

## Zur physikalischen Chemie der Assoziations- und Aggregationserscheinungen

Von Dipl.-Chem. ROBERT WOLFF, Kirchheimbolanden/Pfalz, Laboratorium für Grenzflächenforschung

(Leiter: Prof. Dr. K. L. Wolf)

Die stöchiometrische Vereinigung von gleich- bzw. verschiedenartigen Molekeln zu Übermolekeln (Assoziaten) bzw. Molekelverbindungen (Aggregaten) wurde schon früher mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben. Die hierfür erforderlichen Formeln werden im folgenden verallgemeinert und auf die gasförmigen Übermolekelbildner ausgedehnt sowie zu Vergleichszwecken auf umkehrbare Hauptvalenzreaktionen anwendbar gemacht. Graphische Näherungsverfahren werden durch exakte Rechenverfahren ersetzt oder begründet. Die Methoden zur Bestimmung der Assoziationsenergie werden vervollständigt. Den reaktionsmechanischen, energetischen und morphologischen Gesetzmäßigkeiten der Assoziation und Aggregation können nunmehr auch thermodynamische zur Seite gestellt werden. Eine ausführliche Tabelle bringt die wichtigsten Daten über bisher erforschte Übermolekelgleichgewichte und vergleicht diese mit Hauptvalenzgleichgewichten.

### Grundlagen

Bei bestimmten Substanzen geben die Molekulargewichtsbestimmungen oft zu hohe und mit der Konzentration stetig wachsende Werte. Diese Erscheinung wurde bereits von E. Beckmann, K. F. v. Auwers und W. Biltz<sup>1)</sup> auf die Vereinigung mehrerer hauptvalenzmäßig abgesättigter Molekeln zu höher organisierten, selbständigen Teilchen molekularer Größe zurückgeführt. Man bezeichnet diese Teilchen als Übermolekeln (Assoziante) und ihre Bildung als Assoziation, wenn sich nur gleichartige Molekeln vereinigen; demgegenüber wird der Zusammenschluß verschiedenartiger Molekeln zu Molekelverbindungen (Aggregaten) als Aggregation bezeichnet. Das Auftreten von Assoziation und Aggregation wurde besonders von K. L. Wolf<sup>2)</sup> und Mitarbb. auf den Dipolcharakter der beteiligten Molekeln zurückgeführt. Auf dieser Grundlage beschreiben drei wesentliche Bestimmungsstücke das dem Massenwirkungsgesetz folgende<sup>3)</sup> Gleichgewicht zwischen Einer- und Übermolekeln bzw. Molekelverbindungen:

1.) Der Grad der Assoziation bzw. Aggregation innerhalb eines assoziierten bzw. aggregierten Systems, d. h. das Zahlenverhältnis von Übermolekeln bzw. Molekelverbindungen einerseits und Einermolekeln andererseits.

Zur Aufklärung des Assoziations- bzw. Aggregationsgrades dienen vor allem Molekulargewichtsbestimmungen. Leider liegen keinerlei Messungen zur Entscheidung der Frage vor, ob unter sonst gleichen Bedingungen die Kryoskopie zum gleichen Assoziationsgrad führt wie z. B. die UR-Spektroskopie. Erst wenn für möglichst viele assoziierende Substanzen die Assoziationsgrade nach beiden Verfahren für bestimmte Lösungsmittel bei jeweils

gleichen Temperaturen und Konzentrationen gemessen worden sind, kann aus der Reichweite der Übereinstimmung auf den Konzentrationsbereich geschlossen werden, innerhalb dessen die Idealgesetze der verdünnten Lösungen auf die Bestimmung von Molekulargewichten angewendet werden können, und innerhalb dessen evtl. auftretende (differentielle) Verdünnungswärmen als klein gegenüber der freien Energie der Verdünnung (diff. Verdünnungsarbeit) angesehen werden können.

2.) Die Festigkeit der gebildeten Übermolekeln und Molekelverbindungen, d. h. die bei der Assoziation und Aggregation freiwerdende molare Assoziations- und Aggregationsenergie.

Zu ihrer Bestimmung dienen hauptsächlich calorimetrische Messungen sowie die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der mit dem Assoziations- bzw. Aggregationsgrad symmetrisch gehenden Gleichgewichtskonstanten des Assoziations- bzw. Aggregationsgleichgewichtes. Die Sicherheit der nach dem letzteren Verfahren gewonnenen Werte hängt u. U. wieder von der Konzentrationsgrenze ab, bis zu der kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen noch sinnvoll sind.

3.) Die Art der gebildeten Übermolekeln und Molekelverbindungen, d. h. ihre Ladungs- und Raumsymmetrie; zu ihrer Erforschung dienen vor allem dielektrische Messungen.

Aus dem Assoziations- bzw. Aggregationsgleichgewicht werden noch zwei weitere, den gleichen Beschränkungen unterworfen Bestimmungstücke erschlossen:

4.) die (molare) maximale Assoziations- bzw. Aggregationsarbeit.

5.) die (molare) Assoziations- bzw. Aggregationsentropie.

Die Methoden zur exakten Berechnung und Messung der drei zuerst genannten Größen werden im folgenden vielfach erweitert und verallgemeinert; Berechnungsmöglichkeiten für die beiden zuletzt genannten Bestimmungstücke werden an dieser Stelle neu eingeführt. Die Theorie wird teils an solchen Substanzen geprüft, deren Assoziations- bzw. Aggregationszustand schon früher untersucht wurde, teils aber auch an noch nicht oder zu anderem Zweck experimentell bearbeiteten Verbindungen.

<sup>1)</sup> a) E. Beckmann, Z. physik. Chem. 2, 729 [1888]. b) K. F. v. Auwers, Z. physik. Chem. 72, 689 [1893]. c) W. Biltz, Z. physik. Chem. 27, 529 [1898]; 29, 249 [1899].

<sup>2)</sup> Letzte Veröffentlichung: K. L. Wolf u. R. Wolff, diese Ztschr. 67, 191 [1949].

<sup>3)</sup> a) G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A 182, 127 [1938] (Anwendung des MWG auf Polymerisationen). b) H. Dunker, Z. physik. Chem., Abt. B 45, 201 [1940]. c) K. L. Wolf, H. Dunker u. K. Merkel, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 287 [1940]. d) H. Kemper u. R. Mecke, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 229 [1940]; Naturwiss. 34, 583 [1939]. e) G. Metzger, Diss. Halle 1944. f) K. L. Wolf u. G. Metzger, Liebigs Ann. Chem. 563, 157 [1948].

## I. Gleichzählige Assoziation

### Grad der Übermolekelbildung

Verläuft die Assoziation so, daß aus stets der gleichen Anzahl  $f$  gleichartiger Einermolekeln  $E_1$  gemäß der Gleichung



eine  $f$ -zählige Übermolekel  $E_f$  unter Abgabe der (noch auf ein Mol zu beziehenden) Assoziationsenergie  $a_{1f}$  gebildet wird, so heißt die Übermolekelbildung gleichzählig. Liegen im Gleichgewicht die in der Konzentration  $n_0$  eingewogenen Einermolekeln noch in der Konzentration  $n_1$  und die Übermolekeln in der Konzentration  $n_f$  vor, so gilt für die durch das Verhältnis von gemessenem mittleren Molekulargewicht  $\bar{M}$  und Einermolekulargewicht  $M$  definierte „mittlere Zähligkeit“  $\bar{f}$  des Systems laut Mischungsregel

$$\bar{f} = \frac{\bar{M}}{M} = \frac{n_1 + f n_f}{n_1 + n_f} = \frac{n_0}{n_1 + n_f} \quad (2)$$

Daraus folgt über das Massenwirkungsgesetz

$$K_{1f} = \frac{n_f}{n_1^f} = \left[ \frac{\bar{f}(f-1)}{n_0(f-\bar{f})} \right]^{f-1} \cdot \frac{\bar{f}-1}{f-\bar{f}} \quad (3)$$

Da der Assoziationsgrad durch die Gleichung

$$\alpha = \frac{n_0 - n_1}{n_0} = \frac{f(\bar{M} - M)}{\bar{M}(f-1)} = \frac{f(\bar{f}-1)}{\bar{f}(f-1)} \quad (4)$$

definiert ist, gilt für die Gleichgewichtskonstante auch:

$$K_{1f} = \frac{n_f}{n_1^f} = \frac{\alpha}{n_0^{f-1} f(1-\alpha)^f} \quad (5)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{1f}$  kann also durch Messungen von  $\bar{f}$ , d. h. durch Molekulargewichtsbestimmung, oder durch Messungen von  $\alpha$ , d. h. durch Bestimmung z. B. des Verhältnisses des bei unendlicher Verdünnung und des bei der jeweiligen Konzentration  $n_0$  gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten der UR-Absorption oder auch des Verhältnisses entspr. Molpolarisationswerte ermittelt werden.

Für assoziierende Gase liefern Massenwirkungsgesetz und ideales Gasgesetz unter Beachtung der vorstehenden Überlegungen

$$\frac{K_{1f}}{(RT)^{f-1}} = \frac{(f-\alpha(f-1))^{f-1}}{p^{f-1} f^f (1-\alpha)^f} = p K_{1f} \quad (6)$$

Zur Umrechnung von  $\alpha$  und  $\bar{f}$  ineinander dient Gl. (4) bzw. ihre nach  $\bar{f}$  aufgelöste Form. Schließlich kann die bei der Einwaagekonzentration  $n_0$  jeweils vorliegende Einermolekelkonzentration  $n_1$  mit Hilfe der aus Gl. (2) folgenden Beziehung

$$n_1 = n_0 \cdot \frac{f-\bar{f}}{\bar{f}(f-1)} \quad (7)$$

berechnet werden.

Der Mittelwert der über einen größeren Konzentrationsbereich gemessenen  $K_{1f}$  ermöglicht den Vergleich zwischen der praktisch vorliegenden und der für einen speziellen Idealfall gleichzähliger Assoziation theoretisch gültigen  $(\bar{f}, n_0)$ - bzw.  $(\alpha, n_0)$ -Kurve und damit eine Aussage über den jeweiligen Assoziationstypus. Zunächst folgt aus den Gl. (2) und (3) die Beziehung

$$n_1^f + \frac{1}{f K_{1f}} n_1 - \frac{1}{f K_{1f}} n_0 = 0 \quad (8)$$

Aus dieser Gleichung können die idealen  $n_1$  für  $f \leq 4$  auf elementarem und für  $f > 4$  auf graphischem Wege aus den  $n_0$  und der mittleren  $K_{1f}$  berechnet werden. Die für  $n_0$  gültigen Idealwerte von  $\bar{f}$  bzw.  $\alpha$  können dann mit Gl. (2) und (3) bzw. (4) über die  $n_1$  berechnet werden. Die so er-

mittelten (idealen)  $(\bar{f}, n_0)$ -Kurven zeigen eine merkwürdige Besonderheit: durch Differentiation folgt nämlich aus den Gl. (2) und (3)

$$\lim_{n_0 \rightarrow 0} \frac{d\bar{f}}{dn_0} = 0 \text{ für } f > 2, \text{ bzw. } \lim_{n_0 \rightarrow 0} \frac{d\bar{f}}{dn_0} = K_{12} \text{ für } f = 2. \quad (9)$$

Während also für  $f > 2$  die Kurven parallel zur Abszisse ( $n_0$ -Achse) in den Koordinatenursprung einmünden, geschieht dies für  $f = 2$  mit endlicher Steigung.

### Beispiele

Die formalen Ergebnisse unserer bisherigen Betrachtungen prüfen wir an einigen praktischen Beispielen für  $f \leq 4$ . Dabei ist zu bemerken, daß Annahmen über den Assoziationstypus der zu betrachtenden Substanzen (t-Butanol, Pyrazol und Monocarbonsäuren) vorläufig nur aus der Untersuchung des Grades der Assoziation erschlossen werden können und später zweckmäßig durch die Untersuchung von Art und Festigkeit der Assoziate unterstützt werden müssen.

Die Fähigkeit des tert. Butanols, mit anderen Hydroxyl-Verbindungen wie Phenol, Dioxybenzolen u. a. vierzählige Molekelverbindungen vom Typus  $(ROH)_4$  ( $\bar{ROH})_2$  zu bilden, wurde bereits von *Kreman* und *Wlk*<sup>1)</sup> beobachtet. Daneben ergaben vor allem Molekulargewichtsbestimmungen durch *Steurer*<sup>5)</sup> in Cyclohexan bei 6°C, daß das t-Butanol auch zu gleichzähliger Assoziation neigt, die offenbar bei der Zähligkeit  $f = 4$  endet. Bild 1.

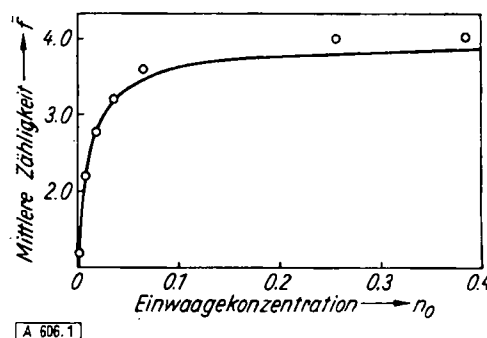


Bild 1  
Übermolekelbildung von t-Butanol in Cyclohexan bei 6°C (*Steurer*)  
(oooo gemessen; — berechnet mit  $K_{14} = 1.10 \cdot 10^{-4}$ )

Die geringfügige Überschreitung dieses Wertes bei höheren Konzentrationen ist, da noch anzustellende sterische Überlegungen Zähligkeiten  $f > 4$  überaus unwahrscheinlich machen, auf die beschränkte Leistungsfähigkeit der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung zurückzuführen, die bei den höheren Konzentrationen mit den üblichen Mängeln (Abweichung vom Raoult'schen Gesetz usw.) behaftet ist. Außerdem nehmen die für andere Assoziationstypen theoretisch berechneten  $(\bar{f}, n_0)$ -Kurven einen spezifisch anderen Verlauf. Die mit Gl. (3) für den Assoziationszustand des t-Butanols in Cyclohexan bei 6°C zu  $1.0 \cdot 10^{-4}$  berechnete Gleichgewichtskonstante  $K_{14}$  stimmt genau mit dem von *Dunken*<sup>3b)</sup> nur graphisch ermittelten Wert überein. Für andere Lösungsmittel und Temperaturen sowie für die Assoziation im Dampfzustand finden wir die in Tabelle 4 zusammengestellten, hauptsächlich auf *Merkel*<sup>6)</sup>, *Hennings*<sup>7)</sup>, *Hoffmann*<sup>8)</sup> und *Steurer*<sup>5)</sup> zurückgehenden Ergebnisse, die im einzelnen ebenfalls die Annahme der Bildung von Vierermolekeln rechtfertigen.

<sup>1)</sup> R. Kreman u. Wlk, Mh. Chem. 40, 205 [1919].

<sup>2)</sup> a) E. Steurer, Diss. Würzburg 1937. b) E. Steurer u. K. L. Wolf, Z. physik. Chem., Abt. B 39, 109 [1938].

<sup>3)</sup> a) K. Merkel, Nova acta Leopoldina, 9, Nr. 61, 243 ff. [1940]. b) Vgl. auch <sup>3)</sup>.

<sup>7)</sup> Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935; Z. physik. Chem., Abt. B 28, 267 [1935].

<sup>8)</sup> E. G. Hoffmann, Z. physik. Chem., Abt. B 53, 179 [1943]. Ob die hier für das t-Butanol neben starker Vierermolekelbildung gefundene Doppelmolekelbildung sowie die in Cyclohexan bei Zimmertemperatur gefundene Dreiermolekelbildung tatsächlich zutrifft, dürfte nur durch genaue Molekulargewichtsbestimmungen zu bestätigen sein.

Ein gut ausgeprägtes Beispiel für die ausschließliche Bildung von Dreiermolekeln liefert das Pyrazol, dessen Assoziationszustand von *Hückel, Datow und Simmersbach*<sup>9)</sup> in verschiedenen Lösungsmitteln eingehend untersucht wurde. Dabei dürfte den Autoren, die zu dem Ergebnis bevorzugter Doppelmolekelbildung gelangten, entgangen sein, daß für die Lösung des Pyrazols in Cyclohexan bereits bei der kleinsten gemessenen Konzentration die mittlere Zähligkeit  $\bar{f} = 2$  erreicht ist und dann weiter langsam ansteigt, ohne den Wert  $\bar{f} = 3$  innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereichs zu überschreiten. Dieses Verhalten des Pyrazols in Cyclohexan findet sein Analogon in der Vierermolekelbildung des t-Butanols im gleichen Lösungsmittel, wo die Zähligkeitskurve bei den niedrigen Konzentrationen steil ansteigt, um bei  $\bar{f} \sim 3$  scharf umzubiegen und dann langsam den Wert  $\bar{f} = 4$  zu approximieren. Auch in Benzol wird, wenn auch erst bei mittleren Konzentrationen, der Wert  $\bar{f} = 2$  so stark überschritten, Bild 2, daß mit einer bevorzugten Doppelmolekelbildung wohl kaum gerechnet werden darf. Dagegen

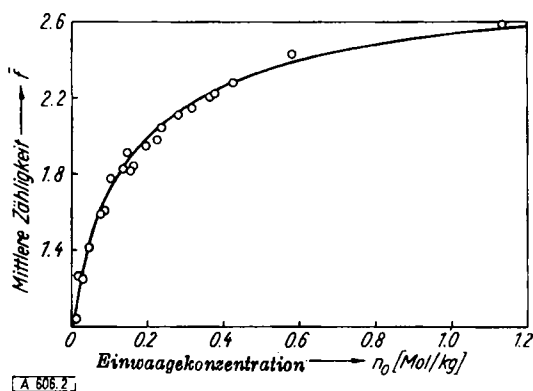
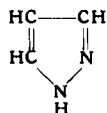


Bild 2  
Mittlere Zähligkeiten von Pyrazol in Benzol bei 6°C (— mit  $K_{12} = 0,0025 \text{ kg}^2/\text{mol}^2$  berechnete Kurve; oooo Meßwerte)

ergibt die Auswertung der genannten Untersuchungen bei Annahme ausschließlicher Dreiermolekelbildung ein außerordentlich geschlossenes Bild. Die Gleichgewichtskonstanten  $K_{12}$  zeigen in allen Lösungsmitteln keine Abhängigkeit von der Konzentration, sondern unterliegen lediglich den bei kryoskopischen Bestimmungen üblichen geringen Schwankungen. Sie sind mit weiteren Beispielen für die Bildung von Dreiermolekeln wiederum der Tabelle 4 zu entnehmen.

Von den in unpolaren Lösungsmitteln ausschließlich Doppelmolekeln bildenden Substanzen sind vor allem die Monocarbonsäuren zu nennen, die von *Metzger*<sup>3e, 3f)</sup> genauer untersucht wurden. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Meßwerte mit den berechneten ( $\bar{f}$ ,  $n_0$ )-Kurven zeigt Bild 3 am Beispiel der Phenyllessigsäure.

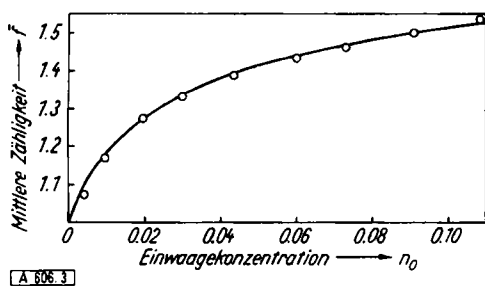


Bild 3  
Doppelmolekelbildung von Phenyllessigsäure in Benzol bei 80°C (ooo gemessen; — mit  $K_{12} = 0,333 \cdot 10^3$  berechnet)

<sup>9)</sup> W. Hückel, J. Datow u. E. Simmersbach, Z. physik. Chem., Abt. A 186, 129 [1940].

