bindungsenergie D von rund 5,5 kcal/Mol Bindungen.

IV.

Bedingungen der Übermolekelbildung

Hinsichtlich der Art der Übermolekelbildung hatten wir bereits oben die beiden Extremfälle polarer und unpolarer Assoziation unterschieden. Darüber, unter welchen Bedingungen vorzüglich die eine oder andere eintritt, gibt im Anschluß an die Gl. (43) und (44) eine einfache Rechnung Auskunft. Ist nämlich die Wechselwirkungsenergie ϵ der Gleichungen (43) und (44) ein Maß für die Stabilität einer bestimmten Dipolpaarung, so gibt der Quotient

$$(48) \quad \mu = \frac{\epsilon \rightarrow}{\epsilon \rightarrow} = \frac{\left| 2 \left(\frac{l}{a} \right)^2 + 3 \left(\frac{l}{a} \right) + 1 \right| \left(\sqrt{1 + \left(\frac{l}{a} \right)^2} - 1 \right)}{\left(\frac{l}{a} \right)^2 \sqrt{1 + \left(\frac{l}{a} \right)^2}}$$

unabhängig von der absoluten Stabilität Auskunft darüber, wie bei sonst gleichen Bedingungen die Art der Paarung von der Dipollänge l und dem Dipolabstand a abhängt: für alle Φ -Werte > 1 ist die unpolare, für alle Φ -Werte < 1 die polare Anordnung unter sonst gleichen Bedingungen bevorzugt. Aus Bild 18, das

die Potentialfunktion Φ in Abhängigkeit von der „reduzierten Dipollänge“ l/a wiedergibt, entnehmen wir, daß für alle $l/a > 0,32$ die unpolare, für alle $l/a < 0,32$ die polare Kombination hervortreten muß. Wenn a etwa dreimal größer ist als die Dipollänge l , sind die beiden Anordnungen gleich wahrscheinlich³⁶). Nun sind genaue Angaben sowohl über l wie über a zur Zeit noch kaum möglich. Immerhin läßt sich sagen, daß der morphologische Parameter l/a bei den normalen Alkoholen < 1 und bei den tertiären Alkoholen wiederum kleiner als bei den normalen ist. Bei Stoffen wie den Ketonen und Nitro-Verbindungen, sind sowohl l wie a größer als bei den Alkoholen; wie sich l/a gegenüber den Alkoholen ändert, läßt sich indes noch nicht übersehen. Bei den Äthern und Estern schließlich wird man annehmen dürfen,

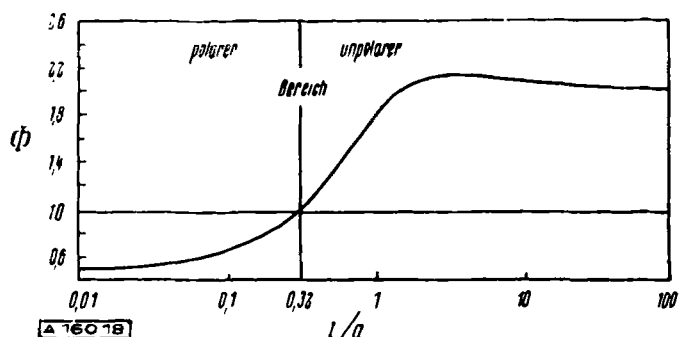


Bild 18

Abhängigkeit der Art der Doppelmolekel-Bildung von Dipollänge l und Dipolabstand a

daß a stärker als l zugenommen haben wird. Beachtet man, daß in kondensierten Phasen weitere Einflüsse wie Solvation, Temperatur u. dergl. die Grenzen gegenüber Bild 18 verwischen, so wird man damit rechnen müssen, daß bei Äthern die unpolare Assoziation nicht im Vordergrund steht, bei den Alkoholen dagegen je nach Lösungsmittel, Struktur, Konzentration und Temperatur bald die eine, bald die andere mehr hervortreten wird, während über das Verhalten der Ketone u. dergl. vor genauer Kenntnis des Parameters l/a selbst Abschätzungen nicht möglich sind.

