

42. Assoziation in Lösung. Eine graphische Methode zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten aus kolligativen Eigenschaften

von A. H. Wachter und W. Simon

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(23. XII. 68)

Summary. A graphical procedure for the evaluation of association equilibria in solution is given. It consists of families of master plots that are superimposed on a diagram of experimental values (namely practical osmotic coefficient *vs.* concentration). Different models (dimerisation, multimerisation, chain association) can be tested, and the values of up to *two* association constants can be read off. Tables of the normalized variables and various examples are presented.

Durch die Erweiterung des Messbereichs auf hochverdünnte Lösungen [1] konnte die Dampfdruckosmometrie zur empfindlichsten Messmethode für kolligative Eigenschaften verdünnter Lösungen entwickelt werden. Neben der Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung ist damit das Studium von Assoziations- und Dissoziationsphänomenen in einem wesentlich breiteren Konzentrationsbereich ($>10^{-4}\text{M}$) möglich geworden. Die quantitative Auswertung solcher Messungen erfordert im allgemeinen eine umfangreiche rechnerische Arbeit, wobei der Informationsgehalt des experimentellen Materials gelegentlich erheblich überschätzt wird. In der Folge wird eine graphische Methode beschrieben, die sowohl zwischen verschiedenen Assoziationsmodellen zu unterscheiden vermag, als auch auf einfache Weise die Ermittlung der Assoziationskonstanten ermöglicht.

Werden die üblichen Annahmen [2]¹⁾ getroffen, so gilt im allgemeinsten Fall für die Assoziationsgleichgewichte in einer Lösung:

$$K_{1n} = m_n / m_1^n, \quad (1)$$

wobei K_{1n} : Bruttoassoziationskonstante; m_n : Konzentration des Multimeren der Zähligkeit (Multimerisationsgrad) n ($\text{M} = \text{Mol/kg}$)²⁾; m_1 : Konzentration des Monomeren ($\text{M} = \text{Mol/kg}$)²⁾.

Die stöchiometrische (analytische) Konzentration in der Lösung, bezogen auf die Einwaage am Monomeren, ist damit gegeben durch:

$$\begin{aligned} m &= m_1 + 2 m_2 + 3 m_3 + \dots + n m_n \\ &= m_1 + 2 K_{12} m_1^2 + 3 K_{13} m_1^3 + \dots + n K_{1n} m_1^n. \end{aligned} \quad (2)$$

Analog dazu gilt für die osmotisch wirksame Konzentration \bar{m} :

$$\begin{aligned} \bar{m} &= m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n \\ &= m_1 + K_{12} m_1^2 + K_{13} m_1^3 + \dots + K_{1n} m_1^n. \end{aligned} \quad (3)$$

¹⁾ Diese umfassen: a) Die Abweichungen der Messgrösse vom Wert einer Eichlösung gleicher stöchiometrischer Konzentration sind nur durch die Existenz von Multimeren in der untersuchten Lösung bedingt. – b) Das Massenwirkungsgesetz ist gültig, wobei alle Aktivitätskoeffizienten gleich 1 sind. – c) Die Messung erfolgt im Gleichgewichtszustand des Systems.

²⁾ Die beschriebene Methode ist von der Masseinheit der Konzentration prinzipiell unabhängig.

Für verdünnte Lösungen ist der praktische osmotische Koeffizient Φ [3] bestimmbar aus:

$$\Phi = \bar{m}/m = 1/\bar{n}, \quad (4)$$

wobei \bar{n} : mittlere Zähligkeit der Multimeren.

Üblicherweise wird aus den experimentellen Wertepaaren m , \bar{m} bzw. m , Φ nach verschiedenen Modellen K berechnet, wobei die Konzentrationsunabhängigkeit der erhaltenen Gleichgewichtskonstanten als Kriterium für die Güte des Modells dient [4]. Zwei wesentliche Modellvarianten sind die geschlossene³⁾ und die offene³⁾ Assoziation. Bei der ersteren geht die Multimerisation bis zu einer bestimmten Stufe mit endlichem n ; bei der letzteren ist die kettenförmige Anlagerung fortschreitend und prinzipiell unbeschränkt.