Weitere ebullioskopische Messungen bei 80°C in Benzol und Cyclohexan nach einer präzisierten Differentialmethode ergaben, daß die Gleichgewichtskonstanten  $K_{12}$  unabhängig von der Kettenlänge in Benzol etwa  $0,3\text{--}0,5 \cdot 10^3$ , in Cyclohexan etwa  $0,2\text{--}0,3 \cdot 10^3 \text{ l/mol}$  betragen. Schwächere Assoziation, als auf Grund dieses Befundes zu erwarten wäre, tritt bei der Salizylsäure durch Konkurrenz einer intramolekularen Assoziation auf, stärkere bei der Benzoesäure, da der Benzol-Kern durch Induktionswirkung eine stärkere Bindungsenergie auslösen dürfte. Die Phenyllessigsäure zeigt jedoch bereits wieder den normalen Wert. Zu den weiteren zweizählig assoziierenden Substanzen gehören in erster Linie die Säureamide. Hierüber informiert wiederum Tabelle 4.

### Festigkeit der Übermolekelbindungen

Die Assoziationsenergie (Bildungswärme)  $a_{1f}$  von  $f$ -zähligen Übermolekeln bestimmen wir am einfachsten aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_{1f}$ . Für die angenäherte Berechnung der molaren Assoziationsenergie  $A_{1f} = N_L \cdot a_{1f}$  folgt aus der Reaktionsisochoren

$$d \ln K_{1f}/dT = -A_{1f}/RT^2$$

die Beziehung

$$A_{1f} = - \frac{2,3026 \cdot (\log K_{1f}(T_2) - \log K_{1f}(T_1)) \cdot RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (10)$$

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung von  $A_{1f}$  beruht auf der Messung der molaren inneren Verdampfungswärme  $\lambda_{iM}$  und der gesamten molaren Oberflächenarbeit  $\Sigma_M$  der assoziierenden Verbindung. Falls nämlich zur Beförderung einer (zunächst als nicht assoziiert angenommenen) Molekel aus dem Flüssigkeitsinneren in die Oberfläche die Hälfte derjenigen Arbeit geleistet werden müßte, die zur Überführung aus dem Inneren in den Dampfraum notwendig ist, so sollte der als *Stefansche* Zahl bezeichnete Quotient  $\phi = \lambda_{iM}/\Sigma_M$  den Wert 2 annehmen. Indessen ergibt eine einfache Betrachtung der Packungsverhältnisse, daß die Koordinationszahl einer Oberflächenmolekel größer als halb so groß wie diejenige einer Molekel im Flüssigkeitsinneren sein muß. Die genaue Berechnung<sup>10)</sup> ergibt, daß  $\phi = Z/(Z-X)$  zu setzen ist, wenn  $Z$  und  $X$  die Koordinationszahlen im Innern bzw. in der Oberfläche der Flüssigkeit bezeichnen. Für die am häufigsten vorkommende hexagonal dichteste Kugelpackung hat dann  $\phi$  den Wert 3. Liegt nun gleichzählige Assoziation vor, so läßt sich  $\lambda_{iM}$  in einen zur Verdampfung unter Erhaltung des Assoziationszustandes notwendigen Anteil  ${}_0\lambda_{iM} = 3 \cdot \Sigma_M$  und einen zur Dissoziation der verdampften Übermolekeln erforderlichen Energieanteil  $-\alpha A_{1f}/f$  zerlegen. Es gilt dann:

$$A_{1f} = f \cdot \frac{3 \cdot \Sigma_M - \lambda_{iM}}{\alpha} = f \cdot \frac{3-\phi}{\alpha} \cdot \Sigma_M \quad (11)$$

Neben dem beschriebenen Verfahren kann  $A_{1f}$  vor allem aus der molaren Mischungswärme bestimmt werden.

Wird nämlich eine in Lösung assoziierende Verbindung von der Konzentration  $n_0$  auf die Konzentration  $n'_0$  verdünnt, so muß sich das Assoziationsgleichgewicht nach der Seite des geringeren Assoziationsgrades verschieben. Demnach kann aus der differentiellen Verdünnungswärme, d. h. aus der Differenz  $\Delta Q_M$  der jeweils auf ein Mol bezogenen molaren Mischungswärmen  $Q_{Mn_0}$  und  $Q_{Mn'_0}$ , der für die (bei Verdünnung von  $n_0$  auf  $n'_0$ ) zu dissoziierenden Nebenvalenzbindungen notwendige Energiebetrag durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Mischungswärmen

<sup>10)</sup> H. Klaproth, Diss. Halle 1940; Nova acta Leopoldina 9, Nr. 61.  
b) R. Grafe, Diss. Halle 1942; Nova acta Leopoldina 72, Nr. 81.  
c) K. L. Wolf: Theoretische Chemie, Verlag J. A. Barth, Leipzig 1954, 3. Aufl.

bestimmt werden. Hierzu muß zunächst aus der Gleichgewichtskonstanten  $K_{lf}$  mit Hilfe von Gl. (3) und (7) der Meßwert bzw. mit Gl. (3) und (8) der theoretische Wert der Konzentration  $n_f$  der f-zähligen Übermolekeln und so die Gesamtzahl  $Z_{n_0} = (f-1)n_f/n_0 = (f-1)\alpha_f/f$  der bei der Konzentration  $n_0$  im Mol vorhandenen (Mole) Nebenvalenzbindungen berechnet werden, wobei  $\alpha_f = n_f/n_0$  das Verhältnis der Molenzahl der zu f-zähligen Übermolekeln assoziierenden zur Molenzahl der tatsächlich eingewogenen Einermolekeln angibt.

Für  $A_{lf}$  folgt:

$$A_{lf} = \frac{Q_{Mn_0} - Q_{Mn_0'}}{Z_{n_0} - Z_{n_0'}} (f-1) = \frac{\Delta Q_M}{\Delta Z} (f-1). \quad (12)$$

Daneben wird  $A_{lf}$  in erster Näherung über die additive Zusammensetzung der molaren Mischungswärme  $Q_M$  aus der molaren inneren Verdampfungswärme  $\lambda_{iM} = {}_0\lambda_{iM} + A_{lf}/f$ , der Lösungs- und der Solvatationswärme abgeschätzt werden können.

Schließlich kann die Assoziationsenergie  $A_{lf}$  mit Hilfe des *Coulombschen* Gesetzes auf elektrostatischer Grundlage berechnet werden, soweit wenigstens die Nebenvalenzbindungen auf die Wirkung elektrostatischer Dipolkräfte zurückzuführen sind, d. h. also immer dann, wenn die Molekeln der assoziierenden Substanzen Dipolcharakter besitzen.

Für die Bildungsenergie  $a_{lf}$  einer unpolaren f-zähligen Dipolkette, Bild 4a, folgt dann unter Vernachlässigung der Dispersionskräfte durch Summierung der Anziehungs- und Abstoßungskomponenten  $a_{lf} \rightarrow \leftarrow$  bzw.  $a_{lf} \leftarrow \rightarrow$

$$a_{lf} = -2e^2 \left[ \sum_{n=1}^{f-1} (-1)^{n+1} \frac{n}{f-n} + \sum_{n=1}^{f-1} (-1)^n \frac{n}{\sqrt{d^2 + (f-n)^2 r^2}} \right], \quad (13)$$

wenn  $d$  die Länge des Dipols mit dem Moment  $\mu = ed$  und  $r$  den kleinsten Dipolabstand bezeichnet. Entsprechend ergibt sich für die Bildungsenergie einer polaren Übermolekelkette, Bild 4b,

$$a_{lf} = -e^2 \left[ \sum_{n=1}^{f-1} \frac{n}{(f-n)r + (f-n+1)d} + \sum_{n=1}^{f-1} \frac{n}{(f-n)r + (f-n-1)d} - 2 \sum_{n=1}^{f-1} \frac{n}{(f-n)(r+d)} \right] \quad (14)$$

und für die Bildung ringförmig geschlossener (unpolarer) Übermolekeln, Bild 4c,

$$a_{lf} = -fe^2 \left[ \left( \frac{F_1(f)}{r} + \frac{F_2(f)}{d + 2r \sin \delta_1} + \frac{F_4(f)}{r + 2d \sin \delta_1} + \frac{F_5(f)}{d + 2r \sin \delta_1 + 2d \sin \delta_2} + \frac{F_6(f)}{r + 2d \sin \delta_1 + 2r \sin \delta_2} + \frac{F_7(f)}{d + 2r \sin \delta_1 + 2d \sin \delta_2 + 2r \sin \delta_3} + \frac{F_8(f)}{r + 2d \sin \delta_1 + 2r \sin \delta_2 + 2d \sin \delta_3} + \dots + \frac{F_f(f)}{\dots} \right) - \left( \sqrt{\left( d + 2r \sin \delta_1 + 2d \sin \delta_2 + 2r \sin \delta_3 + \dots + 2(r, d) \sin \delta_{\frac{f}{2}-1} \right)^2 + d^2} + \frac{2 F_2(f)}{\sqrt{(d + r \sin \delta_1)^2 + (r \cos \delta_1)^2}} + \frac{2 F_5(f)}{\sqrt{(d + 2r \sin \delta_1 + d \sin \delta_2)^2 + (d \cos \delta_2)^2}} + \frac{2 F_7(f)}{\sqrt{(d + 2r \sin \delta_1 + 2d \sin \delta_2 + r \sin \delta_3)^2 + (r \cos \delta_3)^2}} + \dots \right) \right] \quad (15)$$

mit  $F(f) = 1$  für geradzählige und  $F(f) = 0$  für ungeradzählige  $f$ , sowie mit  $F_n(f) = 1$  für  $n \leq f$  und  $F_n(f) = 0$  für  $n > f$ , wobei

$$\delta_n = 2\pi \left( \frac{f-2n}{4f} \right)$$

zu setzen ist.

Daraus folgt jeweils für die Bildungsenergie eines Moles f-zähliger Übermolekeln

$$A_{lf} = N_L a_{lf} [\text{erg}] = 2,391 \cdot 10^{-11} N_L a_{lf} [\text{kcal}]. \quad (16)$$

### Beispiele

Wenden wir die Gl. (10) bis (16) auf die oben untersuchten Substanzen an, so ergeben sich zunächst für das t-Butanol die folgenden Verhältnisse. Aus der gesamten molaren Oberflächenenergie  $\Sigma_M = 1,4$  kcal/Mol und der molaren inneren Verdampfungswärme  $\lambda_{iM} = 10$  kcal/Mol folgt für die *Stefansche* Zahl der Wert  $\varphi = 7$ . Hieraus berechnen wir, da wir den Assoziationsgrad  $\alpha$  in der reinen flüssigen Phase gleich 1 setzen dürfen, mit Gl. (11) die Assoziationsenergie  $A_{11} = -22,4$  kcal/Mol Vierermolekeln. Etwas kleinere Werte größerer Genauigkeit, die zwischen  $-19,4$  und  $-20,5$  kcal/Mol Vierermolekeln liegen und in Tabelle 4 spezifiziert sind, erhalten wir aus der Temperaturabhängigkeit von  $K_{11}$  mit Gl. (10). Etwa ebenso groß ist der aus den Messungen der molaren Mischungswärmen in Hexan bei  $20^\circ$  von *Pahlke*<sup>11)</sup> und aus den Messungen der Assoziationsgrade in Cyclohexan bei  $21,5^\circ$  von *Hoffmann*<sup>8)</sup> mit Gl. (12) berechnete Wert von  $-20,4$  kcal/Mol Vierermolekeln, wobei nach *Wolf, Frahm* und *Harms*<sup>12)</sup> die Verschiedenheit der beiden Lösungsmittel nicht merklich in Erscheinung treten dürfte. Für den Gaszustand errechnen wir aus den Dampfdruckmessungen von *Steurer* etwa im Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten größere Werte von  $-28$  bis  $-34$  kcal/Mol Vierermolekeln. Hiermit vergleichbar sind die für verschiedene Strukturmöglichkeiten der t-Butanol-Vierermolekel elektrostatisch berechneten Werte der Tabelle 1. Welche Rückschlüsse auf die Art der Assoziate wir aus den berechneten Bildungsenergiebeträgen ziehen können, wird weiter unten diskutiert werden.

Zur Erforschung des Assoziationszustandes des Pyrazols waren nur kryoskopische Messungen verfügbar; die Bildungsenergie der Pyrazol-Dreiermolekeln konnte also nicht aus der Temperaturabhängigkeit von  $K_{13}$  bestimmt werden. Auch die von *Hückel*<sup>9)</sup> gemessenen Mischungswärmen eignen sich nicht zur Bestimmung von  $A_{13}$ , da diese bei niedrigeren Konzentrationen kleiner als bei höheren gemessen wurden, was für  $A_{13}$  einen positiven Wert liefern würde. Dagegen ermitteln wir aus der *Stefanschen* Zahl  $\varphi = 6$  und der Oberflächenspannung  $\sigma = 31,48$  erg/cm<sup>2</sup> ( $80,5^\circ\text{C}$ ) den Näherungswert  $A_{13} \sim -15$  bis  $-16$  kcal/Mol Dreiermolekeln.

Als sehr genau dürfen wir den von *Metzger*<sup>3e, 3f)</sup> aus kryoskopischen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen von Benzoesäure in Cyclohexan gewonnenen Wert der Bildungsenergie  $A_{12} = -10,5$  kcal/Mol Doppelmolekeln betrachten. Für die benzolische Lösung fand *Metzger* aus eigenen ebullioskopischen Messungen und Präzisionsbestimmungen von *Peterson* und *Rodebush*<sup>13)</sup> den gleichen Wert. Dagegen ist der von *Dohse* und *Dunkel*<sup>14)</sup> aus osmotischen Messungen gefundene Wert von  $-11,2$  kcal/Mol Doppelmolekeln als etwas zu hoch anzusehen. Im Gaszustand wurde insbesondere die Essigsäure von *Fenton* und *Garner*<sup>15)</sup> untersucht. Dem aus ihren Messungen gefundenen  $A_{12}$ -Wert von  $-13,8$  kcal/Mol Doppelmolekeln und dem für den gelösten Zustand gültigen Wert gegenüber dürfte der von *Gilette* und *Sherman*<sup>16)</sup> für Ameisensäure unter Zugrundelegung des

<sup>11)</sup> H. Pahlke, Diss. Kiel 1935.

<sup>12)</sup> K. L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms, Z. physik. Chem., Abt. B 36, 237 [1937].

<sup>13)</sup> Peterson u. W. H. Rodebush, J. physic. Chem. 32, 709 [1928].

<sup>14)</sup> H. Dohse u. M. Dunkel, J. chem. Soc. London 1930, 2409.

<sup>15)</sup> M. Fenton u. W. E. Garner, J. chem. Soc. London 1930, 694.

<sup>16)</sup> R. H. Gilette u. A. Sherman, J. Amer. chem. Soc. 58, 1135 [1936].

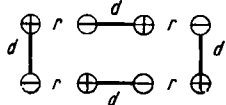
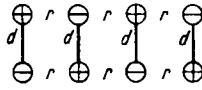
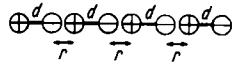
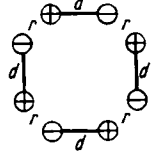
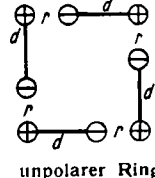
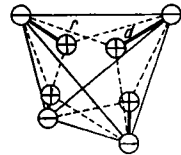
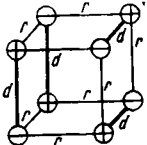
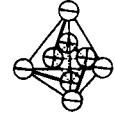
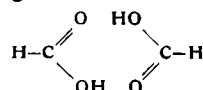
Modell	Berechnung von $a_{14}$	$r$ [Å]	$d$ [Å]	$A_{14}$ [kcal/Mol]	
 unpolare Kette	$2e^2 \left[ \left( \frac{3}{r} + \frac{2}{r\sqrt{5}} + \frac{1}{3r} \right) - \left( \frac{3}{r\sqrt{2}} + \frac{2}{2r} + \frac{1}{r\sqrt{10}} \right) \right]$ (für $r = d$ )	1,0	1,0	-58,5	
		1,5	1,5	-39,0	
		1,8	1,8	-32,5	
 unpolare Kette	Gl. (13) mit $f = 4$	1,0	1,0	-58,5	
		1,2	1,0	-38,8	
		1,3	1,0	-33,2	
 polare Kette	Gl. (14) mit $f = 4$	1,0	1,0	-39,7	
		1,1	1,0	-34,2	
		1,3	1,0	-24,2	
 unpolarer Ring	Gl. (15) mit $f = 4$	1,0	1,0	-53,0	
		1,2	1,0	-37,3	
		1,3	1,0	-31,9	
 unpolarer Ring	$2e^2 \left[ \left( \frac{2}{r} + \frac{2}{\sqrt{(r+d)^2 + d^2}} + \frac{2}{\sqrt{(r+d)^2 + r^2}} \right) - \left( \frac{1}{\sqrt{2(r+d)^2}} + \frac{1}{\sqrt{2(r^2 + d^2)}} + \frac{2}{\sqrt{d^2 + r^2}} + \frac{2}{r+d} \right) \right]$	1,0	1,0	-38,6	
		1,1	1,0	-30,5	
		1,3	1,0	-19,7	
 Pyramiden-(Tris-)Tetraeder	$2e^2 \left[ \left( \frac{4}{r} + \frac{2}{\sqrt{2}(\sqrt{r^2 - h^2}) + h} \right) - \left( \frac{3}{\sqrt{3}(\sqrt{r^2 - h^2})} + \frac{3}{\frac{2}{3}\sqrt{6}(\frac{\sqrt{2}}{4}\sqrt{r^2 - h^2} + h)} \right) \right]$ $h = \text{Höhe der Pyramiden über den Tetraederflächen}$	$\frac{r}{3} \sqrt{3} - 0,1 \text{ Å}$	1,0	1,0	-63,8
		$\frac{r}{3} \sqrt{3} - 0,2 \text{ Å}$	1,0	1,0	-47,5
		$\frac{r}{3} \sqrt{3} - 0,3 \text{ Å}$	1,0	1,0	-32,7
 Hexaeder	wie Tristetraeder mit $h = \frac{r}{3} \sqrt{3}$	1,0	1,0	-67,0	
		1,5	1,5	-44,7	
		2,0	2,0	-33,5	
 Tetraeder	wie Tristetraeder mit $h = 0$	1,0	1,0	+114,0	
		2,0	2,0	+57,0	
		3,0	3,0	+38,0	

Tabelle 1  
Elektrostatische Berechnung der Bildungsenergie  $A_{14}$  bei vierzähliger Übermolekelstruktur

aus der Beobachtung der Elektronenstreuung gewonnenen Modells



wellenmechanisch berechnete Betrag von -23,8 kcal/Mol Doppelmolekeln als zu hoch gelten.

#### Art der Übermolekeln

Die Gl. (13) bis (16) sollten bei genauer Kenntnis der Assoziationsenergie einer im Dampfzustand assoziierenden Substanz eine Aussage über die Art der gebildeten Übermolekeln ermöglichen. Ein Vergleich der nach den genannten Meßverfahren erhaltenen  $A_{14}$ -Werte mit den

auf elektrostatischer Grundlage berechneten (theoretischen) Werten müßte die Frage beantworten können, ob

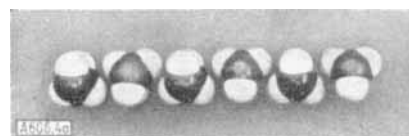


Bild 4a. Unpolare Übermolekelkette

eine polare oder unpolare, ketten- oder ringförmige Assoziation (vgl. Bild 4) vorliegt, falls gleichzeitig die inter- und intramolekularen Abstände z. B. aus Beobachtungen der Elektronen- oder Röntgenstrahlenstreuung bekannt sind.