Dieses rechnerische Verfahren findet in der Betrachtung des Ganges der Molpolarisation in indifferenten Flüssigkeiten gelöster Dipolstoffe mit der Konzentration seine empirische Ergänzung. Setzt man nämlich nach Debye unter bestimmten, für Gase, dipolfreie Flüssigkeiten und verdünnte Lösungen von Dipolverbindungen in diesen wohl weitgehend, in reinen Dipolflüssigkeiten dagegen kaum mehr zutreffenden Voraussetzungen (über das sogenannte innere Feld) die Orientierungspolarisation

$$(49) \quad P' = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{n^2}{3kT}$$

so sollte diese, sofern nur Übermolekelbildung nicht stattfindet, für Lösungen von Dipolverbindungen in Flüssigkeiten wie Hexan oder Benzol gemäß Gl. (49) von der Konzentration unabhängig sein. Für assoziierende Stoffe sollte sie, da Grad und Art der Übermolekelbildung konzentrationsabhängig sind, je nachdem, ob polare oder unpolare oder gemischte Übermolekelbildung besteht, mit wachsender Konzentration ansteigen, abnehmen oder alternierend verlaufen³⁷). Diesen Einfluß der Übermolekelbildung auf die Konzentrationsabhängigkeit von P' erläutern wir an einem Beispiel³⁷). Die gelöste Dipolverbindung bilde neben unpolaren Doppel- und Dreiermolekeln vom Moment 0 polare Doppelmolekeln vom Moment $2\mu_1$ und polare Dreiermolekeln vom Moment $3\mu_1$. Seien 1N die Anzahl der auf ein Grammoll des gelösten Stoffes entfallenden Einermolekeln und 0N , 2N , 3N die entsprechenden Zahlen für die polaren und unpolaren Doppel- und Dreiermolekeln mit der Nebenbedingung

$$(50) \quad {}^1N + 2({}^0N + {}^2N) + 3({}^2N + {}^3N) = N_L$$

so erhält man für die Orientierungspolarisation P' des gelösten Stoffes die Beziehung

$$(51) \quad P' = \frac{4\pi}{9kT} [{}^1N\mu_1^2 + {}^2N(2\mu_1)^2 + {}^3N(3\mu_1)^2]$$

³⁶) Ableitung im einzelnen siehe H. Dunken, Z. physik. Chem. 193, 40 [1943]. Dort wird die Rechnung auch für andere als die beiden Extremlagen durchgeführt.

³⁷) K. L. Wolf, Theor. Chemie 2. Aufl. Leipzig 1948, S. 660.

Aus dieser folgen je nach der Konzentrationsabhängigkeit und dem Verhältnis der Zahlen 1N , 0N , 2N u. s. f. die verschiedenartigen Konzentrationsabhängigkeiten von P' . Die Beobachtung gibt Beispiele für jede der oben genannten drei Möglichkeiten. So entnehmen wir den Bildern 10 bis 12, daß bei den Ketonen unpolare, bei den normalen Alkoholen in Cyclohexan (und Hexan) bei kleinen Konzentrationen zunächst unpolare, in Benzol als Lösungsmittel dagegen polare Übermolekelbildung vorherrscht. Auch sterische Einflüsse (siehe den Unterschied von n- und t-Butanol Bild 12) sowie die der Übermolekelbildung entgegenstehende Wirkung der Wärmebewegung u. a. mehr sind aus den Bildern zu entnehmen. Eine ins einzelne gehende Diskussion auch für höhere Konzentrationen ist a. a. O. durchgeführt³⁸). Näher auf sie einzugehen erübrigt sich, solange die gerade hier problematische Frage des inneren Feldes nicht weiter geklärt ist³⁹). Es genüge die Feststellung, daß der bereits in den Tabellen 3a und b und den Bildern 1–7 ausgedrückten Mannigfaltigkeit des Grades der Übermolekelbildung sich bei Verbindungen wie

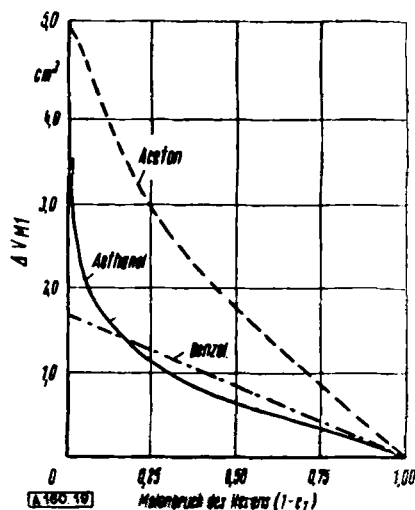


Bild 19. Volumenänderungen beim Mischen mit Hexan bei 6°

V.