Der direkten rechnerischen Auswertung sind nur die einfachen Fälle zugänglich [4] wie z. B. die Dimerisation und offene Assoziation mit einer Assoziationskonstanten. Für die meisten übrigen Systeme ist die Kenntnis der Abhängigkeit der Grösse m_1 von m nötig, welche über die von KREUZER [6] erstmals angegebene Beziehung (5) erhältlich ist:

$$\ln(m_1/m) = \Phi - 1 + \int_0^m (\Phi - 1) d \ln m. \quad (5)$$

Die Integration über $(\Phi-1)$ kann offensichtlich nur dann genügend exakt erfolgen, wenn die experimentellen Punkte relativ eng beieinander liegen und Werte von Φ bis nahe an 1 vorhanden sind. Dies gilt sowohl für graphische als auch für numerische [7] Verfahren. Bei bekanntem m_1 stehen zur Bestimmung der Assoziationskonstanten wiederum graphische [7] oder rechnerische [8] Methoden offen.

Bis jetzt scheint jedoch die Möglichkeit nicht berücksichtigt worden zu sein, die hier beschriebene einfache graphische Methode einzusetzen, die es erlaubt, die experimentellen Wertepaare m , Φ direkt bezüglich Modell als auch Grösse der Assoziationskonstanten auszuwerten, wobei jeweils bis zwei in ihrer Grösse verschiedene Konstanten bestimmbar sind. Zu diesem Zweck werden normierte Kurven verwendet, deren Koordinaten wie folgt definiert sind:

$$Y = \Phi \quad (6) \quad \text{und} \quad X = \log(K \cdot m), \quad (7)$$

wobei die Bedeutung von K für die jeweiligen Kurvenscharen spezifiziert wird (vgl. unten).

Die auf transparentes Papier aufgezeichnete normierte Funktion $Y(X)$ wird auf ein $\Phi(\log m)$ -Diagramm gelegt und längs der Abszisse bis zur optimalen Übereinstimmung der Messpunkte mit der Funktion verschoben. An der Stelle $X = 0$ kann dann auf der Abszisse des Diagramms der experimentellen Punkte $-\log K$ abgelesen werden. Für die Praxis wird jedoch vorzugsweise eine einfach logarithmische Darstellung verwendet, in die m direkt eingetragen wird. An der Stelle $10^X = 1$ lässt sich $1/K$ ablesen.

Als Bedingung für die generelle Anwendbarkeit dieser Methode muss Φ in jedem Fall eine Funktion des Produktes $K \cdot m$ allein und nicht zusätzlich eine Funktion eines Faktors desselben sein (vgl. (7)). Dass diese Forderung erfüllt ist, kann am Bei-

³⁾ Zur Festlegung der Begriffe siehe ELIAS [5].

spiel einer Assoziation mit identischen Konstanten pro Anlagerungsschritt und einem Multimerisationsgrad n gezeigt werden.

Durch Einsetzen von (2) und (3) in (4) kann Φ geschrieben werden:

$$\Phi = \frac{1 + m_1 \bar{K} + m_1^2 \cdot \bar{K}^2 + m_1^3 \cdot \bar{K}^3 + \dots + m_1^n \cdot \bar{K}^n}{1 + 2 m_1 \bar{K} + 3 m_1^2 \cdot \bar{K}^2 + 4 m_1^3 \cdot \bar{K}^3 + \dots + (n+1) m_1^n \cdot \bar{K}^n}. \quad (8)$$

Mit der Einführung der Bezeichnung v für das Produkt $m_1 \cdot \bar{K}$ können Φ und m aus (9) und (10) erhalten werden:

$$\Phi = \frac{1 + v + v^2 + v^3 + \dots + v^n}{1 + 2v + 3v^2 + 4v^3 + \dots + (n+1)v^n}, \quad (9)$$

$$m = m_1 (1 + 2v + 3v^2 + 4v^3 + \dots + (n+1)v^n). \quad (10)$$

Soll die Funktion $\Phi(m)$ in eine explizite Form gebracht werden, wird m_1 in Gleichung (10) ebenfalls durch v ersetzt:

$$m \cdot \bar{K} = v (1 + 2v + 3v^2 + 4v^3 + \dots + (n+1)v^n). \quad (11)$$

Aus Gleichung (11) vom Grad $(n+1)$ für v lässt sich v prinzipiell isolieren und in (9) einsetzen, wodurch Φ eine Funktion des Produktes $m \cdot \bar{K}$ wird. Diese Überlegung kann sinngemäss auf alle weiter unten angeführten Assoziationsmodelle ausgedehnt werden.