Da aber Präzisionsbestimmungen von  $A_{12}$  nicht vorliegen, gab bisher fast nur die dielektrische Untersuchung Aufschlüsse über die Art der Übermolekelbindungen. Insbesondere erschien die Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation in dipollosen Lösungsmitteln und innerhalb solcher Konzentrationsbereiche, in denen die Dielektrizitätskonstanten noch klein

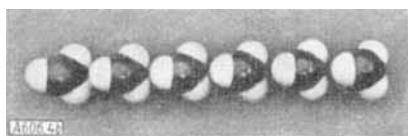


Bild 4b. Polare Übermolekelkette

sind, zur Klärung dieser Frage geeignet. Eine Abweichung von der Mischungsregel sollte zunächst anzeigen, ob eine Übermolekelbildung überhaupt vorliegt. Erst aus der Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation kann bei monotonem Abfall der Kurve in dem betreffenden Konzentrationsbereich vorwiegend auf die Bildung von unpolaren Übermolekeln und bei positivem Kurvenanstieg auf die Bildung von polaren Übermolekeln geschlossen werden.

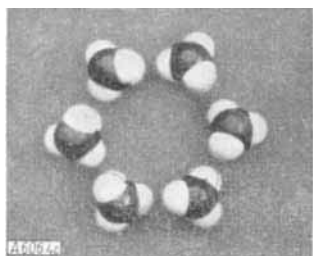


Bild 4c. Unpolarer Übermolekelring

Bedeutet  $c$  den Molenbruch,  $\rho$  die Dichte,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante,  $M$  das Molekulargewicht,  $P$  die Molekularpolarisation und  $R$  die Molekularrefraktion, so gilt für die Berechnung

$$\text{nach Debye}^{17)} \\ P_{12} = \frac{(\epsilon_{12}-1)}{(\epsilon_{12}+1)} \cdot \frac{M_{12}}{\rho_{12}} \quad (17a)$$

$$P_2 = \frac{(\epsilon_2-1)}{(\epsilon_2+1)} \cdot \frac{M_2}{\rho_2} \quad (18a)$$

oder nach Kirkwood-Onsager<sup>18)</sup>

$$P_{12} = \frac{(\epsilon_{12}-1) \cdot (2\epsilon_{12}+1)}{9\epsilon_{12}} \cdot \frac{M_{12}}{\rho_{12}} \quad (17b)$$

$$P_2 = \frac{(\epsilon_2-1) \cdot (2\epsilon_2+1)}{9\epsilon_2} \cdot \frac{M_2}{\rho_2} \quad (18b)$$

$$\text{und ferner } M_{12} = c_1 M_1 + c_2 M_2 \quad (19)$$

$$\text{sowie } P_1 = \frac{P_{12} - c_2 P_2}{c_1} \quad (20)$$

wobei sich der Index 1 auf die gelöste Substanz, 2 auf das Lösungsmittel und 12 auf die Lösung bezieht. In die Molekularpolarisation  $P_1$  geht nun sowohl die für die Ausrichtung der Dipole maßgebliche Orientierungspolarisation  $P'_1$  als auch die auf Ladungsverschiebung beruhende Induktionspolarisation  $P''_1$  ein.

Die Induktionspolarisation  $P''$  kann wiederum in zwei die Elektronen- bzw. Atomverschiebungspolarisation messende Komponenten aufgespalten werden. Die erste wird mit  $P'_{EL}$ , die letzte mit  $P'_{UR}$  bezeichnet, da die durch Atomschwingungen erzeugten Eigenfrequenzen im ultraroten Spektralgebiet (UR) liegen. Nach der Theorie<sup>17)</sup> kann  $P'_{EL}$  als gleichbedeutend mit der auf un-

endlich lange Wellen bezogenen Molekularrefraktion  $R_{1\infty}$  angesehen und  $P'_{UR}$  mit  $0,15 \cdot R_{1\infty}$  angesetzt werden. Es gilt dann die Beziehung

$$P'_1 = P_1 - 1,15 R_{1\infty} \quad (21)$$

Auf die Diskussion der unterschiedlichen Berechnungsarten nach Debye und Kirkwood-Onsager, von denen die letztere sich immer mehr durchzusetzen beginnt, muß hier verzichtet werden. Dagegen wollen wir die Leistungsfähigkeit des dielektrischen Verfahrens für unsere Zwecke wieder am praktischen Beispiel untersuchen.

### Beispiele

Die von Hennings<sup>7)</sup> für t-Butanol in Benzol und Hexan bei 7°C und 30°C gemessenen und nach der Debye'schen Theorie ausgewerteten Polarisationskurven zeigen mehrere Extremwerte (d. h. Maxima bzw. Minima). Eine Aussage über den Assoziationsgrad oder die Gleichgewichtskonstante wird unter diesen noch ungeklärten, an den Alkoholen aber häufig beobachteten Verhältnissen hinfällig oder hat nur Näherungscharakter. So sind z. B. die in Tabelle 4 für die Lösung von t-Butanol in Hexan bei 7°C und 30°C angegebenen Werte von  $K_{12}$  und  $A_{12}$  aus den Polarisationsmessungen von Hennings unter der Annahme berechnet worden, daß die Ausbildung der unpolaren Übermolekeln schon beim ersten Minimum abgeschlossen ist. Tatsächlich verläuft aber die Polarisationskurve bei höheren Konzentrationen nach Durchgang durch ein Maximum nochmals mit negativer Steigung. Für die Aufklärung der Struktur der Vierermolekel des t-Butanols reichen aber Angaben dieses Unsicherheitsgrades nicht aus. Wir versuchen daher, das Problem in anderer Weise anzugreifen.

Wie weiter unten gezeigt wird, beträgt die Dissoziationsenergie der in den assoziierten Alkoholen vorliegenden OH—OH-Nebenvalenzbindung ziemlich genau 5 kcal/Mol-Bindungen. Besitzt nun die Vierermolekel des t-Butanols die Gestalt einer offenen (polaren oder unpolaren) Kette, d. h. also 3 der beschriebenen Bindungen, so müßte die Assoziationsenergie  $3 \cdot (-5) = -15$  kcal/Mol Vierermolekeln betragen. Der oben mitgeteilte Meßwert von rd. -20 kcal/Mol Vierermolekeln weist also mit Bestimmtheit auf das Vorliegen von 4 Bindungen hin. Infolgedessen ist mit einer abgeschlossenen — ebenen oder räumlichen — Anordnung der Einermolekeln im Gesamtverband zu rechnen.

Eine Übersicht über solche Konfigurationen von Vierermolekeln gibt Tabelle 1. Wie wir sehen, scheidet die rein tetraedrische, nur positive  $A_{12}$ -Werte zulassende Struktur von vornherein aus. Andererseits läßt die ausgesprochene Trägheit des t-Butanols gegenüber Hauptvalenzreaktionen erwarten, daß eine ebene Symmetrierung, bei

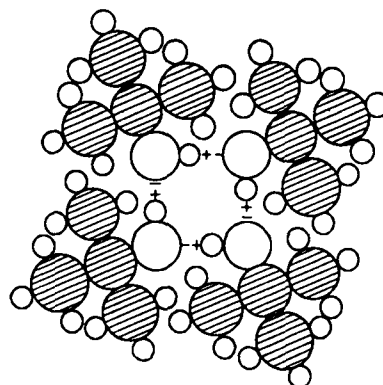


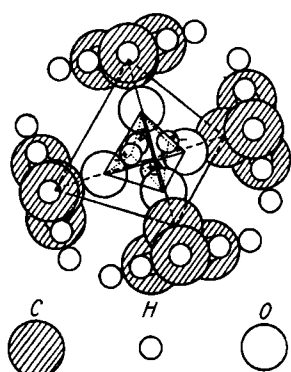
Bild 5a. Ebenes Kugelmodell

welcher die OH-Gruppen auch bei Bildung geschlossener Assoziate immer noch in mehr oder minder starkem Maße zugänglich sein sollten (Bild 5a und 6a), nicht stattfindet.

<sup>17)</sup> Zusammenfassende Darstellung: O. Fuchs u. K. L. Wolf: Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Akad. Verlagsges. GmbH, Leipzig 1935, Bd. 6/1.

<sup>18)</sup> a) I. Kirkwood, J. chem. Physics 4, 592 [1936]; 7, 911 [1939].  
b) L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 [1936].

So zeigten Untersuchungen von Gauditz<sup>19)</sup> daß bei der Halbacetal-Bildung zwischen Propionaldehyd und den homologen Alkoholen in Heptan bei einer Aldehyd-Anfangskonzentration von 0,2 Mol/l durchweg 15 bis 30% Halbacetal mit 70 bis 85% Aldehyd im Gleichgewicht stehen, während beim t-Butanol die Prozentzahlen 0 bzw. 100% betragen. Dieser Befund wird vor allem unterstützt durch die starke sterische Abschirmung der nach aller Wahrscheinlichkeit als Tris- oder Pyramidentetraeder assoziierten vier OH-Gruppen (Bild 5b und 6b) durch die CH<sub>3</sub>-Substituenten des tertiären Kohlenstoffatoms, die nach Ramsauer<sup>20)</sup> bei einer



A 606.5b

Bild 5b. Räumliches Kugelmodell

CH<sub>3</sub>...OH-Entfernung von rd. 2,1 Å eine erhebliche Aufspreizung aus der Tetraederkonfiguration mit einer Winkelung von 90° statt 110° aufweisen, wobei nach Briegleb und Wolf<sup>21)</sup> auf Grund der positiven Kerr-Konstanten noch mit einer Valenzwinkelung am Sauerstoff zu rechnen ist. Die Sauerstoff-Atome der t-Butanol-Molekeln würden demnach auf den Ecken eines das vierzählige Assoziat figurierenden Tetraeders

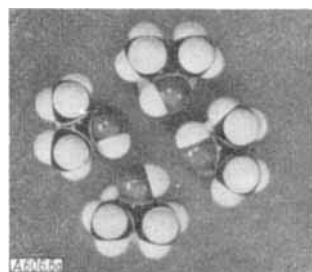


Bild 6a. Ebenes Kalottenmodell

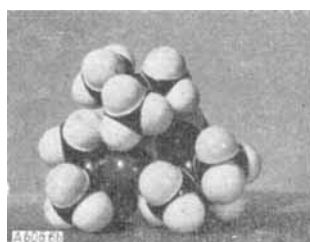


Bild 6b. Räumliches Kalottenmodell mit normalem Einermolekelabstand

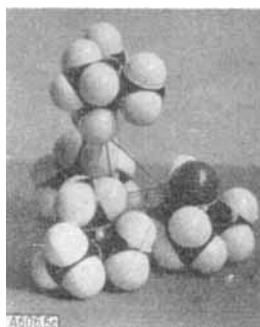


Bild 6c. Räumliches Kalottenmodell mit vergrößertem Einermolekelabstand

sitzen, während die Bindungen mit den Wasserstoff-Atomen der Hydroxyl-Gruppen zu den Spitzen flacher, auf den Tetraederflächen errichteter Pyramiden gerichtet sind. Wird schließlich beachtet, daß die tetraedrische Gesamtfiguration der Vierermolekeln des t-Butanols mit der in reiner flüssiger Phase (Assoziationsgrad  $\alpha = 1$ ) selbständig sich einstellenden dichten Packung deshalb im Einklang steht, weil der Tetraeder zu den einen dreidimensionalen Raum lückenlos ausfüllenden Körpern gehört, so darf das beschriebene Modell als hinreichend begründet gelten. Leider sind bisher keine Untersuchungen über die Raumbeanspruchung von t-Butanol-Lösungen bekannt geworden.

<sup>19)</sup> J. Gauditz, Diplomarbeit Halle 1941; Z. physik. Chem., Abt. B 48, 228 [1941].

<sup>20)</sup> R. Ramsauer, Z. physik. Chem., Abt. B 35, 139 [1937].

<sup>21)</sup> a) G. Briegleb u. K. L. Wolf, Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. 21, Heft 3 [1931]. b) K. L. Wolf, Leipziger Vorträge 1929.

Für Pyrazol gibt Bild 7, für Essigsäure Bild 8 Modelle der fraglichen Dreier- und Doppelmolekeln wieder,

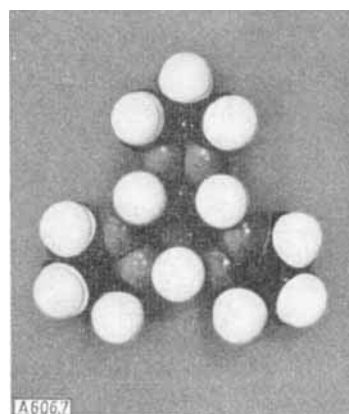


Bild 7. Modell der Pyrazol-Dreiermolekel



Bild 8. Modell der Essigsäure-Doppelmolekel

von denen das letztere durch Beobachtung der Elektronenstreuung von Gilette und Sherman<sup>16)</sup> gesichert wurde.

#### Maximale Assoziationsarbeit und molare Assoziations-entropie

Da es sich bei den betrachteten Assoziationsgleichgewichten um in Lösung stattfindende, der Gl. (1) gehorchende Homogengleichgewichte handelt, ist zur reversiblen Überführung eines Moles von Einermolekeln aus der reinen flüssigen Phase (Molenbruch 1) in die Gleichgewichtskonzentration  $c_1$  die Arbeit

$$a_1 = + RT \ln c_1 \quad (22)$$

erforderlich. Entsprechend ist zur reversiblen Überführung eines Moles  $f$ -zähliger Übermolekeln aus der Gleichgewichtskonzentration  $c_f$  in die reine flüssige Phase (Molenbruch 1) die Arbeit

$$a_f = -RT \ln c_f \quad (23)$$

notwendig. Die Grundassoziationsarbeit ergibt sich als Summe der Überführungsarbeiten:

$$a_{1f} = -RT \ln c_f + f RT \ln c_1 = RT \ln \frac{c_f^f}{c_1} \quad (24)$$

In verdünnten Lösungen gehen die Litermolaritäten  $n$  den Molenbrüchen  $c$  weitgehend proportional. Infolgedessen gilt:

$$a_{1f} = RT \ln \frac{n_f^f}{n_1} = -RT \ln K_{1f} \quad (25)$$

Für eine Grundtemperatur von 25 °C = 298 °K und Angabe von  $K_{1f}$  in (l/Mol) <sup>$f-1$</sup>  folgt endlich

$$a_{1f} = -1,362 \cdot \log K_{1f} \text{ (kcal/Mol } f\text{-zähliger Assoziat)}. \quad (26)$$

Da sich die so berechneten  $A_{1f}$ -Werte als negativ erweisen, stellt die Assoziation eine freiwillig ablaufende Reaktion dar. Die maximale Assoziationsarbeit hängt infolge der Solvatationserscheinungen u. a. vom Lösungsmittel ab, d. h. sie ist bei unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan stärker negativ als bei polaren wie Benzol.

Je größer die Assoziationskonstanten  $K_{1f}$ , desto größer ist auch der maximale Arbeitsgewinn und desto stärker die Assoziation. Wird infolge der Temperaturabhängigkeit von  $A_{1f}$  oberhalb der „kritischen Assoziationstemperatur“ die Assoziationskonstante kleiner als 1, so verläuft die Reaktion nicht mehr als freiwillige Assoziation, sondern im Sinne einer freiwilligen Dissoziation.

Nach dem 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik ist die molare maximale Assoziationsarbeit gegeben zu

$$\mathcal{A}_{1f} = A_{1f} - T \cdot \mathcal{E}_{1f}, \quad (27)$$

wobei  $A_{1f}$  die molare Assoziationsenergie und  $\mathcal{E}_{1f}$  die molare Assoziationsentropie, d. h. die Entropieänderung bei der Bildung eines Moles  $f$ -zähliger Übermolekeln aus  $f$  Molen Einermolekeln darstellt. Für die letztere gilt demnach, falls  $\mathcal{A}_{1f}$  und  $A_{1f}$  in cal/Mol  $f$ -zähliger Übermolekeln angegeben werden, die Beziehung

$$\mathcal{E}_{1f} = \frac{A_{1f} - \mathcal{A}_{1f}}{T} [Cl]. \quad (28)$$

Wie noch aus den unten folgenden Beispielen hervorgeht, verläuft die Assoziation unter Entropieabnahme, d. h. mit zunehmender Ordnung. Dem entspricht der negative Wert der (abgeführten) Assoziationsenergie. Wir bemerken schließlich, daß die Zunahme der molekularen Ordnung in polaren Lösungsmitteln durch Solvationserscheinungen größer ist als in unpolaren.

Auf Grund der gegebenen Formeln berechnen wir für unsere untersuchten Substanzen die in Tabelle 2 aufgeführten thermodynamischen Größen. Die Gleichgewichtskonstanten  $K_{1f}$  wurden hierbei aus den Meßwerten und

dessen Gleichgewichtskonstante („Kettenkonstante“) durch

$$K_{(f-1)f} = \frac{n_f}{n_{f-1} \cdot n_1} \quad (30)$$

gegeben ist, während wir für die Gleichgewichtskonstante  $K_{1f}$  über das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$K_{1f} = \frac{n_f}{n_1^f} = K_{12} \cdot K_{23} \cdot K_{34} \cdot \dots \cdot K_{(f-1)f} \quad (31)$$

erhalten. Für die mittlere Zähligkeit folgt jetzt über die primitive Mischungsregel und unter Benutzung der gleichen Symbole für Molekulargewichte, Konzentrationen u. dgl. wie unter I:

$$\bar{f} = \frac{\bar{M}}{\bar{M}} = \frac{\sum_{k=1}^f k n_k}{\sum_{k=1}^f n_k} = \frac{\sum_{k=1}^f k n_1^k \cdot K_{1k}}{\sum_{k=1}^f n_1^k \cdot K_{1k}} = \frac{n_0}{n} \quad (32)$$

wobei  $n = \sum_{k=1}^f n_k$  die tatsächlich bestehende, durch die

Zahl selbständiger Teilchen molekularer Größe (Einer- und Übermolekeln) bestimmte Konzentration in Molen solcher Teilchen pro Liter bezeichnet.

### Konstantengleiche Ketten- und Ringbildung

Bei Anlagerung einer Einermolekel an eine  $f$ -zählige polare oder unpolare Übermolekelkette sollte die je Nebenvalenzbindung freiwerdende Assoziationsenergie — zum mindesten bei größerer Kettenlänge — den gleichen Betrag haben wie bei der Anlagerung an eine  $(f-1)$ -zählige Kette. Diese Vermutung wird durch die elektrostatische Rechnung bestätigt: Die auf je eine Bindung entfallende Assoziationsenergie beträgt

a) bei unpolarer Kette

$$A_{(f-1)f} = -2e^2 C \left[ \frac{1}{r} \sum_{k=2}^f (-1)^k \frac{1}{k-1} + \sum_{k=2}^f (-1)^{k-1} \frac{1}{\sqrt{(k-1)^2 r^2 + d^2}} \right], \quad (34)$$

b) bei polarer Kette

$$A_{(f-1)f} = -e^2 C \left[ \sum_{k=1}^{f-1} \frac{1}{k(r+d)-d} + \sum_{k=2}^f \frac{1}{k(r+d)-r} - 2 \sum_{k=1}^{f-1} \frac{1}{k(r+d)} \right] \quad (35)$$

c) bei unpolarem Ring

$$A_{(f-1)f} = \frac{a_{1f} \cdot C}{f} \quad (36)$$

mit  $C = 2,391 \cdot 10^{-11} \cdot N_L = 1,44 \cdot 10^{13}$  und  $a_{1f}$  aus Gl. (15). Bild 9 zeigt, daß die nach Gl. (34) bis (36) (für ein Dipolmoment  $\mu = ed = 1,6$  Debye,  $r = 1,4$  Å und  $d = 1,0$  Å) berechneten Energiewerte sich schon nach wenigen Gliedern dem angestrebten Grenzwert bis auf weniger als 1% genähert haben. Bei Kettenbildungen sehr hoher mittlerer Zähligkeiten  $\bar{f}$  dürfen wir also in erster, meist ausreichender Näherung mit einer Konstanz der Energiebeträge  $A_{(f-1)f}$  und damit im Sinne des Massenwirkungsgesetzes mit einer Gleichheit aller Konstanten  $K_{(f-1)f}$  rechnen. Es gelten dann die Beziehungen

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = K_{(f-1)f} = \frac{f-1}{f} \sqrt{K_{1f}} = K \quad (37)$$

$$\text{und } \bar{f} = \frac{\bar{M}}{\bar{M}} = \frac{\sum_{k=1}^f k n_1^k \cdot K^{k-1}}{\sum_{k=1}^f n_1^k \cdot K^{k-1}} = \frac{n_0}{n} \quad (38)$$

### a) Gleichzählige Assoziation

Substanz	f	Lösungsmittel	$A_{1f}$ [kcal/Mol f-Molekeln]	$K_{1f}$ [l <sup>f-1</sup> /Mol <sup>f-1</sup> ]	$\mathcal{A}_{1f}$ [kcal/Mol f-Molekeln]	$\mathcal{E}_{1f}$ [Cl]
t-Butanol ...	4	Cyclohexan	-20,0	$10^7$	-9,5	-35,2
Benzoesäure	2	Benzol	-10,5	$1,667 \cdot 10^3$	-4,4	-20,5
Benzoesäure	2	Cyclohexan	-10,5	$2,790 \cdot 10^4$	-6,1	-14,8
Essigsäure ..	2	Dampf	-13,8	$2,025 \cdot 10^4$	-5,9	-26,5

### b) Ungleichzählige Assoziation

Substanz	Lösungsmittel	$A_{(f-1)f}$ [kcal/Mol Bindungen]	$K_{(f-1)f}$ [l/Mol]	$\mathcal{A}_{(f-1)f}$ [kcal/Mol Bindungen]	$\mathcal{E}_{(f-1)f}$ [Cl]
homologe Alkohole ...	Cyclohexan	-5,0	$1,612 \cdot 10^1$	-1,6	-11,4

Tabelle 2. Thermodynamische Daten gleich- und ungleichzählig assoziierender Stoffe

den zugehörigen  $A_{1f}$ -Beträgen durch Umstellung der Reaktionsisochore, Gl. (10), auf die Grundtemperatur 298 °K umgerechnet.