Intramolekulare Assoziation

Der intermolekularen Übermolekelbildung entspricht, wenn verschiedene Gruppen ein- und derselben Molekel miteinander in Wechselwirkung treten, die intramolekulare Assoziation. Ein Beispiel ist etwa die Maleinsäure, bei der eine innermolekulare Absättigung der beiden Carboxyl-Gruppen miteinander die zwischenmolekulare Wechselwirkung so stark herabsetzt, daß z. B. ihre Sublimationswärme um 6 kcal/Mol kleiner ist als die der isomeren Fumarsäure⁴³). In der zwischenmolekularen Assoziation äußert sich eine solche Konkurrenz mit der innermolekularen Assoziation, wie das Beispiel der Salicylsäure in Tabelle 2 und Bild 7 zeigt, in einer Verminderung des Grades der Übermolekelbildung ($K_{12} = 5,6 \cdot 10^{-2}$). Ebenso tritt die eine Ringkettenbildung vorbereitende innermolekulare Assoziation bei den Dicarbonsäuren deutlich in einer Verminderung der Übermolekelkettenbildung gegenüber der zur Ringbildung nur wenig befähigten Octamethylen-dicarbonsäure (s. Bild 7) hervor⁴).

Der Bindefestigkeit D_i der Übermolekelbildung entspricht bei der intramolekularen Assoziation eine innermolekulare Assoziationsenergie D_i , die am unmittelbarsten in der Verbrennungswärme der gasförmigen Verbindung erfaßt werden kann⁴⁴), aber auch in allen anderen thermischen Größen hervortritt. Beispiel für durch innermolekulare Wechselwirkung begründete Unter-

³⁸) Chr. Hennings, Dissert. Kiel 1935; K. L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms l. c.; H. Dunken, F. Judenberg u. K. L. Wolf³⁶); W. Huckel: Theor. d. org. Chem., Bd. 2 (4. Aufl. Leipzig 1943), 224ff.

³⁹) Siehe ³⁶) Dissert. R. Wolff.

⁴⁰) H. Harms, Dissert. Würzburg 1938.

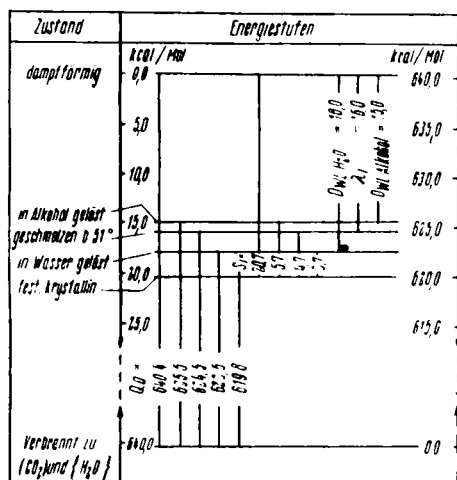
⁴¹) H. Frahm, Dissert. Würzburg 1938; K. L. Wolf, Trans. Farad. Soc. 33, 179 [1937].

⁴²) H. G. Trieschmann, Z. physik. Chem. (B) 28, 267 [1935].

⁴³) K. L. Wolf u. H. G. Trieschmann, ebenda (B) 27, 376 [1935]; K. L. Wolf u. H. Weghofer, ebenda (B) 39, 194 [1938].

⁴⁴) H. C. Blanck u. K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) 32, 139 [1936]; H. Dunken u. K. L. Wolf, ebenda (B) 38, 441 [1938].

schiede im Energieinhalt geben Bild 20a und b für die beiden



A 160 20

Bild 20a

Energiestufenschema von d-Weinsäure-dimethylester bezogen auf (CO₂) und (H₂O) als Nullstufe

äußert sich vielmehr in fast allen Eigenschaften der fraglichen Stoffe. Wir heben hier vor allem die durch sie bedingte Hinderung oder sogar Aufhebung der freien Drehbarkeit in Molekeln