Es ist angezeigt, aus der Vielzahl der möglichen Fälle folgende Assoziationsmodelle gesondert zu betrachten:

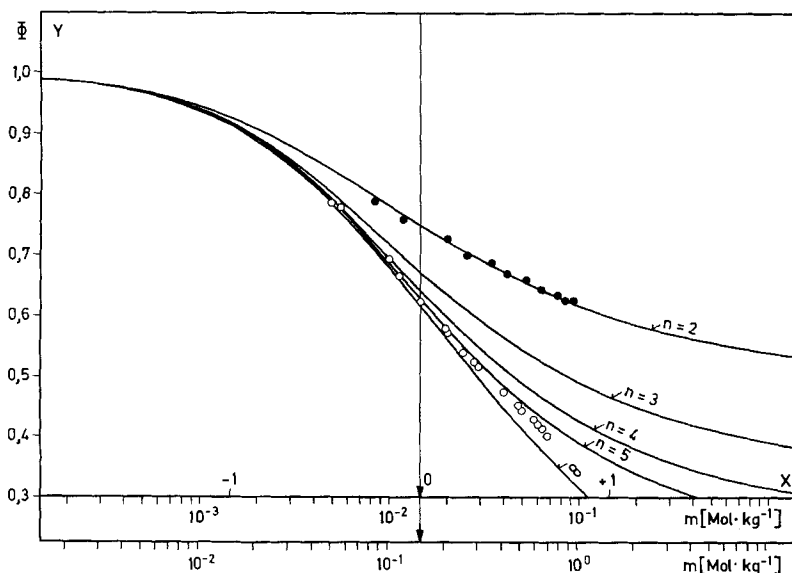


Fig.1. Dimerisierung und Multimerisierung mit gleichen Assoziationskonstanten pro Anlagerungsschritt; $K_{12} = K_{23} = K_{34} \dots = K_{(n-1)n} = \bar{K}$; $n = 2, 3, 4, 5, \dots \infty$

● N,N'-Diphenylformamidin in Benzol [8] (Dimerisation, obere Konzentrationskala),
○ 6-Methylpurin in Wasser [7] (Multimerisationsgrad $5 < n < \infty$, untere Konzentrationskala)

Kurvenschar 1: Dimerisierung und Multimerisierung mit gleichen Assoziationskonstanten pro Anlagerungsschritt:

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots \bar{K}; \quad n = 2, 3, 4, 5, \dots \infty.$$

Die entsprechenden, zur Erstellung der normierten Kurven (Fig. 1) notwendigen Wertepaare 10^X und Y sind in Tabelle 1 aufgeführt. In Fig. 1 sind zudem die experimentellen Werte $\Phi(m)$ für zwei Assoziationsgleichgewichte in der Lage der besten Übereinstimmung mit der normierten Funktion eingezeichnet.

Tabelle 1. *Dimerisierung und Multimerisierung mit gleichen Assoziationskonstanten pro Anlagerungsschritt*

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = K_{(n-1)n} = \bar{K}; \quad n = 2, 3, 4, 5, \infty^*)$$