## II. Ungleichzählige Assoziation

Werden aus gleichartigen Molekeln außer  $f$ -zähligen auch Übermolekeln anderer Zähligkeiten gebildet, so nennen wir die Assoziation ungleichzählig. Für die Untersuchung des Assoziationsgrades gilt in diesem Falle grundsätzlich gleiches wie für die gleichzählige Assoziation. Wie sich dadurch die Formeln ändern, wird im folgenden gezeigt. Zunächst wollen wir annehmen, daß außer Übermolekeln der maximalen Zähligkeiten  $f_{\max} = f$  auch solche der Zähligkeiten  $f-1, f-2, f-3 \dots 4, 3$  und 2 gebildet werden. Zu dem durch Gl. (1) beschriebenen Gleichgewicht tritt dann für alle  $f$  von 2 bis  $f_{\max}$  das Teilgleichgewicht

$$E_{f-1} + E_1 \rightleftharpoons E_f + a_{(f-1)f}, \quad (29)$$

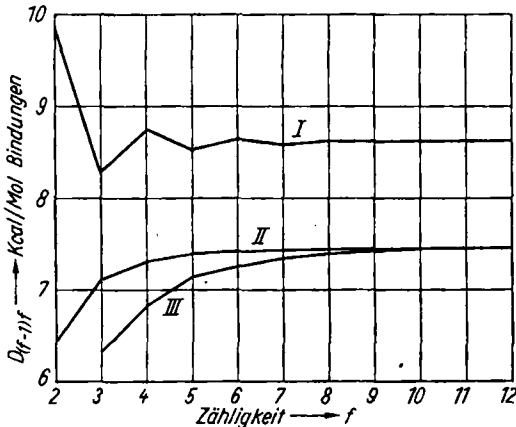


Gl. (38) ist zur Bestimmung von K aus Messungen von  $f$  zunächst nach  $n_1$  aufzulösen. Durch Umstellung folgt

$$\sum_{k=0}^{f-1} \frac{\bar{f} - (f-k) \cdot \frac{n_1^{f-k-1}}{K^k}}{\bar{f} - f} = 0. \quad (39)$$

Die für  $f \leq 5$  nach bekannten Verfahren und  $f \rightarrow \infty$  aus unendlichen Reihen zu erhaltenden Lösungen der Gl. (39) sind allgemein von der Form

$$n_1 = \frac{F_f}{K} = n_0 \cdot \frac{F_f}{P_f}, \quad (40)$$



A 606.9

Bild 9

Elektrostatisch berechnete Bindungsenergien für polare und unpolare Übermolekelketten bzw. -ringe. I Unpolare Kette; II Polare Kette; III Unpolarer Ring

wobei die Zähligkeitsfunktionen  $F_f$  und  $P_f$  jeweils nur von  $\bar{f}$  abhängen. Wird Gl. (40) in Gl. (38) eingesetzt, so ergibt die Auflösung nach K

$$K = \frac{\bar{f}}{n_0} \sum_{k=1}^f F_f^k = \frac{P_f}{n_0}. \quad (41)$$

Sollen zur Bestimmung von K Messungen des Assoziationsgrades  $\alpha = (n_0 - n_1)/n_0$  bzw. des Dissoziationsgrades  $\alpha_1 = 1 - \alpha$  herangezogen werden, so liefern die Gln. (30), (31) und (38) die Beziehung

$$\sum_{k=0}^{f-1} \frac{(f-k) n_1^{f-k}}{f K^k} = \frac{n_0}{f K^{f-1}}. \quad (42)$$

Wird in dieser Gleichung  $n_1 = n_0 \alpha_1 = n_0 (1 - \alpha)$  gesetzt, so ergeben die gleichen Lösungsverfahren wie oben

$$K = \frac{1}{n_0 \alpha_1}, \quad (43)$$

wobei die  $\alpha$ -Funktionen  $A_f$  nur vom Assoziationsgrad abhängen. Für  $f = 2$ , d. h. für ausschließliche Doppelmolekelbildung, erhalten wir so aus Gl. (39)  $n_1 = (1 - \bar{f})/(\bar{f} - 2)$  bzw.

$$n_1 = n_0 (1 - \bar{f}) / (2 - \bar{f})^2 / \bar{f} (\bar{f} - 1) = n_0 \cdot (2 - \bar{f}) / \bar{f}$$

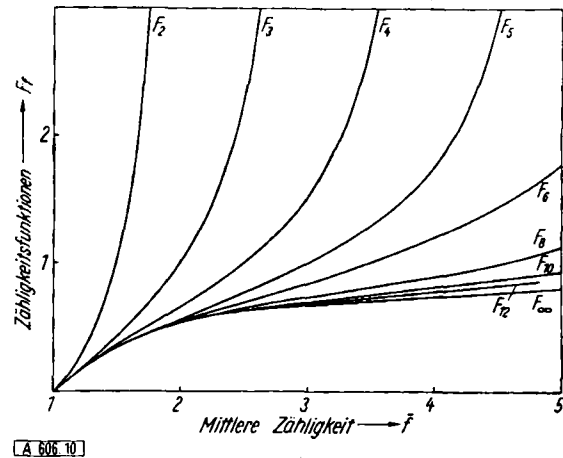
in Übereinstimmung mit Gl. (7), ferner aus Gl. (42)  $K = \frac{\alpha}{2 n_0 (1 - \alpha)^2}$ . In diesem Fall ist also  $F_2 = (1 - \bar{f})/(\bar{f} - 2)$ ,  $P_2 = \bar{f} (\bar{f} - 1)/(2 - \bar{f})^2$  und  $A_2 = 2 (1 - \alpha)^2 / \alpha = 2 \alpha_1^2 / (1 - \alpha_1)$ . Daher gilt  $K = \bar{f} (\bar{f} - 1) / n_0 (2 - \bar{f})^2$ , was wiederum auch von Gl. (3) gefordert wird. Für die Bildung so langer Ketten, daß  $f \rightarrow \infty$  gesetzt werden kann, erhalten wir in ähnlicher Weise

$$F_\infty = \frac{\bar{f} - 1}{\bar{f}}, \quad P_\infty = \bar{f} (\bar{f} - 1), \quad A_\infty = \frac{\alpha_1}{1 - \sqrt{\alpha_1}} = \frac{1 - \alpha}{1 - \sqrt{1 - \alpha}} \quad (44)$$

$$K = \frac{\bar{f} (\bar{f} - 1)}{n_0} = \frac{1 - \sqrt{\alpha_1}}{n_0 \alpha_1} = \frac{1 - \sqrt{1 - \alpha}}{n_0 (1 - \alpha)} \quad (f \rightarrow \infty). \quad (45)$$

Darf, was häufig der Fall ist, auf Grund der gemessenen  $(\bar{f}, n_0)$ -Kurve nur mit einer Bildung von Ketten begrenzter Längen bzw. Zähligkeiten  $f$  gerechnet werden, so sind die Gln. (39) und (42) für die zu erwartenden  $f_{\max}$ -Werte aufzulösen. Wie schon erwähnt, ist dies für  $f \leq 5$  und  $f \rightarrow \infty$  auf elementarem — wenn auch z.Tl. umständlichem — Wege möglich. Zur Vereinfachung der Bestimmung von K in

diesen und den Fällen  $f > 5$  sind die Zähligkeitsfunktionen  $F_f$  und  $P_f$  in den Bildern 10 und 11 in Abhängigkeit von  $\bar{f}$  bzw. die  $\alpha$ -Funktionen  $A_f$  in Bild 12 in Abhängigkeit von  $\alpha$

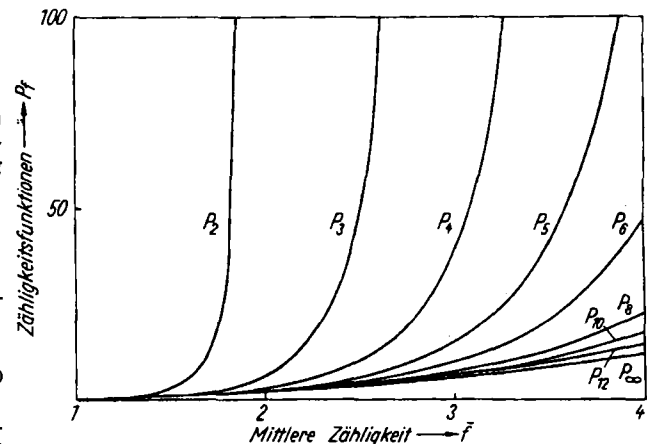


A 606.10

Bild 10  
Zähligkeitsfunktionen  $F_f$   
 $F_f / K(f-1)^f = n_1$

$$\frac{\bar{f}}{n_0} \sum_{k=1}^f F_f^k = K(f-1)^f, \quad \sum_{k=1}^{\infty} F_\infty^k = \bar{f} - 1$$

graphisch dargestellt. Die genannten Funktionen wurden für  $f > 5$  auf synthetischem Wege gewonnen; die Handhabung der zugehörigen Bilder wird aus den Gln. (41) und (43) unmittelbar ersichtlich.



A 606.11

Bild 11  
Zähligkeitsfunktionen  $P_f$

Soll die für einen beliebigen  $n_0$ -Wert „theoretisch“ (d. h. für absolute Konstanz von K) gültige mittlere Zähligkeit  $\bar{f}$  bzw. der „theoretische“ Assoziationsgrad aus dem Mittelwert der über den vollen Konzentrationsbereich gemessenen Konstanten K berechnet werden, so ist dazu die Kenntnis der bei der Einwaagekonzentration  $n_0$  vorliegenden Einmolekelkonzentration erforderlich. Hierzu ist Gl. (42) nach  $n_1$  aufzulösen. Die Lösungen sind dann in Gl. (38) bzw. in  $\alpha = (n_0 - n_1)/n_0$  einzusetzen. Für  $f \rightarrow \infty$  erhalten wir z. B.

$$n_1 = \frac{1}{2 n_0 K^2} (1 + 2 n_0 K - \sqrt{1 + 4 n_0 K}) \quad (46)$$

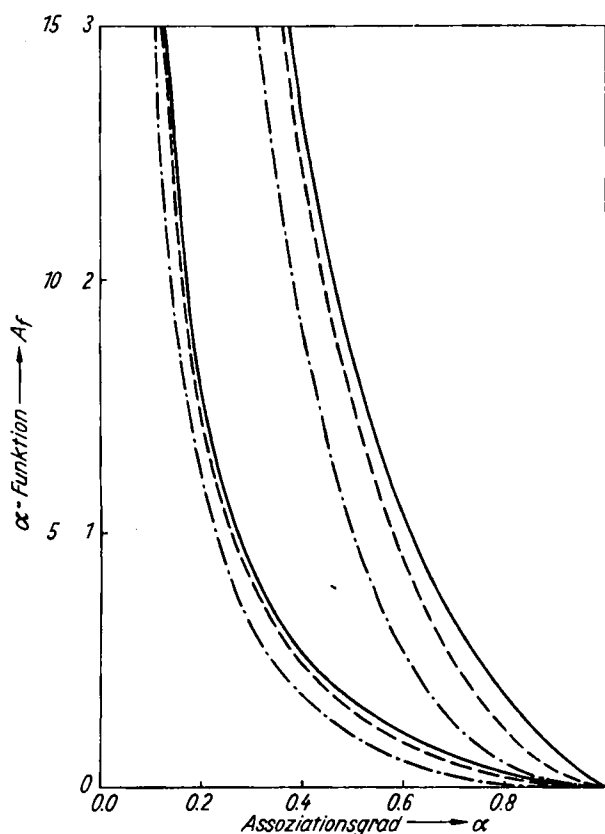
$$\text{und } \bar{f} = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 + 4 n_0 K}). \quad (47)$$

Die Bestimmung von  $n_1$  wird durch Benutzung der Gln. (40) und (41) in Verbindung mit den Bildern 10 und 11

Doppelte Einwaage $2_0 n_{10} = 2_0 n_{01}$	$\bar{f}$ gem. von Metzger (Anm. 3e)	Einemolekel- konz. d. Benzoesre. $n_{10}$ [Mol/l]	Doppel- molekelkonz. d. Stearinsre. $n_{20}$ [Mol/l]	Einemolekel- konz. d. Stearinsre. $n_{01}$ [Mol/l]	Doppel- molekelkonz. d. Stearinsre. $n_{02}$ [Mol/l]	Konz. d. Molekelverbin- dung $n_{11}$ [Mol/l]	$K_{111} \cdot 10^3$
0,08732	1,532	0,0112	0,0129	0,0154	0,0108	0,0067	0,38
0,07492	1,521	0,0100	0,0103	0,0136	0,0085	0,0069	0,56
0,06263	1,488	0,0091	0,0086	0,0123	0,0070	0,0050	0,44
0,05085	1,461	0,0080	0,0066	0,0108	0,0052	0,0042	0,48
0,03950	1,425	0,0069	0,0049	0,0091	0,0038	0,0031	0,50
0,02892	1,377	0,0057	0,0034	0,0075	0,0025	0,0020	0,48
0,01846	1,305	0,0043	0,0019	0,0055	0,0013	0,0011	0,44
0,00893	1,225	0,0026	0,0006	0,0030	0,0004	0,0007	0,67

Tabelle 3. Bildung der Molekelverbindung aus Benzoesäure und Stearinsäure in Benzol bei 80 °C

wesentlich vereinfacht. Wird nämlich eine beliebige Einwaagekonzentration  $n_0$  mit dem Mittelwert der gemessenen Gleichgewichtskonstanten  $K$  multipliziert, so erhält man den zugehörigen Wert der Zähligkeitsfunktion  $P_f$ , für den aus Bild 11 die theoretische mittlere Zähligkeit  $\bar{f}$  unmittelbar entnommen werden kann. Dieses Verfahren ist gleichbedeutend mit der Berechnung auf dem angegebenen Wege. Da  $P_f = 1/A_f$  ist, erhalten wir auf dem gleichen Wege mit Bild 12 den theoretischen Wert des Assoziationsgrades. Entsprechend kann natürlich auch die Einermolekelkonzentration  $n_1$  selbst bestimmt werden.



A. 606.12

Bild 12  
 $\alpha$ -Funktionen  $A_f$   
 $A_f n_0 = K_{(f-1)f-1}$   
.....  $A_2$ ; .....  $A_1$ ; .....  $A_\infty$

Haben wir so die Möglichkeit gewonnen, den idealen Assoziationszustand mit dem praktisch vorliegenden zu vergleichen, so ist nur noch zu erörtern, wie  $\bar{f}$  aus  $\alpha$ - und  $\alpha$  aus  $\bar{f}$ -Messungen ermittelt wird. Zur Bestimmung von  $n_1$  dient, falls  $\alpha$  oder  $\alpha_1$  gemessen wird, unmittelbar die Definitionsgleichung  $n_1 = n_0 \alpha_1 = n_0 (1-\alpha)$ . Aus  $\bar{f}$ -Messungen berechnen wir zunächst  $n_1$  mit Gl. (39) und (40). Daraus folgt z. B. für  $f \rightarrow \infty$  über Gl. (40) und (44)

$$n_1 = n_0 \cdot \frac{1}{\bar{f}} \quad (f \rightarrow \infty) \quad (48)$$

und somit

$$\alpha_1 = \frac{1}{\bar{f}} \text{ bzw. } \bar{f} = \frac{1}{\alpha_1} = \frac{1}{1-\alpha} \quad (f \rightarrow \infty). \quad (49)$$

Für die Assoziation im Dampfzustand folgt aus Gl. (38) und (41) über die ideale Gasgleichung

$$KRT = \frac{P_f}{p\bar{f}} = K_p, \quad (50)$$

also z. B. für  $f \rightarrow \infty$

$$K_p = \frac{\bar{f}-1}{p} = \frac{1-\alpha_1}{p\alpha_1} \quad (f \rightarrow \infty). \quad (51)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $K$  berechnen wir in Analogie zu Gl. (10) die auf eine Bindung entfallende Assoziationsenergie  $A_{(f-1)f}$ . Ebenso können die anderen früher für die gleichzählige Assoziation beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Assoziationsenergie sinngemäß zur Bestimmung von  $A_{(f-1)f}$  abgewandelt werden. Während in Gl. (11) lediglich der Faktor  $f$  auf der rechten Seite wegzulassen ist, müssen die Verteilungszahlen  $Z_{n_0}$  in Gl. (12) auf folgendem Weg ermittelt werden. Aus den Gln. (5), (37), (43) und (44) und der Definitionsgleichung  $\alpha_1 = n_1/n_0$  folgt für das schon früher mit  $\alpha_f$  bezeichnete Verhältnis der Molenzahl der zu  $f$ -zähligen Übermolekeln assoziierten zur Molenzahl der tatsächlich eingewogenen Einermolekeln die Beziehungen  $\alpha_f = f\alpha_1\alpha^{f-1}$  und

$$Z_{n_0} = \sum_{k=2}^f (k-1) \alpha_k/k. \quad (12a)$$

Daher folgt für  $f \rightarrow \infty$ :

$$Z_{n_0} = 1 - \sqrt{\alpha_1} = (\bar{f}-1)/\bar{f}. \quad (12b)$$

Damit erübrigt sich in diesem Falle die Berechnung der einzelnen  $\alpha_f$ , bei der wegen der notwendigen Vernachlässigung der höheren Glieder merkliche Ungenauigkeiten auftreten.

Ebenso, wie wir die Untersuchung der Festigkeit ungleichzähliger Übermolekeln an diejenige der gleichzähligen anknüpfen, führen wir die Bestimmung ihrer Art, die der maximalen Assoziationsarbeit und der molaren Assoziationsentropie der ungleichzähligen Assoziation auf die für die gleichzählige Assoziation gewonnenen Anschauungen zurück.