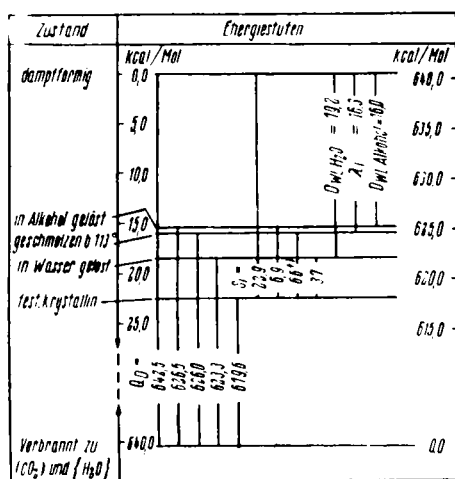


Bild 20 b

Energiestufenschema von meso-Weinsäure-dimethylester bezogen auf (CO₂) und (H₂O) als Nullstufe

⁴⁵⁾ W. Bodenheimer, Dissert. Kiel 1332.

⁴⁶⁾ K. L. Wolf, Trans. Farad. Soc. 26, 315 [19 01]; K. L. Wolf, u. W. Bodenheimer, Z. physik. Chem. Bodensteinfestband 620 [1931].

isomeren (C- und meso-) Weinsäure-dimethylester. Den durch die innermolekulare Assoziation bedingten Unterschied im innermolekularen Ordnungszustand der Molekeln der beiden Verbindungen erläutert, zugleich ein charakteristisches Beispiel für die Art der innermolekularen Assoziation gebend, Bild 21.

Die innermolekulare Assoziation tritt aber nicht nur in den Energiegrößen hervor. Sie etwa der Art des Äthylenglykols oder der am Beispiel der Weinsäureester

schon erläuterten Bernsteinsäure-Derivate hervor, die sich nicht nur in Größe und Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente solcher Stoffe⁴⁵⁾, sondern u. a. auch in ihrem Reaktionsvermögen⁴⁶⁾ weitgehend äußert und in der Erscheinung der Rotationsisomerie⁴⁶⁾ wohl ihren prägnantesten Ausdruck erfährt. Wie diese Ro-

tationsisomerie sich in weiteren Eigenschaften wie derjenigen der Löslichkeit, der optischen Aktivität u. dgl. äußert, ist a. a. O.^{20,45,46)} ausführlich erläutert worden.

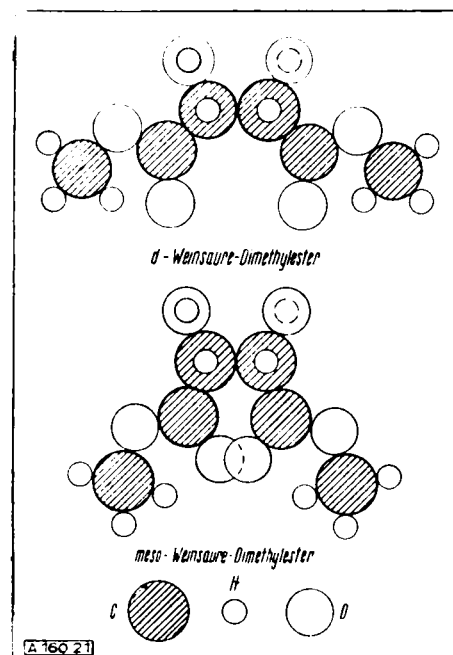


Bild 21

deren systematischer Erfassung befähigen kann, ist augenscheinlich.

Eingeg. am 19. Oktober 1948.

[A 160]