$$K = \bar{K}$$

| $n = 2$ | | $n = 3$ | | $n = 4$ | | $n = 5$ | |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| 10^X | Y | 10^X | Y | 10^X | Y | 10^X | Y |
| $1,000 \cdot 10^{-2}$ | 0,990 | $1,020 \cdot 10^{-2}$ | 0,990 | $1,020 \cdot 10^{-2}$ | 0,990 | $1,020 \cdot 10^{-2}$ | 0,990 |
| $2,000 \cdot 10^{-2}$ | 0,982 | $2,082 \cdot 10^{-2}$ | 0,980 | $2,082 \cdot 10^{-2}$ | 0,980 | $2,082 \cdot 10^{-2}$ | 0,980 |
| $4,000 \cdot 10^{-2}$ | 0,965 | $4,339 \cdot 10^{-2}$ | 0,960 | $4,340 \cdot 10^{-2}$ | 0,960 | $4,340 \cdot 10^{-2}$ | 0,960 |
| $7,000 \cdot 10^{-2}$ | 0,945 | $6,785 \cdot 10^{-2}$ | 0,941 | $6,790 \cdot 10^{-2}$ | 0,940 | $6,790 \cdot 10^{-2}$ | 0,940 |
| $1,000 \cdot 10^{-1}$ | 0,927 | $1,084 \cdot 10^{-2}$ | 0,912 | $1,086 \cdot 10^{-1}$ | 0,910 | $1,087 \cdot 10^{-1}$ | 0,910 |
| $2,000 \cdot 10^{-1}$ | 0,883 | $2,051 \cdot 10^{-1}$ | 0,857 | $2,072 \cdot 10^{-1}$ | 0,851 | $2,075 \cdot 10^{-1}$ | 0,850 |
| $4,000 \cdot 10^{-1}$ | 0,828 | $4,219 \cdot 10^{-1}$ | 0,778 | $4,375 \cdot 10^{-1}$ | 0,759 | $4,423 \cdot 10^{-1}$ | 0,753 |
| $7,000 \cdot 10^{-1}$ | 0,780 | $7,236 \cdot 10^{-1}$ | 0,712 | $7,837 \cdot 10^{-1}$ | 0,677 | $8,099 \cdot 10^{-1}$ | 0,661 |
| $1,000 \cdot 10^0$ | 0,750 | $1,128 \cdot 10^0$ | 0,659 | $1,292 \cdot 10^0$ | 0,607 | $1,385 \cdot 10^0$ | 0,580 |
| $2,000 \cdot 10^0$ | 0,695 | $1,968 \cdot 10^0$ | 0,598 | $2,486 \cdot 10^0$ | 0,525 | $2,875 \cdot 10^0$ | 0,481 |
| $4,000 \cdot 10^0$ | 0,648 | $4,707 \cdot 10^0$ | 0,518 | $5,254 \cdot 10^0$ | 0,449 | $6,893 \cdot 10^0$ | 0,390 |
| $7,000 \cdot 10^0$ | 0,617 | $9,264 \cdot 10^0$ | 0,472 | $1,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,400 | $1,028 \cdot 10^{+1}$ | 0,358 |
| $1,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,600 | $1,901 \cdot 10^{+1}$ | 0,434 | $1,756 \cdot 10^{+1}$ | 0,367 | $3,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,298 |
| $2,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,573 | $4,382 \cdot 10^{+1}$ | 0,404 | $4,522 \cdot 10^{+1}$ | 0,327 | $5,581 \cdot 10^{+1}$ | 0,275 |
| $4,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,553 | $8,434 \cdot 10^{+1}$ | 0,386 | $9,800 \cdot 10^{+1}$ | 0,306 | $9,765 \cdot 10^{+1}$ | 0,259 |
| $7,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,540 | | | | | | |
| $1,000 \cdot 10^2$ | 0,534 | | | | | | |

*) Für die Werte mit $n = \infty$ siehe Tabelle 2, Kolonne $q = 1$.

Als Beispiel einer Dimerisation sind mit dem Parameter $n = 2$ die kryoskopischen Messungen an N,N'-Diphenylformamidin in Benzol von WHITE & KILPATRICK [8] wiedergegeben. Die Ablesung auf der oberen Konzentrationsskala in Fig. 1 bei $10^X = 1$ beträgt $1,45 \cdot 10^{-2} M$. Der reziproke Wert $K_{12} = 69 M^{-1}$ stimmt mit der von den Autoren angegebenen Dimerisationskonstanten $\bar{K}_{12} = 69,1 M^{-1}$ gut überein.

Entsprechend der unteren Skala von Fig. 1 sind die experimentellen Werte für die Assoziation von 6-Methylpurin in Wasser aufgetragen, die von Ts'ö & CHAN [7] mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie erfasst wurden. Die Auswertung weist in diesem Fall auf eine für alle Anlagerungsschritte gleichbleibende Konstante und einen Multimerisationsgrad des grössten Assoziates zwischen 5 und ∞ hin. Sowohl diese Angabe als auch die Grösse von $\bar{K} = 6,7 M^{-1}$ sind identisch mit den von den Autoren [7] auf andere Weise ermittelten Resultaten.