### Beispiele

Die für die konstantengleiche Kettenbildung aller Zähligkeiten (d. h. für den Fall  $f \rightarrow \infty$ ) abgeleiteten Formeln prüfen wir an den homologen Alkoholen, deren Assoziationszustand vor allem von K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel<sup>3c</sup>) auf Grund der osmotischen Messungen von E. Steurer<sup>5</sup>) und darüber hinaus von H. Kempter und

# I. Gleichzählige Assoziation

Substanz	Aggregatzustand bzw. Lösungsmittel	t °C	Grad		Festig- keit -A <sub>1f</sub>	Art		Literatur			
			α	K <sub>1f</sub>		f	G	M	V	Rechn.	
										K <sub>1f</sub>	A <sub>1f</sub>
Ameisensäure ..	Dampf	25	0,973	0,84·10 <sup>4</sup>	13,9	2	uK	28	d	27	28 16
Ameisensäure ..	Dampf	40	0,950	0,26·10 <sup>4</sup>		2	uK	28	d	27	
Ameisensäure ..	Dampf	60	0,904	0,74·10 <sup>4</sup>		2	uK	28	d	27	
Ameisensäure ..	Dampf	70	0,878	0,48·10 <sup>3</sup>	14,1	2	uK	28	d	27	27 27 27
Ameisensäure ..	Dampf	79	0,830	0,24·10 <sup>3</sup>		2	uK	28	d	27	
Ameisensäure ..	Dampf	84	0,809	0,20·10 <sup>3</sup>		2	uK	28	d	27	
Ameisensäure ..	Dampf	101	0,687	0,76·10 <sup>3</sup>	13,8	2	uK	28	d	27	27 27 27
Ameisensäure ..	Dampf	25—100	—	—		2	uK	28	d	—	
Ameisensäure ..	Dampf	—	—	—		2	uK	—	w	—	
Ameisensäure ..	Benzol	6	0,992	0,71·10 <sup>4</sup>	14,1	2	uK	29	o	27	27 27 27
Essigsäure .....	Dampf	25	0,995	0,20·10 <sup>5</sup>		2	uK	—	t	27	
Essigsäure .....	Dampf	110,0	0,937	0,12·10 <sup>3</sup>		2	uK	15	d	15	
Essigsäure .....	Dampf	131,7	0,899	0,43·10 <sup>3</sup>	13,5	2	uK	15	d	15	27 27 27
Essigsäure .....	Dampf	155,7	0,842	0,17·10 <sup>3</sup>		2	uK	15	d	15	
Essigsäure .....	Dampf	184,0	0,755	0,62·10 <sup>4</sup>		2	uK	15	d	15	
Essigsäure .....	Benzol	6	0,983	0,17·10 <sup>4</sup>	13,8	2	uK	30	p	27	27 27 27
Essigsäure .....	Benzol	30	0,965	0,38·10 <sup>3</sup>		2	uK	31	p	3e	
Essigsäure .....	Benzol	80	0,891	0,37·10 <sup>3</sup>		2	uK	—	t	27	
Propionsäure ...	Benzol	6	0,983	0,18·10 <sup>4</sup>	14,1	2	uK	29,30	op	27	27 27 27
Propionsäure ...	Benzol	30	0,965	0,40·10 <sup>3</sup>		2	uK	31	p	3e	
Propionsäure ...	Benzol	80	0,892	0,38·10 <sup>3</sup>		2	uK	—	t	27	
Buttersäure ....	Benzol	6	0,984	0,20·10 <sup>4</sup>	13,8	2	uK	29,30	op	27	27 27 27
Buttersäure ....	Benzol	30	0,966	0,43·10 <sup>3</sup>		2	uK	31	p	3e	
Buttersäure ....	Benzol	80	0,896	0,42·10 <sup>3</sup>		2	uK	—	t	27	
i-Buttersäure ..	Benzol	6	0,984	0,20·10 <sup>4</sup>	14,1	2	uK	29	o	27	27 27 27
Valeriansäure ..	Benzol	6	0,981	0,14·10 <sup>4</sup>		2	uK	29	o	27	
i-Valeriansäure .	Benzol	6	0,981	0,14·10 <sup>4</sup>		2	uK	29	o	27	
Oenanthsäure ..	Benzol	6	0,984	0,20·10 <sup>4</sup>	13,8	2	uK	32	p	27	27 27 27
Laurinsäure ....	Benzol	6	0,983	0,17·10 <sup>4</sup>		2	uK	—	t	27	
Laurinsäure ....	Benzol	30	0,965	0,38·10 <sup>3</sup>		2	uK	—	t	3e	
Laurinsäure ....	Benzol	80	0,891	0,37·10 <sup>3</sup>	14,1	2	uK	3e	o	3e	27 27 27
Myristinsäure ..	Benzol	6	0,984	0,20·10 <sup>4</sup>		2	uK	33	p	27	
Palmitinsäure ..	Benzol	6	0,985	0,21·10 <sup>4</sup>		2	uK	—	t	27	
Palmitinsäure ..	Benzol	30	0,969	0,50·10 <sup>3</sup>	10,5	2	uK	—	t	3e	27 27 27
Palmitinsäure ..	Benzol	80	0,905	0,50·10 <sup>2</sup>		2	uK	3e	o	3e	
Palmitinsäure ..	Cyclohexan	80	0,956	0,24·10 <sup>3</sup>		2	uK	3e	o	3e	
Stearinsäure ....	Benzol	6	0,984	0,19·10 <sup>4</sup>	10,5	2	uK	—	t	27	27 27 27
Stearinsäure ....	Benzol	30	0,967	0,45·10 <sup>3</sup>		2	uK	—	t	3e	
Stearinsäure ....	Benzol	80	0,901	0,45·10 <sup>2</sup>		2	uK	3e	o	3e	
Stearinsäure ....	Cyclohexan	80	0,959	0,29·10 <sup>3</sup>	10,5	2	uK	3e	o	3e	27 27 27
Benzoessäure ...	Benzol	6	0,991	0,56·10 <sup>4</sup>		2	uK	13	o	3e	
Benzoessäure ...	Benzol	80	0,933	0,10·10 <sup>3</sup>		2	uK	3e	o	3e	
Benzoessäure ...	Benzol	30	0,980	0,13·10 <sup>4</sup>	10,5	2	uK	—	t	27	27 27 27
Benzoessäure ...	Cyclohexan	6	0,998	0,12·10 <sup>6</sup>		2	uK	3e	o	3e	
Benzoessäure ...	Cyclohexan	80	0,985	0,22·10 <sup>4</sup>		2	uK	3e	o	3e	
Benzoessäure ...	Cyclohexan	30	0,996	0,26·10 <sup>5</sup>	10,5	2	uK	—	t	27	27 27 27
Phenyllessigsäure	Benzol	80	0,887	0,34·10 <sup>3</sup>		2	uK	3e	o	27	
Mesitylsäure ..	Benzol	80	0,891	0,37·10 <sup>3</sup>		2	uK	34	o	27	
o-Chlorbenzoessäure	Benzol	80	0,889	0,36·10 <sup>2</sup>	10,5	2	uK	3e	o	3e	27 27 27
Salicylsäure ....	Benzol	80	0,846	0,18·10 <sup>2</sup>		2	uK	3e	o	3e	
Mandelsäure ....	Benzol	80	0,889	0,36·10 <sup>3</sup>		2	uK	3e	o	3e	
Benzamid .....	Benzol	80	0,773	0,67·10 <sup>1</sup>	10,5	2	uK	3e	o	3e	27 27 27
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> COH ....	Benzol	80	0,250	0,22·10 <sup>0</sup>		2	uK	3e	o	3e	
1,2,4-Triazol ....	Dioxan	12	0,550	0,10·10 <sup>1</sup>		2	uK	9	o	27	
1,2,4-Triazol ....	Dioxan	100	0,470	0,83·10 <sup>0</sup>	10,5	2	uK	9	o	27	27 27 27

Tabelle 4

## Erklärung zu Tabelle 4

Der Grad der Übermolekelbildung wird einerseits durch den Assoziationsgrad α bzw. durch den Dissoziationsgrad α<sub>1</sub> beschrieben; das Hundertfache dieser Werte gibt den Prozentsatz an, zu dem die Einermolekeln assoziiert sind bzw. zu dem die bei dem jeweiligen Assoziationsstypus überhaupt mögliche Gesamtmenge an Übermolekeln in Einermolekeln dissoziiert ist. Die α- bzw. α<sub>1</sub>-Werte sind durch die Beziehung α = 1 - α<sub>1</sub> miteinander verknüpft und beziehen sich bei Lösungsgleichgewichten auf die 1 mol. Lösung, bei Gasgleichgewichten auf einen Druck von 1 Atm. Andererseits wird der Grad der Übermolekelbildung durch die Gleichgewichtskonstanten K der einzelnen Übermolekelgleichgewichte charakterisiert. Die mit der Bildungstendenz zu übermolekularen Verbänden symbat gehende Größe K übernimmt dabei die Rolle einer Assoziationskonstanten, die mit der Zerfallstendenz der Übermolekel symbat gehende Größe K = 1/K die Rolle einer Dissoziationskonstanten. Die Dimension der Gleichgewichtskonstanten bezieht sich auf die Konzentrationsangabe Mol/l.

Die Festigkeit der gebildeten Übermolekeln ist entweder durch die Assoziationsenergie A<sub>1f</sub> der f-zähligen Übermolekeln oder durch diejenige der einzelnen Übermolekelbindungen (A<sub>(f-1)f</sub>) beschreiben.

Die Art der gebildeten Übermolekeln ist einerseits durch deren Zähligkeit f bzw. maximale Zähligkeit f<sub>max</sub> und andererseits durch die Gestalt (G) gekennzeichnet. Die für die letztere verwendeten Abkürzungen bedeuten im einzelnen: uK = unpolare Kette, pK = polare Kette, uR = unpolare Ring, uT = unpolare (Tris- oder Pyramiden)-Tetraeder. Die Angabe f = 3 besagt z. B., daß ein Gleichgewicht zwischen Einer- und Übermolekeln des dreifachen Molekulargewichts besteht, die Angabe f<sub>max</sub> = 5, daß neben den Einermolekeln 2-, 3-, 4- und 5-zählige Übermolekeln auftreten.

Die Literaturangaben zu den Messungen sind mit M überschrieben, diejenigen über die zugehörigen Berechnungen der Konstanten und Dissoziationsenergien mit K<sub>1f</sub> bzw. A<sub>1f</sub> bezeichnet. (Die Zitate <sup>24</sup>) bis <sup>79</sup>) finden sich auf S. 103.)

In Spalte V sind die benutzten Meß- bzw. Rechenverfahren durch einen Kennbuchstaben charakterisiert. Es bedeuten: o osmotische, p dielektrische, c colorimetrische, u Ultrarot- und sonstige Spektralmessungen; s Messung der Stefanschen Zahl, d des Dampfdruckes bzw. der Dampfdichte, q der Sublimations- und v der Verdampfungswärme; a Beobachtung der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln, m der Mischungswärme; w wellenmechanische, e elektrostatische Berechnung; t Berechnung aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

Substanz	Aggregatzustand bzw. Lösungsmittel	t °C	Grad		Festig- keit -A <sub>1f</sub>	Art		Literatur			
			α	K <sub>1f</sub>		f	G	M	V	Rechnung	
										K <sub>1f</sub>	A <sub>1f</sub>
Blausäure .....	Dampf				6,6	2	uK	68	d		68
Ameisensäure ..	Dampf				14,2	2	uK	69	d		69
Essigsäure .....	Dampf				15,3	2	uK	70	d		70
Essigsäure .....	Dampf				14,5	2	uK	71	d		71
CH <sub>3</sub> COOD .....					15,9	2	uK	72	u		72
Propionsäure ...	Dampf				18,4	2	uK	73	d		73
Propionsäure ...	Dampf				24,0	3		73	d		73
Pyrazol .....	Cyclohexan	6	0,988	0,22·10 <sup>9</sup>		3	uR	9	o	27	
Pyrazol .....	Benzol	6	0,911	0,48·10 <sup>9</sup>		3	uR	9	o	27	
Pyrazol .....	Wasser	0	0,088	0,56·10 <sup>1</sup>		3	uR	9	o	27	
Pyrazol .....	Dioxan	12	0,330	0,35·10 <sup>9</sup>		3	uR	9	o	27	
Pyrazol .....	Dioxan	20	0,045	0,17·10 <sup>-1</sup>		3	uR	9	p	27	
Pyrazol .....	Pyrazol	80			15-16	3	uR	9	s		27
N-Methyl- imidazol .....	Benzol	6	0,418	0,71·10 <sup>9</sup>		3	uR	9	o	27	
γ-SO <sub>2</sub> .....	γ-SO <sub>2</sub>	16,8	1,000	∞		3	uR				
γ-SO <sub>2</sub> .....	γ-SO <sub>2</sub>	44,8	0,000	0		3	uR				
Formaldehyd ...	Formaldehyd					3	uR				
Acetaldehyd ...	Acetaldehyd					3	uR				
Chlorcyan .....	Chlorcyan					3	uR				
Acetamid .....					2,2	3		66	u		66
t-Butanol .....	Cyclohexan	6	0,978	0,10·10 <sup>9</sup>		4	uT	5	o	27	
t-Butanol .....	Benzol	5	0,820	0,20·10 <sup>9</sup>		4	uT	6	o	27	
t-Butanol .....	Benzol	7				4	uT	7	p	27	
t-Butanol .....	Benzol	30				4	uT	7	p	27	
t-Butanol .....	Hexan	7	0,593	0,53·10 <sup>1</sup>		4	uT	7	p	27	
t-Butanol .....	Hexan	30	0,301	0,32·10 <sup>9</sup>	20,5	4	uT	7	p	27	27
t-Butanol .....	Hexan	20			20,4	4	uT	11	m	27	27
t-Butanol .....	CCl <sub>4</sub>	21,5	0,612	0,67·10 <sup>1</sup>		4	uT	8	u	27	
t-Butanol .....	CCl <sub>4</sub>	30	0,674	0,18·10 <sup>9</sup>	20,3	4	uT	8	u	27	27
t-Butanol .....	CCl <sub>4</sub>	40	0,750	0,50·10 <sup>9</sup>	18,9	4	uT	8	u	27	27
t-Butanol .....	t-Butanol				22-23	4	uT		s	27	27
t-Butanol .....	Dampf	42,07	0,007	0,59·10 <sup>9</sup>		4	uT	5	d	27	
t-Butanol .....	Dampf	44,30	0,006	0,43·10 <sup>9</sup>	28	4	uT	5	d	27	27
t-Butanol .....	Dampf	49,95	0,002	0,18·10 <sup>9</sup>	34	4	uT	5	d	27	27
t-Butanol .....	Dampf				32,7	4	uT		e		27
Formaldehyd ...	Formaldehyd					4	uR				
Acetaldehyd ...	Acetaldehyd					4	uR				

R. Mecke<sup>3d</sup>) sowie von E. G. Hoffmann<sup>3)</sup> auf Grund von UR-Messungen untersucht wurde. Die für Konstantengleichheit berechneten Gleichgewichtskonstanten  $K_{(f-1)f}$  zeigen dabei über den ganzen Konzentrationsbereich die

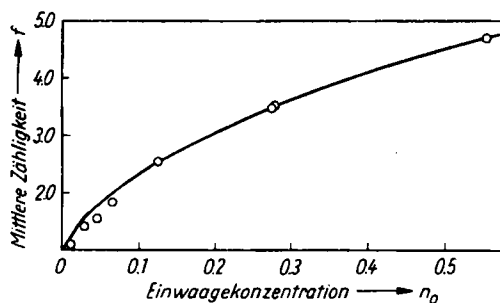


Bild 12a  
Mittlere Zähligkeiten von Äthanol in Cyclohexan bei 6°C  
(o o o gemessen, — berechnet mit  $K_{(f-1)f} = 0,285 \cdot 10^9$ .)

für hohe mittlere Zähligkeiten  $\bar{f}$  zu erwartende gute Übereinstimmung, Bild 12a. Auch die aus den Dampfdruckmessungen von Steurer<sup>3)</sup> im Sinne der konstantengleichen Kettenbildung berechneten Gleichgewichtskonstanten stimmen gut miteinander überein. Da jedoch die gemessenen mittleren Zähligkeiten verhältnismäßig nahe bei 1 liegen, ergeben

auch die für ausschließliche Doppelmolekelbildung berechneten Gleichgewichtskonstanten  $K_{12}$  noch gut übereinstimmende Werte, wie die hier gültigen Beziehungen  $K_{(f-1)f} = p/(\bar{f}-1)$  und  $K_{12} = p(2-\bar{f})^2/(\bar{f}-1)$  für  $\bar{f} \rightarrow 1$  den gleichen Grenzwert besitzen. Es besteht jedoch kein Grund zu der Annahme, daß die Alkohole im Dampfzustand einen grundsätzlich anderen Assoziationstypus als in Lösung besitzen.

Aus den für die Kettenbildung des Phenols in CCl<sub>4</sub> von Kempter und Mecke<sup>3d</sup>) berechneten Gleichgewichtskonstanten  $K_{(f-1)f}$  wird die Festigkeit der OH-OH-Bindung über die Reaktionsisochore zu 5 kcal/Mol Bindungen berechnet. In guter Übereinstimmung hiermit betragen die von E. G. Hoffmann<sup>3)</sup> für den gleichen Fall und die von H. Harms<sup>22)</sup> aus der Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation des Äthanol berechneten Bindungsenergien 5,3 kcal/Mol Bindungen. Dagegen liefern die aus den von H. Klapproth<sup>10)</sup> angegebenen Stefanschen Zahlen  $\phi$  berechneten Bindungsenergien im Mittel den etwas zu hohen Wert von 5,8 kcal/Mol Bindungen. Aus den Mischungswärmen des Phenols in CCl<sub>4</sub> berechnen K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel<sup>3c</sup>) einen  $A_{(f-1)f}$ -Wert von 5,3 kcal/Mol Bindungen. Hierbei wurden unter Vernachlässigung der höheren  $\alpha_f$ -Werte die Verteilungszahlen  $Z_{n_0}$

<sup>22)</sup> H. Harms, Diss. Würzburg 1938.

nach Gl. (12a) bestimmt. Die mit Gl. (12b) mögliche Verbesserung dieses Wertes ergibt eine mittlere Bindungsenergie von 5,0 kcal/Mol Bindungen. Es zeigt sich also, daß die Nichtberücksichtigung der höheren Zähligkeiten, die ja den Wert  $f = \infty$  keineswegs erreichen können, eine besser mit den nach anderen Verfahren gewonnenen  $A_{(f-1)f}$ -Werten übereinstimmende Bindungsenergie ergibt. Die bei der Assoziation der Alkohole umgesetzte (molare) maximale Assoziationsarbeit bzw. Assoziationsentropie ( $\mathcal{A}_{(f-1)f}$  bzw.  $\mathcal{S}_{(f-1)f}$ ) finden wir in Tabelle 2.

Für den Dampfzustand errechnen wir aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Kettenbildung des Methanols eine Bindungsenergie von 8 kcal/Mol OH-OH-Bindungen, die gut mit der aus den Dampfdruckmessungen des *t*-Butanols erhaltenen übereinstimmt. Auf die mit diesem Wert vergleichbaren Ergebnisse der oben ausgeführten elektrostatischen Rechnungen sei an dieser Stelle hingewiesen.

Die Art der von den Alkoholen gebildeten Übermolekeln wurde an anderem Ort<sup>3, 7, 22)</sup> eingehend untersucht. Es genügt hier die zusammenfassende Feststellung, daß offenbar solche Ketten begünstigt werden, deren polarer Charakter Anlaß zur Bildung hochzähliger Assoziate gibt.

Weitere Fälle konstantengleicher Kettenbildung aller Zähligkeiten entnehmen wir Tabelle 4.

Besonderes Interesse verdient der Assoziationszustand der homologen Dicarbonsäuren mit 10 bis 16, C-Atomen, der eingehend und unter Präzisierung der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung von G. Metzger<sup>20, 21)</sup> untersucht wurde. Dem doppelt polaren Charakter der Dicarbonsäuremolekeln entsprechend wurden bei allen Säuren mittlere Zähligkeiten  $\bar{f} > 2$  beobachtet.