⁴⁷⁾ Am auffälligsten sind durch Assoziation die Eigenschaften des Wassers bestimmt, dessen Dampfdruck bei fehlender Übermolekelbildung wesentlich höher, dessen Siedepunkt niedriger, dessen Dielektrizitätskonstante erheblich größer und dessen Lösungsvermögen ein ganz anderes wäre. Hinsichtlich ihres Zusammenhangs mit Übermolekelbildung seien insbesondere noch folgende Stoffeigenschaften genannt: Siedepunkte (W. Huckel, Theor. d. org. Chem. Bd. 2, 4. Aufl. 1943); Oberflächenspannung (H. Dunken, H. Klapproth u. K. L. Wolf, l. c. W. Huckel l. c.); Polymorphie (C. Weygand, Z. ges. Naturwiss. 1, 322 [1935]; ebenda 2, 404 [1936]; Anisotrope Flüssigkeiten und Kristallkeimbildung (C. Weygand: Hand- u. Jahrbuch d. chem. Phys. Bd. 2 111 C, 1941); Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten (H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 53, 280 [1943]; Viskosität (H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 39, 14 [1939]; Mischungs- und Verdampfungswärmen (K. L. Wolf, H. Pahlke u. K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) 25, 1 [1935]; H. Frahm, Dissert. Würzburg 1938, K. Merkel, Dissert. Halle 1940); Mischbarkeit, Löslichkeit und Solvation (K. L. Wolf⁴⁸⁾, K. L. Wolf: Theor. Chemie 2. Aufl. Leipzig 1948, H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 43, 257 [1939]; Form gelöster Molekeln (K. L. Wolf: Theor. Chem. 2. Aufl. Leipzig 1948, S. 251 f.); Racematbildung (K. L. Wolf u. G. Metzger, l. c.; H. Grahmann Diplomarbeit Halle 1945); Optische Aktivität (W. Bodenheimer u. Ch. Bruhn, Z. physik. Chem. (B) 25, 319 [1934]; Faradayeffekt (H. Poltz, Z. physik. Chem. (B) 32, 243 [1936]; Grenzflächen (H. Dunken, Z. physik. Chem. 193, 40 [1943]; H. Dunken, I. Fredenhagen u. K. L. Wolf, Kolloid-Z. 95, 186 [1941]; Reibung und Schmierung (K. L. Wolf, diese Ztschr. 55, 295 [1942]; H. Dunken, I. Fredenhagen u. K. L. Wolf, Kolloid-Z. 101, 20 [1942].

Über die freie Drehbarkeit der CH₃-Gruppen bei Di-iso-propylketon und Di-n-propyläther

Von Prof. Dr. HARALD VOLKMANN¹⁾, z. Zt. Heidenheim-Brenz²⁾.

1. Einleitung

Durch die Entwicklung neuer physikalischer Theorien und Meßmethoden in den letzten 20 Jahren ist es gelungen, Fragen der Molekelstruktur mit Erfolg zu behandeln. Z. B. war es möglich, die Vorstellungen über den räumlichen Bau der Molekeln, die die klassische Stereochemie mit bewunderungswürdiger Intuition induktiv entwickelt hatte, auf das glänzendste zu bestätigen. Darüber hinaus ergab sich eine beträchtliche Vertiefung unserer Kenntnisse über die räumliche Anordnung der einzelnen Atome in der Molekel sowie über die Natur der Kräfte, die zwischen den einzelnen Atomen bzw. Atomgruppen wirken, wobei hervorgehoben sei, daß diese Schlüsse z. T. mit ganz verschiedenen Methoden unabhängig voneinander bestätigt werden konnten.

¹⁾ Herrn Professor Meerwein zum 70. Geburtstag gewidmet.

²⁾ Die Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der TH. Karlsruhe durchgeführt.

Sehr bewährt haben sich dabei u. a. die Methoden, die einen Einblick in den elektrischen Aufbau der Molekeln gewähren, wie z. B. Untersuchungen der Ladungsverteilung sowie der Beweglichkeit der Ladungen in der Molekel. Die Ladungsverteilung wird durch das permanente elektrische Dipolmoment μ charakterisiert, während die Polarisierbarkeit α ein Maß für die Beweglichkeit der Ladungen in der betr. Molekel darstellt. Bringt man nämlich eine Molekel in ein elektrisches Feld \mathcal{E} , z. B. das hochfrequente Feld einer Lichtwelle, so wird sie polarisiert, d. h. die einzelnen Ladungen werden in Richtung des Feldes oder in der entgegengesetzten Richtung verschoben. Dadurch entsteht in der Molekel ein induziertes elektrisches Moment $\mu_i = \alpha \mathcal{E}$. Dabei ist α das vom Felde 1 (in absoluten Einheiten gemessen) induzierte elektrische Moment oder die optische Polarisierbarkeit. Je größer diese ist, desto leichter lassen sich die Ladungen in der Molekel gegeneinander verschieben. Die Größe α