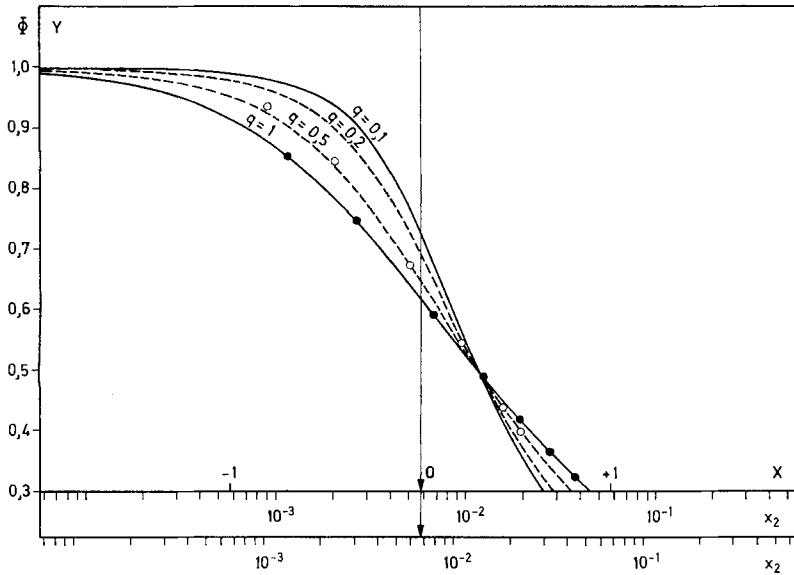


Fig. 2. Offene Assoziation mit einer von den übrigen Konstanten verschiedenen Dimerisationskonstanten; $K_{12} = q \cdot \bar{K}$; $n = \infty$

- N-Methylformamid in Benzol [12] ($q = 1$, obere Konzentrationskala),
- N-Methylacetamid in Benzol [12] ($q = 0,45$, untere Konzentrationskala)

Tabelle 2. Offene Assoziation mit einer von den übrigen Konstanten verschiedenen Dimerisationskonstanten

$$K_{12} = q \cdot \bar{K}; n = \infty$$

$$K = \bar{K}$$

| $q = 0,1$ | | $q = 0,2$ | | $q = 0,5$ | | $q = 1$ | |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| 10^X | Y | 10^X | Y | 10^X | Y | 10^X | Y |
| $1,002 \cdot 10^{-2}$ | 0,999 | $1,004 \cdot 10^{-2}$ | 0,998 | $1,010 \cdot 10^{-2}$ | 0,995 | $1,000 \cdot 10^{-2}$ | 0,990 |
| $2,008 \cdot 10^{-2}$ | 0,998 | $2,016 \cdot 10^{-2}$ | 0,996 | $2,041 \cdot 10^{-2}$ | 0,990 | $2,000 \cdot 10^{-2}$ | 0,981 |
| $4,034 \cdot 10^{-2}$ | 0,996 | $4,068 \cdot 10^{-2}$ | 0,991 | $4,170 \cdot 10^{-2}$ | 0,979 | $4,000 \cdot 10^{-2}$ | 0,963 |
| $7,109 \cdot 10^{-2}$ | 0,992 | $7,219 \cdot 10^{-2}$ | 0,984 | $6,395 \cdot 10^{-2}$ | 0,968 | $7,000 \cdot 10^{-2}$ | 0,938 |
| $1,023 \cdot 10^{-1}$ | 0,988 | $1,047 \cdot 10^{-1}$ | 0,976 | $1,117 \cdot 10^{-1}$ | 0,945 | $1,000 \cdot 10^{-1}$ | 0,916 |
| $2,112 \cdot 10^{-1}$ | 0,970 | $2,225 \cdot 10^{-1}$ | 0,944 | $2,562 \cdot 10^{-1}$ | 0,878 | $2,000 \cdot 10^{-1}$ | 0,854 |
| $3,978 \cdot 10^{-1}$ | 0,927 | $3,624 \cdot 10^{-1}$ | 0,899 | $4,561 \cdot 10^{-1}$ | 0,799 | $4,000 \cdot 10^{-1}$ | 0,766 |
| $6,500 \cdot 10^{-1}$ | 0,846 | $5,422 \cdot 10^{-1}$ | 0,836 | $7,556 \cdot 10^{-1}$ | 0,706 | $7,000 \cdot 10^{-1}$ | 0,678 |
| $9,150 \cdot 10^{-1}$ | 0,754 | $8,000 \cdot 10^{-1}$ | 0,750 | $1,250 \cdot 10^0$ | 0,600 | $1,000 \cdot 10^0$ | 0,618 |
| $1,408 \cdot 10^0$ | 0,613 | $1,230 \cdot 10^0$ | 0,634 | $2,175 \cdot 10^0$ | 0,483 | $2,000 \cdot 10^0$ | 0,500 |
| $1,875 \cdot 10^0$ | 0,520 | $2,116 \cdot 10^0$ | 0,485 | $4,239 \cdot 10^0$ | 0,358 | $4,000 \cdot 10^0$ | 0,390 |
| $2,720 \cdot 10^0$ | 0,412 | $3,000 \cdot 10^0$ | 0,400 | $5,843 \cdot 10^0$ | 0,307 | $7,000 \cdot 10^0$ | 0,313 |
| $4,037 \cdot 10^0$ | 0,317 | $4,639 \cdot 10^0$ | 0,310 | | | $1,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,270 |
| | | | | | | $2,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,200 |
| | | | | | | $4,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,146 |
| | | | | | | $7,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,113 |
| | | | | | | $1,000 \cdot 10^{+2}$ | 0,095 |