Die für  $f \rightarrow \infty$  (Bildung aller Zähligkeiten) und  $K_{(f-1)f} = K$  (Konstantengleichheit) berechneten Gleichgewichtskonstanten zeigen jedoch einen so deutlichen Gang mit der Konzentration, daß im Hinblick auf die erreichte Genauigkeit des Meßverfahrens mit einem anderen Assoziationstypus gerechnet werden muß. Auf Grund der für die einzelne Dicarbonsäure-Molekel bestehenden Möglichkeit, auch intramolekular zu assoziieren, wurde diese von Metzger für das mit einer Abnahme der Übermolekelbildung gleichbedeutende Absinken der  $K_{(f-1)f}$ -Werte mit wachsender Konzentration verantwortlich gemacht.

Frühere Untersuchungen von K. Ziegler<sup>22)</sup> über die Ringbildungstendenz der Dicarbonsäuren unterstützen diesen Befund in wesentlichen Punkten. So ergab sich z. B., daß die nicht zur Ringbildung neigende Octame-

<sup>22)</sup> K. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, A, 139 [1934].

Fortsetzung von Tabelle 4/1

Substanz	Aggregatzustand bzw. Lösungsmittel	t °C	Grad		Festigkeit -A <sub>1f</sub>	Art		Literatur			
			α <sub>1</sub>	K <sub>1f</sub>		f	O	M	V	Rechnung	
										K <sub>1f</sub>	A <sub>1f</sub>
H	Dampf	727	1·10 <sup>-9</sup>	0,11·10 <sup>20</sup>	102,7	2	uK	35,36		37	
H	Dampf	927	1·10 <sup>-7</sup>	0,20·10 <sup>18</sup>		2	uK	35,36		37	27
D	Dampf	727	9·10 <sup>-10</sup>	0,26·10 <sup>20</sup>	107,4	2	uK			38	
D	Dampf	927	9·10 <sup>-8</sup>	0,31·10 <sup>18</sup>		2	uK			38	27
Li	Dampf	527	0,016	0,67·10 <sup>5</sup>	25,7	2	uK		u	39	
Li	Dampf	727	0,079	0,26·10 <sup>4</sup>		2	uK		u	39	27
Na	Dampf	527	0,195	0,42·10 <sup>3</sup>	18,3	2	uK		u	39	
Na	Dampf	727	0,533	0,42·10 <sup>3</sup>		2	uK		u	39	27
K	Dampf	527	0,643	0,23·10 <sup>2</sup>	12,2	2	uK		u	39	
K	Dampf	727	0,875	0,50·10 <sup>1</sup>		2	uK		u	39	27
C	Dampf	1327	0,001	0,23·10 <sup>6</sup>	83,6	2	uK			37	
C	Dampf	1527	0,005	0,13·10 <sup>7</sup>		2	uK			37	27
N	Dampf	1327	2·10 <sup>-9</sup>	0,71·10 <sup>19</sup>	169,3	2	uK	40		37	
N	Dampf	1527	4·10 <sup>-8</sup>	0,19·10 <sup>17</sup>		2	uK	40		37	27
P	Dampf	1327				2	uK	41			
P	Dampf	1527				2	uK	41			
As	Dampf	1327				2	uK	41			
As	Dampf	1527				2	uK	41			
O	Dampf	1327	9·10 <sup>-6</sup>	0,42·10 <sup>12</sup>	116,4	2	uK	36		37	
O	Dampf	1527	7·10 <sup>-5</sup>	0,71·10 <sup>10</sup>		2	uK	36		37	27
S	Dampf	1327	0,004	0,19·10 <sup>7</sup>	67,5	2	uK			37	
S	Dampf	1527	0,013	0,18·10 <sup>6</sup>		2	uK			37	27
Se	Dampf	1327	0,018	0,91·10 <sup>5</sup>	63,1	2	uK			37	
Se	Dampf	1527	0,056	0,10·10 <sup>5</sup>		2	uK			37	27
Te	Dampf	1327	0,050	0,11·10 <sup>5</sup>	51,2	2	uK			37	
Te	Dampf	1527	0,129	0,18·10 <sup>4</sup>		2	uK			37	27
F	Dampf	527	2·10 <sup>-7</sup>	0,50·10 <sup>16</sup>	64,4	2	uK	42		43	
F	Dampf	727	1·10 <sup>-5</sup>	0,15·10 <sup>12</sup>		2	uK	42		43	27
Cl	Dampf	527	1·10 <sup>-6</sup>	0,67·10 <sup>13</sup>	57,2	2	uK			44	
Cl	Dampf	727	2·10 <sup>-4</sup>	0,50·10 <sup>9</sup>		2	uK			44	27
Br	Dampf	527	2·10 <sup>-5</sup>	0,67·10 <sup>9</sup>	46,2	2	uK			44	
Br	Dampf	727	3·10 <sup>-4</sup>	0,20·10 <sup>7</sup>		2	uK			44	27
J	Dampf	527	0,003	0,20·10 <sup>7</sup>	34,5	2	uK			37	
J	Dampf	727	0,028	0,26·10 <sup>5</sup>		2	uK			37	27
J	Dampf	800	0,053	0,77·10 <sup>4</sup>	33,5	2	uK	46	d	46	
J	Dampf	900	0,108	0,20·10 <sup>4</sup>		2	uK	46	d	46	46
J	Dampf	1000	0,198	0,63·10 <sup>3</sup>	34,2	2	uK	46	d	46	
J	Dampf	1100	0,332	0,23·10 <sup>3</sup>		2	uK	46	d	46	46
J	Dampf	1200	0,482	0,10·10 <sup>3</sup>	33,0	2	uK	46	d	46	
Cl <sub>2</sub>						2	uK	47			
NO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>		0,002	0,64·10 <sup>5</sup>		2	uK	53	c	54	
NO <sub>2</sub>	Dampf	27	0,200	0,15·10 <sup>3</sup>		2	uK	48	d	27	
NO <sub>2</sub>	Dampf	50	0,400	0,34·10 <sup>3</sup>		2	uK	48	d	27	
NO <sub>2</sub>	Dampf	64	0,500	0,21·10 <sup>3</sup>		2	uK	48	d	27	
NO <sub>2</sub>	Dampf	100	0,890	0,20·10 <sup>1</sup>		2	uK	48	d	27	
NO <sub>2</sub>	Dampf	135	0,987	0,21·10 <sup>0</sup>		2	uK	48	d	27	
NO <sub>2</sub>	Dampf	0-30			13,9	2	uK			49	

thylendicarbonsäure einen ähnlichen Assoziationszustand besitzt wie die Alkohole. Entsprechend der Tatsache, daß zwei Molekeln dieser Säure mit den Carboxylgruppen A und B bzw. C und D in den Kombinationen AC, AD, BC und BD assoziieren können, wird die Gleichgewichtskonstante  $K_{12} = 1,67 \cdot 10^3$  in Benzol bei 80 °C rund viermal so groß gefunden wie die ceteris paribus für die Monocarbonsäuren beobachtete ( $0,45 \cdot 10^3$  für die Stearinsäure in Benzol bei 80 °C), bei denen zwei Molekeln nur auf eine einzige Art assoziieren können. Dagegen ist die Konstante  $K_{12} = 1,0 \cdot 10^2$  für die Tetramethyldicarbonsäure etwa doppelt so groß wie die der Monocarbonsäuren. Dieses Resultat ist wiederum sehr gut durch die Ringbildungstendenz der Säure zu erklären. Da nämlich nun durch die Konkurrenz der intramolekularen Assoziation eine Anzahl Einermolekeln für die weitere Kettenbildung ausscheidet, muß sich dies in einem geringeren Assoziationsgrad, d. h. in einer höheren Gleichgewichtskonstanten bemerkbar machen.

Hierdurch nicht erklärt wird jedoch das eigentlich Wesentliche des experimentellen Befundes: die Konzentrationsabhängigkeit der „Konstanten“. Da nämlich

## II. Ungleichzählige Assoziation

Substanz	Aggregatzustand bzw. Lösungsmittel	t °C	Grad		Festigkeit	Art		Literatur			
			$\alpha$	$K_{(t-1)t}$		$f_{\max}$	Q	M	V	Rechnung	
					$-A_{(t-1)t}$					$K_{(t-1)t}$	$A_{(t-1)t}$
Alkohole .....	Alkohole	22			5,8	$\infty$	pK	10a,b	s		27
Alkohole .....	Dampf				7—8	$\infty$	pK		e		27
Wasser .....	Dioxan	11	0,488	$0,56 \cdot 10^3$		$\infty$	pK	50	o		
Wasser .....		22			5,2	$\infty$	pK	10a,b	s		27
Wasser .....					5,2	$\infty$	pK	61	v		61
Wasser .....					5,9	$\infty$	pK	62	q		62
Methanol .....	CCl <sub>4</sub>	21,5	0,852	$0,42 \cdot 10^1$	4,7	$\infty$	pK	8	u	8	8
Methanol .....	Benzol				3,7	$\infty$	pK	63	u		63
Methanol .....	Cyclohexan	6	0,975	$0,33 \cdot 10^3$		$\infty$	pK	5	o	3c	
Methanol .....	Dampf	40	0,938	$0,30 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	5	d	27	
Methanol .....	Dampf	50	0,892	$0,20 \cdot 10^1$	8	$\infty$	pK	5	d	27	27
Äthanol .....	CCl <sub>4</sub>	20	0,852	$0,42 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	51	u	51	
Äthanol .....	CCl <sub>4</sub>	21,5	0,834	$0,36 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	8	u	27	
Äthanol .....	Cyclohexan	6	0,967	$0,25 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	5	o	3c	
Äthanol .....	Cyclohexan				5,3	$\infty$	pK	22	p		22
Äthanol .....	Benzol	6	0,886	$0,67 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	5	o	3c	
Äthanol .....	Dioxan	11	0,290	$0,22 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	5	o	3c	
Äthanol .....	Dampf	40	0,902	$0,26 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	5	d	27	
Äthanol .....	Dampf	50	0,865	$0,17 \cdot 10^1$	8	$\infty$	pK	5	d	27	27
i-Propanol .....	CCl <sub>4</sub>	21,5	0,791	$0,26 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	8	u	27	
i-Propanol .....	Cyclohexan	6	0,971	$0,29 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	5	o	3c	
n-Butanol .....	Cyclohexan	6	0,971	$0,29 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	5	o	3c	
n-Hexanol .....	Cyclohexan	6	0,950	$0,15 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	8	o	3c	
Oktadekanol .....	Cyclohexan	80	0,464	$0,50 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	3e	o	3e	
Oktadekanol .....	Benzol	80	0,000	0		$\infty$	pK	3e	o	3e	
Cetylalkohol .....	CCl <sub>4</sub>	21,5	0,802	$0,28 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	8	u	27	
Cyclohexanol .....	CCl <sub>4</sub>	21,5	0,813	$0,30 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	8	u	27	
Cyclohexanol .....	Cyclohexan	6	0,618	$0,10 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	6	o	3c	
Decamethylen- glykol .....	Benzol	80	0,664	$0,13 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	3e	o	3e	
Phenol .....	CCl <sub>4</sub>	-23	0,963	$0,22 \cdot 10^2$	4,35	$\infty$	pK	52	o	3c	
Phenol .....	CCl <sub>4</sub>	20	0,771	$0,23 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	3d	u	3d	3c
Phenol .....	CCl <sub>4</sub>	21,5	0,778	$0,24 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	8	u	8	
Phenol .....	CCl <sub>4</sub>	20				$\infty$	pK	6	m		27
Phenol .....	Benzol				3,55	$\infty$	pK	64	u		64
Phenol .....					6,7	$\infty$	pK	30	o		30
Phenol .....					5,3	$\infty$	pK	65	m		65
$\beta$ -Naphthol .....	Benzol	80	0,374	$0,33 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	3e	o	3e	
Benzylalkohol .....	CCl <sub>4</sub>	21,5	0,802	$0,28 \cdot 10^1$	4,6	$\infty$	pK	8	u	27	66
Benzylalkohol .....	Benzol				4,4	$\infty$	pK		u		66
m-Nitrophenol .....	Benzol	80	0,679	$0,83 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	34	o	3c	
p-Nitrophenol .....	Benzol	80	0,645	$0,11 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	3e	o	3e	
Imidazol .....	Dioxan	12	0,927	$0,10 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	9	o	27	
Imidazol .....	Dioxan	100	0,718	$0,17 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	9	o	27	
Imidazol .....	Wasser	0	0,618	$0,10 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	9	o	27	
Imidazol .....	Naphthalin	80	0,945	$0,14 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	9	o	27	
Imidazol .....	CCl <sub>4</sub>	-20	0,999	$0,20 \cdot 10^4$		$\infty$	pK	9	o	27	
Imidazol .....	Benzol	80	0,975	$0,33 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	9	o	27	
4-Methylimidazol .....	Benzol	6	0,998	$0,56 \cdot 10^3$		$\infty$	pK	9	o	27	
4-Methylimidazol .....	Benzol	80	0,927	$0,10 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	9	o	27	
4-Methylimidazol .....	Naphthalin	80	0,953	$0,17 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	9	o	27	
Aceton .....	Benzol	6	0,161	$0,10 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	30	p	30	
Acetophenon .....	Benzol	18	0,201	$0,13 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	30	p	30	
Diäthyläther .....	Dioxan	11	0,239	$0,17 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	50	o	3c	
Tripropylamin .....	Dioxan	11	0,464	$0,50 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	34	o	3c	
o-Nitro- benzaldehyd .....	Benzol	80	0,341	$0,29 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	34	o	3c	
Nitrobenzol .....	Hexan	71	0,706	$0,15 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	34	o	3c	
Nitrobenzol .....	Benzol	21	0,464	$0,50 \cdot 10^0$	3,1	$\infty$	pK	34	p	3c	27
Nitrobenzol .....	Benzol	80	0,239	$0,17 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	34	o	3c	
Nitrobenzol .....	Dioxan	11	0,263	$0,18 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	50	o	3c	
Nitrobenzol .....	Nitrobenzol	22			3,7	$\infty$	pK	10a,b	s		27
$\alpha$ -Nitronaphthalin .....	Hexan	71	0,785	$0,25 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	34	o	3c	
$\alpha$ -Nitronaphthalin .....	Benzol	80	0,964	$0,22 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	34	o	3c	
$\alpha$ -Nitronaphthalin .....	CCl <sub>4</sub>	76	0,990	$0,91 \cdot 10^2$		$\infty$	pK	34	o	3c	
$\beta$ -Dinitronaphthalin .....	Benzol	80	0,785	$0,25 \cdot 10^1$		$\infty$	pK	34	o	3c	
Naphthalin .....	Hexan	71	0,414	$0,40 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	34	o	3c	
o-Nitranilin .....	Benzol	80	0,464	$0,50 \cdot 10^0$		$\infty$	pK	34	o	3c	
Anilin .....	CCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O				1,93	$\infty$	pK	30	a	30	
C <sub>16</sub> -Dicarbonsäure .....	Benzol	80	0,992	$0,12 \cdot 10^3$		5	uR	3e	o	27	
C <sub>14</sub> -Dicarbonsäure .....	Benzol	80	0,993	$0,13 \cdot 10^3$		5	uR	3e	o	27	
C <sub>12</sub> -Dicarbonsäure .....	Benzol	80	0,994	$0,16 \cdot 10^3$		6	uR	3e	o	27	
$\beta$ -Methyladipinsäure .....	Benzol	80	0,995	$0,18 \cdot 10^3$		12	uR	3e	o	27	
C <sub>10</sub> -Dicarbonsäure .....	Benzol	80	0,994	$0,17 \cdot 10^3$		$\infty$	uR	3e	o	27	

Substanz	Aggregatzustand bzw. Lösungsmittel	t °C	Grad		Festigkeit $-A_{(f-1)f}$	Art			Literatur			
			$\alpha$	$K_{(f-1)f}$		$(f-1)f$	G	M	V	Rechnung		
					$K_{(f-1)f}$					$A_{(f-1)f}$		
Fluorwasserstoff	Dampf	28	0,338	$0,17 \cdot 10^1$	27,4	12	pK	26	d	27	27	
		38	0,126	$0,38 \cdot 10^0$		12	pK	26	d	27		
		28	0,338	$0,63 \cdot 10^0$	4,7	23	pK	26	d	27	27	
		38	0,126	$0,48 \cdot 10^0$		23	pK	26	d	27		
		28	0,338	$0,40 \cdot 10^0$	4,4	34	pK	26	d	27	27	
		38	0,126	$0,31 \cdot 10^0$		34	pK	26	d	27		
		28	0,338	$0,32 \cdot 10^0$	4,8	45	pK	26	d	27	27	
		38	0,126	$0,26 \cdot 10^0$		45	pK	26	d	27		
		28	0,338	$0,36 \cdot 10^0$	6,7	56	pK	26	d	27	27	
		38	0,126	$0,25 \cdot 10^0$		56	pK	26	d	27		
		28	0,338	$0,26 \cdot 10^0$	3,4	67	pK	26	d	27	27	
		38	0,126	$0,21 \cdot 10^0$		67	pK	26	d	27		
		28	0,338	$0,24 \cdot 10^0$	2,1	78	pK	26	d	27	27	
		38	0,126	$0,22 \cdot 10^0$		78	pK	26	d	27		
		28	0,338	$0,23 \cdot 10^0$	0,9		pK		d	27	27	
		38	0,126	$0,22 \cdot 10^0$			pK		d	27		
				28			10,0	1∞	pK	67	d	

nur die Zahl der an der Assoziation beteiligten Eimer-  
molekeln — gleichgültig ob diese intramolekular assoziiert  
sind oder nicht — auf die Größe des Konstantenwertes von  
Einfluß ist, sollte der letztere auch bei der Tetramethylen-

dicarbonsäure „konstant“ sein. Wir können nun, um die  
Konzentrationsabhängigkeit physikalisch zu erklären, zu-  
nächst an eine konstantenungleiche Assoziation den-  
ken: Hierbei würde jedoch unverständlich bleiben, wieso

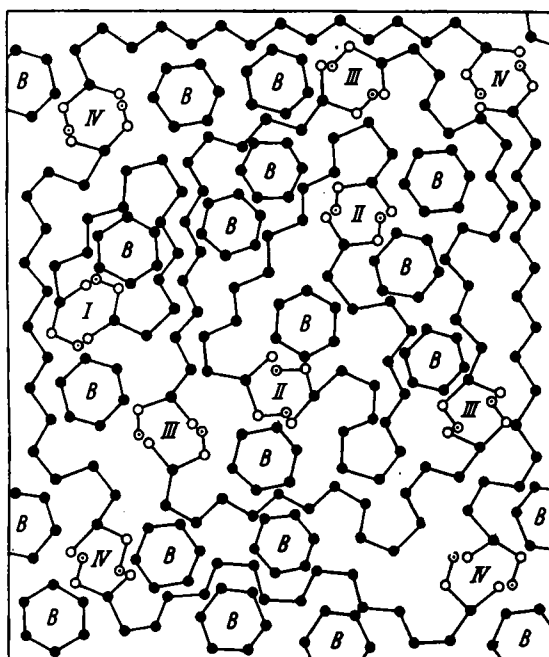
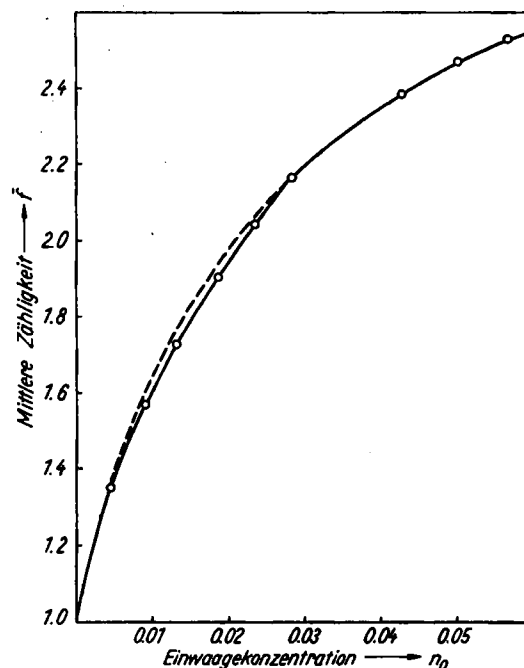


Bild 13

Assoziationsschema der Tetramethylendicarbonsäure. I: Intramolekular assoziierte Eimermolekel; II: Unpolarer Doppelmolekel-Ring; III: Unpolarer Dreiermolekel-Ring; IV: Unpolarer Vierermolekel-Ring; • C bzw. CH<sub>2</sub>; ○ O; ⊙ H; B Lösungsmittel-(Benzol-)Molekel



A 86 %

Bild 14

Assoziation der Tetradecamethylendicarbonsäure in Benzol bei 80 °C  
- - - berechnete Kurve ( $K_{(f-1)f} = 1,18 \cdot 10^4$  l/Mol,  $f_{\max} = 5$ )  
— gemessene Kurve

- <sup>34)</sup> I. Kreuzer, Z. physik. Chem., Abt. B 53, 213 [1943].  
<sup>35)</sup> G. Briegleb, Naturwiss. 28, 420 [1941].  
<sup>36)</sup> K. Fredenhagen, Z. anorg. allg. Chem., Abt. B 53, 213 [1943].  
<sup>37)</sup> R. Wolff, Dissert. Mainz 1953.  
<sup>38)</sup> Ramsberger u. Porter, J. Amer. chem. Soc. 48, 1271 [1926].  
<sup>39)</sup> M. Trautz u. W. Moschel, Z. anorg. allg. Chem. 155, 13 [1926].  
<sup>40)</sup> H. Dunker, F. Judenberg u. K. L. Wolf, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 229 [1940].  
<sup>41)</sup> Pohl, Robbs u. Gross, J. chem. Physics 9, 408 [1941].  
<sup>42)</sup> G. Briegleb, Z. physik. Chem., Abt. B 10, 205 [1930].  
<sup>43)</sup> J. W. Smith, J. chem. Soc. [London] 1933, 1587.  
<sup>44)</sup> G. Berger, Z. physik. Chem., Abt. B 22, 283 [1933]; 28, 95 [1935].  
<sup>45)</sup> W. F. Glauque nach Cruse in Physik.-chem. Taschenb. herausgeg. v. H. Staudé, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1945, Bd. II, S. 1984 ff. Vgl. auch K. K. Kelley, U.S. Dep. Interior, Bur. Mines, Bull. 384 [1935].  
<sup>46)</sup> Johnston u. Walker wie <sup>45)</sup>.  
<sup>47)</sup> Johnston u. Long wie <sup>45)</sup>.  
<sup>48)</sup> W. F. Glauque u. Clayton wie <sup>45)</sup>.  
<sup>49)</sup> G. Preuner u. I. Brockmüller, Z. physik. Chem. 81, 129 [1912].  
<sup>50)</sup> Murphy u. Vance wie <sup>45)</sup>.  
<sup>51)</sup> W. F. Glauque u. R. Overstreet wie <sup>45)</sup>.  
<sup>52)</sup> A. R. Gordon u. C. Barnes wie <sup>45)</sup>.  
<sup>53)</sup> O. Stark u. M. Bodenstein, Z. Elektrochem. 16, 961 [1910].  
<sup>54)</sup> M. Pier, Z. physik. Chem. 62, 395 [1908].  
<sup>55)</sup> E. u. L. Natanson, Wied. Ann. 24, 454 [1885] u. 27, 606 [1886].  
<sup>56)</sup> Richards u. Reid wie <sup>45)</sup>.

- <sup>57)</sup> I. Meisenheimer u. O. Dörner, Liebigs Ann. Chem. 482, 130 [1930]; 523, 301 [1936].  
<sup>58)</sup> E. Beckmann, Z. physik. Chem. 89, 411 [1940].  
<sup>59)</sup> J. T. Cundall, J. chem. Soc. [London] 59, 1076 [1891].  
<sup>60)</sup> W. Ostwald, J. chem. Soc. [London] 61, 242 [1892].  
<sup>61)</sup> H. C. Urey u. Rittenberg wie <sup>45)</sup>.  
<sup>62)</sup> Blue u. W. F. Glauque wie <sup>45)</sup>.  
<sup>63)</sup> Montgomery u. L. S. Kassel wie <sup>45)</sup>.  
<sup>64)</sup> K. K. Kelley wie <sup>45)</sup>.  
<sup>65)</sup> W. Swietoslawsky, Acad. Polon. 1937, Nr. 2, 6, 7.  
<sup>66)</sup> J. D. Bernal u. R. H. Fowler, J. chem. Physics, 1, 515 [1933].  
<sup>67)</sup> R. Mecke, Z. Elektrochem. 50, 57 [1944]; 52, 107 [1948].  
<sup>68)</sup> R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 269 [1948].  
<sup>69)</sup> H. M. Glass u. W. N. Magdin, J. chem. Soc. [London] 193, 1431 [1933].  
<sup>70)</sup> M. Davies, Faraday Disc. 9, 325 [1950].  
<sup>71)</sup> G. Briegleb, Z. physik. Chem., Abt. B 57, 9 [1941]; 52, 368 [1942].  
<sup>72)</sup> F. J. Glauque u. R. A. Ruehrwein, J. Amer. chem. Soc. 61, 2626 [1939].  
<sup>73)</sup> A. S. Coolidge, J. Amer. chem. Soc. 50, 2166 [1928].  
<sup>74)</sup> M. D. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 73, 315 [1951].  
<sup>75)</sup> H. L. Ritter u. J. H. Simons, J. Amer. chem. Soc. 67, 757 [1945]; vgl. a. F. W. Johnson u. L. K. Nash, J. Amer. chem. Soc. 72, 747 [1950] sowie M. D. Taylor <sup>74)</sup>.  
<sup>76)</sup> R. C. Herman u. R. Hofstadter, J. chem. Physics 6, 534 [1938]; 9, 859 [1941].  
<sup>77)</sup> M. C. Dougall, J. Amer. chem. Soc. 63, 3420 [1941].

### III. Gleichzählige Aggregation\*)

Substanz 1	Substanz 2	Molekel- verb. 12	t °C	a	b	c	K <sub>abc</sub>	Literatur	
								M	Rechnung
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	12	80	1	1	1	0,50·10 <sup>8</sup>	3e	27
(F <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> )	(HF)	727	1/2	1/2	1	0,36·10 <sup>-14</sup>	42	43
(Cl <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> )	(HCl)	727	1/2	1/2	1	0,58·10 <sup>-8</sup>		44
(Br <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> )	(HBr)	727	1/2	1/2	1	0,77·10 <sup>-8</sup>		45
(J <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> )	(HJ)	727	1/2	1/2	1	0,20·10 <sup>0</sup>		37
(Cl <sub>2</sub> )	(J <sub>2</sub> )	(JCl)	727	1/2	1/2	1	0,10·10 <sup>0</sup>		37
(Br <sub>2</sub> )	(J <sub>2</sub> )	(JBr)	727	1/2	1/2	1	0,25·10 <sup>0</sup>		37
(H <sub>2</sub> )	(D <sub>2</sub> )	(HD)	227	1	1	2	0,24·10 <sup>-3</sup>		55
(Cl <sub>2</sub> )	(D <sub>2</sub> )	(DCl)	227	1/2	1/2	1	0,18·10 <sup>-11</sup>		37
(J <sub>2</sub> )	(D <sub>2</sub> )	(DJ)	227	1/2	1/2	1	0,10·10 <sup>0</sup>		37
(N <sub>2</sub> )	(O <sub>2</sub> )	(N <sub>2</sub> O)	727	1	1/2	1	0,13·10 <sup>10</sup>		56
(N <sub>2</sub> )	(O <sub>2</sub> )	(NO)	727	1/2	1/2	1	0,14·10 <sup>0</sup>	40	37
(NO)	(O <sub>2</sub> )	(NO <sub>2</sub> )	727	2	1	2	0,12·10 <sup>4</sup>		37
(N)	(O)	(NO)	727	1	1	1	0,59·10 <sup>33</sup>		57
(S <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> S)	727	1/2	1	1	0,50·10 <sup>-1</sup>		37
(S <sub>2</sub> )	(O <sub>2</sub> )	(SO)	727	1/2	1/2	1	0,18·10 <sup>-1</sup>		58
(S <sub>2</sub> )	(O <sub>2</sub> )	(SO <sub>2</sub> )	727	1/2	1	1	0,50·10 <sup>-14</sup>		37
(S <sub>2</sub> )	[C]	(CS <sub>2</sub> )	727	1	1	1	0,77·10 <sup>1</sup>	60	59
(H <sub>2</sub> )	(O <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> O)	727	1	1/2	1	0,50·10 <sup>-3</sup>		39, 43
(N <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> )	(NH <sub>3</sub> )	727	1/2	3/2	1	0,16·10 <sup>6</sup>		43
(CO)	(O <sub>2</sub> )	(CO)	727	1	1/2	1	0,14·10 <sup>12</sup>		56, 43
[C]	(O <sub>2</sub> )	(CO)	727	1	1/2	1	0,32·10 <sup>-9</sup>		43
[C]	(O <sub>2</sub> )	(CO <sub>2</sub> )	727	1	1	1	0,16·10 <sup>-18</sup>		43
[C]	(CO <sub>2</sub> )	(CO <sub>2</sub> )	727	1	1	2	0,56·10 <sup>0</sup>		56, 43
[C]	(H <sub>2</sub> )	(CH <sub>4</sub> )	727	1	2	1	0,62·10 <sup>5</sup>		43, 45, 56
[C]	(H <sub>2</sub> )	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	727	2	2	1	0,25·10 <sup>12</sup>		56
[C]	(H <sub>2</sub> )	(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	727	2	1	1	0,48·10 <sup>12</sup>		56
[Cu]	(O <sub>2</sub> )	[Cu <sub>2</sub> O]	727	2	1/2	1	0,20·10 <sup>-3</sup>		43
[Fe]	(O <sub>2</sub> )	[FeO]	727	1	1/2	1	0,36·10 <sup>-9</sup>		43
[Fe]	(O <sub>2</sub> )	[Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	727	3	2	1	0,45·10 <sup>-33</sup>		43
[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	(H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> )	[NaHCO <sub>3</sub> ]	127	1	1	2	0,26·10 <sup>0</sup>		
[K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	(H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> )	[KHCO <sub>3</sub> ]	127	1	1	2	0,63·10 <sup>8</sup>		
[Cs <sub>2</sub> O]	(CO <sub>2</sub> )	[Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	727	1	1	1	0,30·10 <sup>5</sup>		
[MgO]	(CO <sub>2</sub> )	[MgCO <sub>3</sub> ]	227	1	1	1	0,77·10 <sup>8</sup>		
[CaO]	(CO <sub>2</sub> )	[CaCO <sub>3</sub> ]	727	1	1	1	0,12·10 <sup>4</sup>		
[SrO]	(CO <sub>2</sub> )	[SrCO <sub>3</sub> ]	727	1	1	1	0,42·10 <sup>6</sup>		
[BaO]	(CO <sub>2</sub> )	[BaCO <sub>3</sub> ]	727	1	1	1	0,83·10 <sup>7</sup>		
[PbO]	(CO <sub>2</sub> )	[PbCO <sub>3</sub> ]	227	1	1	1	0,42·10 <sup>8</sup>		59
[Ag <sub>2</sub> O]	(CO <sub>2</sub> )	[Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	227	1	1	1	0,26·10 <sup>2</sup>		
[CdO]	(CO <sub>2</sub> )	[CdCO <sub>3</sub> ]	227	1	1	1	0,31·10 <sup>4</sup>		
[ZnO]	(CO <sub>2</sub> )	[ZnCO <sub>3</sub> ]	127	1	1	1	0,45·10 <sup>3</sup>		
[MnO]	(CO <sub>2</sub> )	[MnCO <sub>3</sub> ]	227	1	1	1	0,23·10 <sup>6</sup>		
[FeO]	(CO <sub>2</sub> )	[FeCO <sub>3</sub> ]	227	1	1	1	0,50·10 <sup>3</sup>		
(NH <sub>3</sub> )	(H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> )	[NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> ]	127	1	1	1	0,17·10 <sup>0</sup>		

\*) Runde Klammern bedeuten gasförmiger Zustand, eckige Klammern fester Zustand.

die Anlagerung einer Säuremolekel an eine genügend lange (f-1)-zählige Kette energetisch etwas anderes bedeuten sollte, als die an eine f-zählige, zumal die Untersuchung des Assoziationszustandes der Alkohole keine Anzeichen hierfür ergeben hatte. Die den letzteren gegenüber bei den Dicarbonsäuren beobachtete Benachteiligung der höheren Zähligkeiten legt andererseits die Annahme nahe, daß die Kettenbildung bei niedrigen Zähligkeiten haltmacht. Dies erscheint aber wiederum mit einer Gleichheit der K<sub>(f-1)f</sub>- und A<sub>(f-1)f</sub>-Werte unvereinbar. Bedenkt man jedoch, daß die in „fortlaufendem Schritt“ gebildeten Ketten doppelt endständig polar sind, so müßten diese auch bei größerer Gliedzahl zu unpolaren Ringen sich zusammenschließen können, und zwar unter Konstanz der K<sub>(f-1)f</sub>- und A<sub>(f-1)f</sub>-Werte. Bild 13 (s. S. 103) gibt ein mögliches Assoziationschema für die Tetradecamethyldicarbonsäure wieder.

Es kommt nun darauf an, diese Überlegungen durch die Rechnung zu erhärten. Zunächst wurden die Gleichgewichtskonstanten K<sub>(f-1)f</sub> der Tetramethyldicarbonsäure

### IV. Ungleichzählige Aggregation

Substanzpaar	-A [kcal/Mol Bindungen]	Literatur	
		M	V
Anilin/Benzophenon ....	2,0	30	a(CCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O)
p-Toluidin/Kresol .....	6	65	o(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 5,5 °C)
			(p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 52 °C)
β-Naphthol/Benzoesäure		3e	o(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 80 °C)
Decamethylen glykol/ Benzophenon .....		3e	o(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 80 °C)
Benzoesäure/β-Methyl- adipinsäure .....		3e	o(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 80 °C)

für f → ∞ berechnet. Die Werte steigen von der niedrigsten bis zur höchsten gemessenen Konzentration um mehr als 25% des Mittelwertes an. Berechnen wir nun der Reihe nach die Gleichgewichtskonstanten für endliche maximale Zähligkeiten (2,3,4 usw.), so finden wir bei f = 5 Konstanz über den ganzen gemessenen Konzentrationsbereich. Die untersuchte Säure bildet demnach (im Mittel) maximal fünfzählige unpolare Ringe mit einer Gleichgewichtskonstanten von 1,18·10<sup>8</sup> l/Mol, die erwartungsgemäß rund das Vierfache derjenigen für Palmitinsäure beträgt. Bild 14 (s. S. 103) zeigt die gemessene und die mit dem angegebenen Konstantenwert berechnete ( $\bar{f}$ , n<sub>0</sub>)-



Kurve. Bis auf einen gewissen Kurvenbereich, in dem die experimentell gefundene Krümmung gegenüber der berechneten durch vermutlich ungenaue Messung gestört erscheint, ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Ähnliche Verhältnisse spiegelt der Assoziationszustand der anderen Dicarbonsäuren wieder. Einzelergebnisse diesbezüglicher Rechnungen finden wir in Tabelle 4.

#### Konstantenungleiche Kettenbildung

Größeren Schwierigkeiten begegnet die mathematisch-analytische Behandlung der Assoziationserscheinungen, wenn eine Substanz mehr oder weniger lange Übermolekelketten bildet, ohne daß die Gleichgewichtskonstanten  $K_{(f-1)f}$  als gleich angesehen werden können. Stehen in einem solchen Falle nur  $\alpha_1$ -Messungen zur Berechnung der mittleren Zähligkeit  $\bar{f}$  zur Verfügung, so kann diese mit Hilfe eines von I. Kreuzer<sup>21)</sup> angegebenen Verfahrens ohne Kenntnis der einzelnen Konstanten berechnet werden. Aus

$$n_0 = \sum_{k=1}^f k n_k = \sum_{k=1}^f k n_1^k K_{1k} \quad (32)$$

folgt nämlich

$$\frac{n_0}{n_1} = \frac{1}{\alpha_1} = \sum_{k=1}^f k n_1^{k-1} K_{1k} \quad (52)$$

Die Integration nach  $n_1$  zwischen 0 und  $n_1$  ergibt

$$\int_0^{n_1} \frac{1}{\alpha_1} dn_1 = \sum_{k=1}^f n_1^k K_{1k} = \sum_{k=1}^f n_k = n = \frac{n_0}{\bar{f}} \quad (53)$$

Also gilt

$$\frac{1}{\bar{f}} = \frac{1}{n_0} \int_0^{n_1} \frac{1}{\alpha_1} dn_1 = \frac{1}{n_0} \int_0^{\alpha_1 n_0} \frac{1}{\alpha_1} d(\alpha_1 n_0) \quad (54)$$

Durch graphische oder numerische Integration der experimentell ermittelten  $(\alpha_1, \alpha_1 n_0)$ -Kurven kann also die mittlere Zähligkeit  $\bar{f}$  bestimmt werden. Umgekehrt können die  $\alpha_1$  aus  $\bar{f}$ -Messungen gewonnen werden, indem man Gl. (54) nach  $\alpha_1$  auflöst:

$$\ln \frac{1}{\alpha_1} = \frac{\bar{f}-1}{\bar{f}} + \int_0^{n_0} \frac{\bar{f}-1}{\bar{f} n_0} dn_0 \quad (55)$$

Die einzelnen Gleichgewichtskonstanten gewinnt H. Dunken<sup>2b)</sup>, indem er die durch Vorgabe willkürlicher Konstantenwerte konstruierten  $(\bar{f}, n_0)$ -Kurven mit den gemessenen vergleicht und so die letzteren graphisch approximiert. Genauer arbeitet das von G. Briegleb<sup>25)</sup> angegebene Verfahren. Dazu entnimmt man der  $(\bar{f}, n_0)$ -Kurve bzw. der  $(\bar{f}, p)$ -Kurve die  $\bar{f}$ -Werte für möglichst kleine  $\bar{f}$ - bzw.  $p$ -Werte, berechnet daraus  $K_{12}$  unter der Annahme, daß im Gebiet kleiner Konzentrationen bzw. Drucke vorwiegend Einermolekeln im Gleichgewicht mit Doppelmolekeln stehen und extrapoliert  $K_{12}$  auf  $n_0 = 0$  bzw.  $p = 0$ . Mit diesem  $K_{12}$ -Wert wird aus Gl. (38) ebenfalls im Gebiet kleiner Konzentrationen bzw. Drucke unter Vernachlässigung höherer Glieder  $K_{13}$  aus einer kubischen Gleichung bestimmt, dann werden mit derselben Gleichung (38) bei wachsenden Konzentrationen bzw. Drucken die weiteren Konstanten im Näherungsverfahren ermittelt. — Bezüglich eines dritten, von E. G. Hoffmann<sup>8)</sup> angegebenen Verfahrens wird auf die Literatur verwiesen.

#### Beispiel

Beispiel für die Bildung von Übermolekeln aller Zähligkeiten bei Ungleichheit der Konstanten  $K_{(f-1)f}$  ist der gasförmige Fluorwasserstoff, für den der Dampfdruck von K. Fredenhagen<sup>26)</sup> gemessen und von G. Briegleb<sup>25)</sup> ausgewertet wurde. Die von letzteren angegebenen Konstanten  ${}_p K_{1f} [\text{mmHg}]^{f-1}$  und  ${}_p K_{(f-1)f} [\text{mmHg}]$  wurden auf  $K_{1f} [\text{l}^{f-1}/\text{Mol}^{f-1}]$  und  $K_{(f-1)f} [\text{l}/\text{Mol}]$  umgerechnet (Tabelle 4). Bild 15 zeigt die gute Übereinstimmung der gemessenen

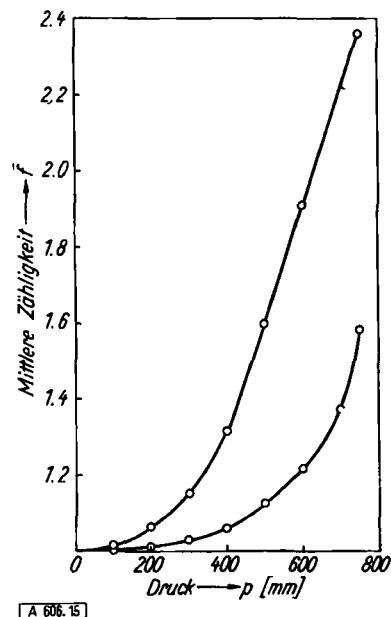


Bild 15

Assoziation des Fluorwasserstoffs. ooooo gemessen; — berechnet mit den Konstanten von Tabelle 4

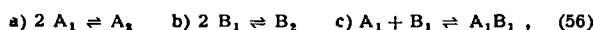
mit den aus den Gleichgewichtskonstanten berechneten mittleren Zähligkeiten  $\bar{f}$ . Wegen weiterer Einzelheiten wird auf die Arbeit von Briegleb<sup>25)</sup> verwiesen.