Kurvenschar 2: Offene Assoziation mit einer von den übrigen Konstanten verschiedenen Dimerisationskonstanten:

$$K_{12} = q \cdot \bar{K}; \quad n = \infty.$$

Die normierten Kurven dieses Modellfalls (Assoziation nach COGGESHALL & SAIER [9]) sind in Fig. 2, die entsprechenden Wertepaare 10^X und Y in Tabelle 2 wiedergegeben. Als Parameter dient der Quotient $q = K_{12}/\bar{K}$. Die theoretischen Grundlagen zu diesem Modell sind durch die statistische Behandlung von SAROLEA-MATHOT [10] gegeben worden.

Der Spezialfall mit äquivalenten Assoziationskonstanten für jeden Assoziations-schritt ($q = 1$, bzw. $K_{12} = \bar{K}$, Assoziation nach KEMPTER & MECKE [11]) wird in Fig. 2 durch Messergebnisse an N-Methylformamid in Benzol festgehalten. Die von DAVIES & THOMAS [12] isopiestic ermittelten, in Fig. 2 eingezeichneten Daten ergeben bei optimaler Übereinstimmung mit der normierten Kurve eine Konstante $\bar{K} = 174$, die dem Wert 175 ± 3 [12] entspricht (obere Skala, Konzentration als Molenbruch x_2 aufgetragen).

Von denselben Autoren angegebene Daten über die Assoziation von N-Methylacetamid in Benzol [12] werden am besten mit der Kurve $q = 0,45$ zur Deckung gebracht (Fig. 2). Der Stelle $X = 0$ entspricht auf der unteren Skala ein Wert von $x_2 = 6,7 \cdot 10^{-3}$, woraus $\bar{K} = 150$ und $K_{12} = q \cdot \bar{K} = 68$ resultieren. Die entsprechenden Werte der Originalarbeit sind $\bar{K} = 148$ und $K_{12} = 69$ [12].

Kurvenschar 3: Dimerisierung und Trimerisierung mit verschiedenen Konstanten:

$$K_{12} = q \cdot K_{23}; \quad n = 3.$$

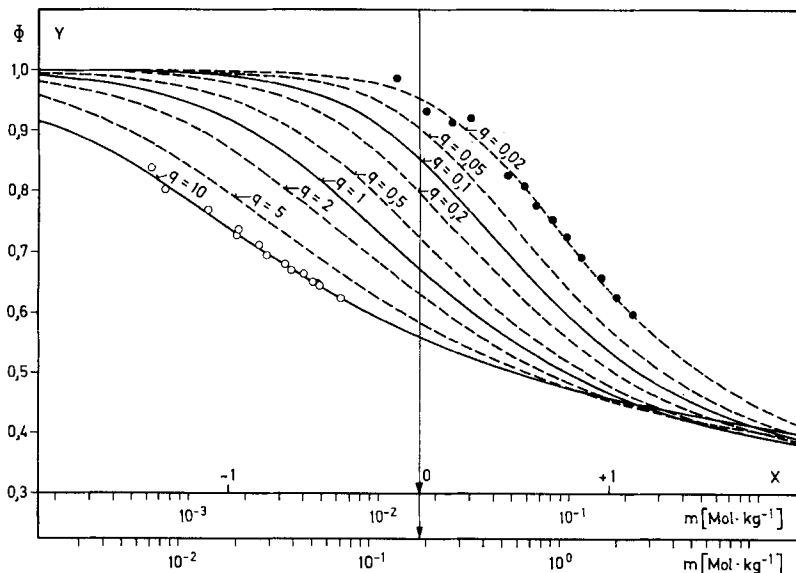


Fig. 3. Dimerisierung und Trimerisierung mit verschiedenen Konstanten; $K_{12} = q \cdot K_{23}$; $n = 3$

- 1,3-Disulfanilidobenzol in Naphtalin [13] ($q = 0,02$, obere Konzentrationskala),
- Diphenylguanidin in Benzol [8] ($q = 10$, untere Konzentrationskala)

Tabelle 3. *Dimerisierung und Trimerisierung mit verschiedenen Konstanten*

$$K_{12} = q \cdot K_{23}; n = 3$$

$$K = K_{23}$$

| $q = 0,02$ | | $q = 0,05$ | | $q = 0,1$ | | $q = 0,2$ | |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| 10^X | Y | 10^X | Y | 10^X | Y | 10^X | Y |
| $1,000 \cdot 10^{-2}$ | 1,000 | $1,001 \cdot 10^{-2}$ | 0,999 | $1,002 \cdot 10^{-2}$ | 0,999 | $1,004 \cdot 10^{-2}$ | 0,998 |
| $2,002 \cdot 10^{-2}$ | 1,000 | $2,004 \cdot 10^{-2}$ | 0,999 | $2,008 \cdot 10^{-2}$ | 0,998 | $2,016 \cdot 10^{-2}$ | 0,996 |
| $4,007 \cdot 10^{-2}$ | 0,999 | $4,017 \cdot 10^{-2}$ | 0,998 | $4,034 \cdot 10^{-2}$ | 0,996 | $4,068 \cdot 10^{-2}$ | 0,992 |
| $7,022 \cdot 10^{-2}$ | 0,998 | $7,054 \cdot 10^{-2}$ | 0,996 | $7,108 \cdot 10^{-2}$ | 0,992 | $7,216 \cdot 10^{-2}$ | 0,985 |
| $1,005 \cdot 10^{-1}$ | 0,998 | $1,012 \cdot 10^{-1}$ | 0,994 | $1,023 \cdot 10^{-1}$ | 0,988 | $1,046 \cdot 10^{-1}$ | 0,977 |
| $2,021 \cdot 10^{-1}$ | 0,994 | $2,052 \cdot 10^{-1}$ | 0,986 | $2,104 \cdot 10^{-1}$ | 0,973 | $2,208 \cdot 10^{-1}$ | 0,949 |
| $4,102 \cdot 10^{-1}$ | 0,986 | $4,256 \cdot 10^{-1}$ | 0,966 | $4,512 \cdot 10^{-1}$ | 0,936 | $3,522 \cdot 10^{-1}$ | 0,918 |
| $6,274 \cdot 10^{-1}$ | 0,975 | $6,684 \cdot 10^{-1}$ | 0,941 | $7,368 \cdot 10^{-1}$ | 0,892 | $6,750 \cdot 10^{-1}$ | 0,852 |
| $1,100 \cdot 10^0$ | 0,945 | $1,090 \cdot 10^0$ | 0,896 | $1,281 \cdot 10^0$ | 0,823 | $1,102 \cdot 10^0$ | 0,786 |
| $2,640 \cdot 10^0$ | 0,848 | $2,008 \cdot 10^0$ | 0,814 | $2,615 \cdot 10^0$ | 0,715 | $2,000 \cdot 10^0$ | 0,700 |
| $4,980 \cdot 10^0$ | 0,747 | $4,281 \cdot 10^0$ | 0,695 | $4,200 \cdot 10^0$ | 0,645 | $3,830 \cdot 10^0$ | 0,611 |
| $8,480 \cdot 10^0$ | 0,660 | $7,950 \cdot 10^0$ | 0,604 | $7,700 \cdot 10^0$ | 0,566 | $6,595 \cdot 10^0$ | 0,548 |
| $1,350 \cdot 10^{+1}$ | 0,593 | $1,520 \cdot 10^{+1}$ | 0,526 | $1,290 \cdot 10^{+1}$ | 0,512 | $1,052 \cdot 10^{+1}$ | 0,503 |
| $2,040 \cdot 10^{+1}$ | 0,541 | $2,625 \cdot 10^{+1}$ | 0,476 | $2,640 \cdot 10^{+1}$ | 0,454 | $2,280 \cdot 10^{+1}$ | 0,447 |
| $4,128 \cdot 10^{+1}$ | 0,472 | $4,200 \cdot 10^{+1}$ | 0,443 | $4,750 \cdot 10^{+1}$ | 0,421 | $4,880 \cdot 10^{+1}$ | 0,410 |
| $7,400 \cdot 10^{+1}$ | 0,432 | $9,120 \cdot 10^{+1}$ | 0,404 | $7,800 \cdot 10^{+1}$ | 0,400 | $9,000 \cdot 10^{+1}$ | 0,389 |
| $q = 0,5$ | | $q = 2$ | | $q = 5$ | | $q = 10$ | |
| 10^X | Y | 10^X | Y | 10^X | Y | 10^X | Y |