Berechnet man die Gleichgewichtskonstanten  $K_{(f-1)f}$  der Assoziation des Fluorwasserstoffs für Konstantengleichheit, so zeigen diese einen starken Gang mit dem Druck, der jedoch mit wachsendem  $p$  immer geringer wird und schon bei Atmosphärendruck fast vollständig verschwunden ist. Wir entnehmen daraus, daß die Formeln für die Bildung unendlich langer Ketten erst bei mittleren Konzentrationen  $n_0$  bzw. Drucken  $p$  mit genügend großer Genauigkeit angewendet werden dürfen, da erst dann die Ausbildung hochzähliger Übermolekeln merklich ins Gewicht fällt und die hierfür gültigen Gleichgewichtskonstanten annähernd mit den für die (an sich unmögliche) Bildung mehrerer „unendlich“ langer Ketten berechneten übereinstimmen. Dieser Befund gilt aber ebenso für die konstantenungleiche Übermolekelbildung aller Zähligkeiten des Fluorwasserstoffs, so daß auch hier die berechneten  $K_{(f-1)f}$ -Werte nur — den Assoziationszustand jedoch gut wiedergebende — Näherungsgrößen darstellen dürften. Von Drucken  $p > 1$  bis 2 Atm an wird man dagegen exakt mit konstantengleicher Bildung sehr hochzähliger Übermolekeln und mit einer Konstanz der Assoziationsenergien  $A_{(f-1)f}$  rechnen können. Der außerordentlich hohe  $A_{(f-1)f}$ -Wert für  $f=2$  (Tabelle 4) erklärt daneben den bimolekularen Zustand der Flußsäure, die in wäßriger Lösung nach dem Schema  $(\text{HF})_2 \rightleftharpoons \text{HF}_2^- + \text{H}^+$  in Ionen dissoziiert.

### III. Aggregation

Die Vereinigung mehrerer ungleichartiger Molekeln zu Molekelverbindungen bezeichnen wir eingangs als Aggregation. Diese heißt gleichzählig, wenn von  $x$  in Lösung oder im Gaszustand ausschließlich  $f$ -zählig assoziierenden Substanzen auch untereinander nur Molekelverbindungen derselben Zähligkeit  $f$  gebildet werden. Von ungleichzähliger Aggregation sprechen wir, wenn Molekelverbindungen mehrerer Zähligkeiten gebildet werden. In beiden Fällen ist die praktische und theoretische Untersuchung des Erscheinungsbereiches sehr komplexer Natur. So ist z. B. im ersten Fall die Anzahl der verschiedenen Arten von  $f$ -zähligen, aus  $x$  Substanzen gebildeten Molekelverbindungen gleich  $\binom{x+f-1}{f} - \binom{x}{f}$ ; es gibt also bereits 456 verschiedene 6-zählige Molekelverbindungen ( $f=6$ ), wenn 6 Substanzen ( $x=6$ ) miteinander im Gleichgewicht stehen. Aus der Vielfalt der demnach bestehenden Möglichkeiten sollen hier nur die beiden wichtigsten Aggregationstypen herausgegriffen werden. Das sind im Bereiche der gleichzähligen Aggregation der z. B. auf die Lösung zweier Monocarbonsäuren zutreffende Fall  $x=2$ ,  $f=2$ , und im Bereich der ungleichzähligen Assoziation der z. B. auf die Lösung zweier homologer Alkohole zutreffende Fall  $x=2$ ,  $f \rightarrow \infty$  bei Gleichheit aller Konstanten  $K_{(f-1)f}$  der Assoziation und Aggregation.

Bestehen in einer Lösung zweier Substanzen gleichzeitig die Gleichgewichte



so haben wir die 3 Gleichgewichtskonstanten  $K_{120}$  (a),  $K_{102}$  (b) und  $K_{111}$  (c) zu unterscheiden. Während die Konstanten  $K_{120}$  und  $K_{102}$  aus den Assoziationsgleichgewichten der jeweils einzeln gelösten Stoffe erschlossen werden können, ist die Konstante  $K_{111}$  nur aus dem Aggregationsgleichgewicht zu ermitteln.

Bezeichnen wir die Einwaage- bzw. Einermolekelkonzentration der beiden Substanzen mit  ${}_0n_{10}$  und  ${}_0n_{01}$  bzw.  $n_{10}$  und  $n_{01}$ , so ergibt die dreimalige Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

$$K_{111} = \frac{{}_0n_{10} - n_{10} (1 + 2 n_{10} K_{120})}{n_{10} \cdot n_{01}}. \quad (57)$$

Für die in dieser Gleichung noch unbekannten Größen  $n_{10}$  und  $n_{01}$  ergibt die Rechnung

$$\begin{aligned} n_{10} &= \frac{-r + \sqrt{r^2 + 4pq}}{2p} \quad \text{mit } p = \frac{1}{4} \left( \frac{K_{120}}{K_{102}} - 1 \right), \\ r &= \frac{1}{4 K_{102}} + \frac{2M}{f} - {}_0n_{10} + d K_{102}, \quad d = {}_0n_{10} - {}_0n_{01}, \\ q &= \frac{4M^2}{f^2} + {}_0n_{10}^2 + d^2 K_{102}^2 + \frac{M}{2f K_{102}} - \frac{4M {}_0n_{10}}{f} + \\ &\quad \frac{4Md K_{102}}{f} - \frac{{}_0n_{10}}{4 K_{102}} + \frac{d}{2} - 2 {}_0n_{10} d K_{102}, \\ n_{01} &= \frac{1}{4 K_{102}} \left( \sqrt{1 + 8 n_{10} K_{102} (1 + 2 n_{10} K_{120} - \frac{2d K_{102}}{n_{10}})} - 1 \right), \\ M &= \frac{M_A \cdot {}_0n_{10} + M_B \cdot {}_0n_{01}}{M_A + M_B}. \quad (58) \end{aligned}$$

Die verhältnismäßig umständlich zu handhabende Gl. (58) vereinfacht sich weitgehend, wenn in der experimentellen Untersuchung die Einwaagekonzentrationen  ${}_0n_{10}$  und  ${}_0n_{01}$  gleich groß gewählt werden ( $d=0$ ). Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} n_{10} &= \frac{PQ}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4R}{PQ}} - 1 \right) \quad \text{mit } P = \frac{K_{102} - K_{120}}{K_{120}}, \\ Q &= 4R + \frac{1}{K_{102}}, \quad R = {}_0n_{10} \frac{2-f}{f}, \\ n_{01} &= \frac{1}{4 K_{102}} \left( \sqrt{1 + 8 n_{10} K_{102} (1 + 2 n_{10} K_{120})} - 1 \right). \quad (59) \end{aligned}$$

Können schließlich, wie bei den Monocarbonsäuren, die Konstanten  $K_{120}$  und  $K_{102}$  als gleich angesehen werden, so ist

$$n_{10} = \frac{r}{q} \quad \text{bzw. für } d=0: n_{10} = R = n_{01}. \quad (60)$$

Weitere Spezialfälle sind aus vorstehenden Ergebnissen leicht abzuleiten. So erhalten wir z. B. für  $K_{111}=0$ ,  $K_{120}=0$ ,  ${}_0n_{10}=0$  und  ${}_0n_{01}=0$  entsprechend der Tatsache, daß dann nur die Substanz B gelöst ist und Doppelmolekeln bildet, die Gl. (3) mit  $f=2$  entsprechende Beziehung

$$K_{102} = \frac{\bar{f}(\bar{f}-1)}{{}_0n_{01} (2-\bar{f})^2}.$$

Die allgemeine Reaktion  $aA_v + bB_x \rightleftharpoons cA_yB_z$  wird mit Hilfe des Massenwirkungsgesetz durch die Gleichungen

$$K_{abc} = \frac{[A_y B_z]^c}{[A_v]^a [B_x]^b} = \frac{c^c (1-\alpha_1)^c}{a^a b^b n_0^{a+b-c} \alpha_1^{a+b}} \quad (61)$$

für den gelösten Zustand und

$$\begin{aligned} K_{abc} &= \frac{c^c (1-\alpha_1)^c (c + \alpha_1 (a+b-c))^{a+b-c} (RT)^{a+b-c}}{a^a b^b p^{a+b-c} \alpha_1^{a+b}} \\ &= K_p (RT)^{a+b-c} \quad (62) \end{aligned}$$

für den Gaszustand beschrieben, wenn  $\alpha_1$  den Dissoziationsgrad der Molekelverbindung  $A_y B_z$  bezeichnet.

Substanzen, die in Lösung Übermolekeln aller Zähligkeiten bilden, wie etwa die homologen Alkohole, sollten erwartungsgemäß auch untereinander Molekelverbindungen aller Zähligkeiten eingehen. Bei der theoretischen Behandlung einer solchen ungleichzähligen Aggregation stößt man jedoch, falls stark einschränkende Voraussetzungen nicht gemacht werden sollen, bald auf die Schwierigkeit, die charakteristischen Bestimmungsstücke nicht ohne einen erheblichen rechnerischen Aufwand aus den Meßgrößen  $\bar{f}$  bzw.  $\alpha_1$  ermitteln zu können. Die sich einstellen, oft unlösbar scheinenden Gleichungssysteme reduzieren sich jedoch auf einen verhältnismäßig durchsichtigen Formelkomplex, wenn z. B. die Gleichheit der Kettenkonstanten  $K_{(f-1)f}$  oder z. B. die gleiche Einwaagekonzentration  ${}_0n_{10}$  bzw.  ${}_0n_{01}$  für die beiden Substanzen A und B vorausgesetzt wird. Während die erste Einschränkung z. B. innerhalb homologer Reihen gilt (Tabelle 4), kann die zweite bei den noch ausstehenden Messungen leicht realisiert werden.

Nehmen wir nun an, daß auch die Bildung der Molekelverbindung unter Gleichheit aller Konstanten  $K_{(f-1)f} = K$  verläuft, so erhalten wir mit Hilfe des einschlägigen Ansatzes für gleiche Einwaagekonzentrationen ( ${}_0n_{10} = {}_0n_{01}$ ) die Beziehung

$$K = \frac{U}{{}_0n_{10} (1-U)^2} \quad \text{mit } U = \frac{1}{2} \left( 3 - \sqrt{1 + \frac{8}{f}} \right) = n_{10} K. \quad (63)$$

Falls  ${}_0n_{10} \neq {}_0n_{01}$  ist, kann eine Angabe von K in geschlossener Form in ähnlich einfacher Weise nicht erhalten werden. Es genügt jedoch vollständig, K bei gleicher Einwaagekonzentration (oder aus nur an einer Substanz vorgenommenen Messungen) zu bestimmen und mit Hilfe der Gleichung

$$n_{10} = \frac{1}{2} \left( u + \sqrt{u^2 + 4w} \right) \quad (64)$$

$$\text{mit } w = \frac{1}{K^2} \left( \frac{2M}{f_0 n_{10}} - 1 \right) \quad \text{und } u = \frac{2}{K} \left( 1 - \frac{M}{f_0 n_{10}} \right) - \frac{{}_0n_{01}}{{}_0n_{10}^2 K^2}$$

die Einermolekelkonzentration  $n_{10}$  bzw. mit Hilfe der Gleichung

$$n_{01} = \frac{1}{2BK^2} \left( 2BK + 1 - \sqrt{1 + 4BK} \right) \quad \text{mit } B = {}_0n_{01} (1 - n_{10} K) \quad (65)$$

die Einermolekelkonzentration  $n_{01}$  und damit die prozentuale Verteilung der verschiedenen Molekelverbindungsarten bei beliebiger Einwaagekonzentration zu ermitteln. Gl. (63) dient vor

alles dazu, für Gemische zweier Substanzen, die Übermolekeln aller Zähligkeiten bilden und gleiche Konstanten  $K_{(f-1)f}$  besitzen, die Konstanz des Ausdrucks  $U/\phi_{n_{10}}(1-U)^3$  und damit den zuletzt behandelten Assoziationsstypus festzustellen.

Schließlich soll noch der Sonderfall kurz erörtert werden, daß von den beiden Übermolekeln aller Zähligkeiten bildenden Substanzen A und B nur die zweizählige Übermolekelverbindung AB gebildet wird. Dieser Fall liegt z. B. bei der Halbacetal-Bildung aus Alkohol- und Aldehyd-Molekeln vor. Durch einen entsprechenden Ansatz finden wir im Falle von Einwaage- und Konstantengleichheit die beiden Gleichungen

$$n_{10} = \frac{1}{2(RK + 2)K} (2RK + 1 + \sqrt{1 - 4RK}) \text{ mit } R = \phi_{n_{10}} \frac{2-f}{f} \quad (66)$$

und

$$K_{111} = \frac{n_{10}^2 (1 - n_{10}K)^2}{\phi_{n_{10}} (1 - n_{10}K)^2 - n_{10}} \quad (67)$$

Die Bildung von Molekelverbindungen wurde bisher soweit es sich um Lösungen handelt, nur in wenigen Fällen untersucht. So prüfte G. Metzger<sup>36, 37)</sup> den Aggregationszustand einer Lösung von Benzoe- und Stearinsäure in Benzol. Das eindeutig für eine gleichzählige Aggregation mit  $f = 2$  sprechende Ergebnis gibt Tabelle 3 wieder. Die mit dem oben abgeleiteten Formelkomplex berechneten  $K_{111}$ -Werte stimmen gut mit dem von Metzger<sup>36, 37)</sup> auf Grund eines umständlichen graphischen Verfahrens gewonnenen Wert  $K_{111} = 0,5 \cdot 10^2$  l/Mol überein. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die Arbeiten von G. Metzger<sup>36, 37)</sup> und K. L. Wolf und R. Wolff<sup>38)</sup> verwiesen.

Für die mehrzählige Aggregation liegen bislang keinerlei praktische Untersuchungen vor. Das von Metzger<sup>36, 37)</sup> untersuchte Gemisch Decamethylenglykol/Benzophenon besteht aus zwei Substanzen mit ungleicher Konstante  $K_{(f-1)f}$  und konnte nur unter der Annahme, daß sich bei den angesetzten kleinen Konzentrationen höchstens zweizählige Assoziat bzw. Aggregate bilden, ausgewertet werden. Auch über die Gemische  $\beta$ -Naphthol/Benzoesäure und Benzoesäure/ $\beta$ -Methyladipinsäure, die aus je einer Doppelmolekeln und Ketten bildenden Substanz bestehen, konnten wegen der Schwierigkeiten der rechnerischen Auswertung nur qualitative Aussagen gemacht werden.

### Grenzen der theoretischen und praktischen Untersuchung

Die letzten oben behandelten Beispiele für die Bildung von Übermolekeln und Molekelverbindungen zeigten bereits Schwierigkeiten in der rechnerischen Behandlung, die ohne stark vereinfachende Voraussetzungen nicht zu umgehen waren. Können z. B. die Erscheinungen gleichzähliger Assoziation noch bis zur Zähligkeit  $f = 4$  ohne großen rechnerischen (und darüber hinaus ohne nennenswerten graphischen) Aufwand erschöpft werden, so ist der mathematischen Erfassung ungleichzähliger Assoziationserscheinungen bereits dann eine Grenze gesetzt, wenn die sog. Kettenkonstanten nicht als untereinander gleich angesehen werden dürfen, oder wenn eine Substanz nur Übermolekeln einiger ausgewählter Zähligkeiten (z. B. 2,3,6 und 12) bildet. Auch hier kann natürlich das graphische Verfahren weitgehend das rechnerische ersetzen. Es muß fer-

ner an dieser Stelle noch einmal bemerkt werden, daß die sog. Kettenbildung aller (also auch unendlich hoher) Zähligkeiten einen praktisch unmöglichen Fall darstellt, aus dem jedoch für die Annäherung an tatsächlich bestehende Assoziationsverhältnisse ein weitgehend brauchbarer Formelkomplex abgeleitet werden kann. -- Die größten Hindernisse aber stellen sich der rechnerischen Auswertung der Aggregationserscheinungen entgegen. Hier führt nur die Voraussetzung, daß lediglich zwei assoziierende bzw. aggregierende Substanzen mit gleicher Einwaagekonzentration gelöst sind, sowie -- bei ungleichzähliger Aggregation -- die Annahme der Gleichheit aller auftretenden Kettenkonstanten zur schnellen und sicheren Beurteilung des Aggregationszustandes.

Auch die begrenzte Leistungsfähigkeit der experimentellen Verfahren setzt der Erforschung des assoziativen Verhaltens gelöster Substanzen eine Schranke. Obwohl nämlich z. B. die osmotischen Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung im Laufe der Zeit präzisiert worden sind (insbesondere das ebullioskopische Verfahren durch Metzger), so können sie doch aus bekannten Gründen bei der Assoziationsforschung nicht auf größere Konzentrationsbereiche angewendet werden. Außerdem liegen die Schmelz- und Siedepunkte der meisten Lösungsmittel soweit auseinander, daß die Bestimmung der Assoziationsenergie über die Reaktionsisochore mit einem zu großen Fehler behaftet ist. Damit erhebt sich die Forderung nach einem genügend genauen Verfahren, welches die Molekulargewichte gelöster Stoffe bei beliebiger Temperatur zu bestimmen erlaubt, z. B. also auf Grund der Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels. Für die weiteren zur Bestimmung des Assoziationsgrades und der Gleichgewichtskonstanten angewandten Verfahren (UR-Spektroskopie und dielektrische Messungen) muß überdies noch bestätigt werden, daß der Zusammenhang zwischen  $\alpha$  bzw.  $\alpha_1$  und den Meßgrößen von der oben angegebenen einfachen Art und nicht komplexer, funktionaler Natur ist. -- Während weiter die Festigkeit von Übermolekelbindungen aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes mit einer Genauigkeit erschlossen werden kann, die u. U. wiederum von der oben eingeschränkten Genauigkeit der beiden erforderlichen osmotischen Messungen abhängt, und in der Messung der molaren Mischungswärmen oder der molaren Verdampfungswärmen in Verbindung mit Messungen der molaren Oberflächenenergie brauchbare (wenn auch sehr umfangreiche Maßnahmen erfordernde) Verfahren zur Verfügung stehen, gibt es ein durchgängig anwendbares Verfahren zur Bestimmung der Art von Übermolekelbindungen noch nicht. Hier scheinen jedoch die von F. Judenberg<sup>39)</sup> entwickelten Vorbereitungen zu einer dielektrischen Untersuchungsmethode ausbaufähig zu sein. In diesem Zusammenhang muß allerdings noch geprüft werden, ob die Debyesche oder die Kirkwood-Onsager'sche Theorie der dielektrischen Polarisierung einer solchen Methode zugrunde zu legen ist. Trotz aller z. Zt. noch bestehenden Mängel und Grenzen der theoretischen und praktischen Untersuchung aber bestehen noch genügend viele Möglichkeiten, im Rahmen des bereits Leistbaren die Zahl der praktischen Beispiele für Assoziations- und Aggregationserscheinungen zu vermehren und damit die Kenntnis des Ordnungszustandes und Reaktionsgeschehens in Lösungen ständig zu erweitern.

Eingeg. am 5. Mai 1954 [A 606]