| $1,010 \cdot 10^{-2}$ | 0,995 | $1,041 \cdot 10^{-2}$ | 0,980 | $1,102 \cdot 10^{-2}$ | 0,954 | $1,203 \cdot 10^{-2}$ | 0,915 |
| $2,041 \cdot 10^{-2}$ | 0,989 | $2,165 \cdot 10^{-2}$ | 0,961 | $1,730 \cdot 10^{-2}$ | 0,933 | $1,960 \cdot 10^{-2}$ | 0,882 |
| $4,170 \cdot 10^{-2}$ | 0,979 | $4,678 \cdot 10^{-2}$ | 0,926 | $3,148 \cdot 10^{-2}$ | 0,896 | $3,797 \cdot 10^{-2}$ | 0,827 |
| $7,540 \cdot 10^{-2}$ | 0,963 | $7,570 \cdot 10^{-2}$ | 0,893 | $6,662 \cdot 10^{-2}$ | 0,834 | $7,392 \cdot 10^{-2}$ | 0,766 |
| $1,115 \cdot 10^{-1}$ | 0,946 | $1,087 \cdot 10^{-1}$ | 0,863 | $1,113 \cdot 10^{-1}$ | 0,786 | $1,205 \cdot 10^{-1}$ | 0,721 |
| $2,520 \cdot 10^{-1}$ | 0,889 | $2,349 \cdot 10^{-1}$ | 0,786 | $2,150 \cdot 10^{-1}$ | 0,721 | $2,002 \cdot 10^{-1}$ | 0,677 |
| $4,305 \cdot 10^{-1}$ | 0,833 | $4,080 \cdot 10^{-1}$ | 0,725 | $4,256 \cdot 10^{-1}$ | 0,656 | $3,919 \cdot 10^{-1}$ | 0,623 |
| $6,560 \cdot 10^{-1}$ | 0,780 | $8,220 \cdot 10^{-1}$ | 0,650 | $7,200 \cdot 10^{-1}$ | 0,611 | $7,012 \cdot 10^{-1}$ | 0,583 |
| $1,284 \cdot 10^0$ | 0,692 | $1,424 \cdot 10^0$ | 0,596 | $1,109 \cdot 10^0$ | 0,577 | $1,003 \cdot 10^0$ | 0,561 |
| $2,208 \cdot 10^0$ | 0,623 | $2,250 \cdot 10^0$ | 0,556 | $2,218 \cdot 10^0$ | 0,531 | $1,969 \cdot 10^0$ | 0,524 |
| $3,500 \cdot 10^0$ | 0,571 | $4,718 \cdot 10^0$ | 0,501 | $3,842 \cdot 10^0$ | 0,499 | $4,086 \cdot 10^0$ | 0,490 |
| $7,476 \cdot 10^0$ | 0,502 | $8,514 \cdot 10^0$ | 0,467 | $7,440 \cdot 10^0$ | 0,468 | $7,234 \cdot 10^0$ | 0,468 |
| $1,030 \cdot 10^{+1}$ | 0,478 | $1,100 \cdot 10^{+1}$ | 0,455 | $1,074 \cdot 10^{+1}$ | 0,453 | $1,015 \cdot 10^{+1}$ | 0,456 |
| $2,301 \cdot 10^{+1}$ | 0,432 | $2,570 \cdot 10^{+1}$ | 0,420 | $1,994 \cdot 10^{+1}$ | 0,431 | $2,079 \cdot 10^{+1}$ | 0,434 |
| $4,357 \cdot 10^{+1}$ | 0,406 | $4,975 \cdot 10^{+1}$ | 0,401 | $4,152 \cdot 10^{+1}$ | 0,410 | $3,897 \cdot 10^{+1}$ | 0,418 |
| $7,392 \cdot 10^{+1}$ | 0,390 | $8,545 \cdot 10^{+1}$ | 0,388 | $8,864 \cdot 10^{+1}$ | 0,394 | $8,184 \cdot 10^{+1}$ | 0,402 |

In Fig. 3 ist die Schar der normierten Kurven $Y(X)$ dargestellt, welche anhand der Tabelle 3 erstellt wurde. Der Parameter q variiert dabei von 0,02 bis 10.

Mit $q = 0,02$ lassen sich die kryoskopischen Messungen an 1,3-Disulfanilidobenzol in Naphthalin von SCHEELE [13] auswerten. Bei $X = 0$ ergibt sich als reziproker Wert der Ablesung (Fig. 3, obere Skala) $K_{23} = 61,5M^{-1}$, und mit $q = 0,02$ $K_{12} = 1,2M^{-1}$. Diese Auswertung steht im Gegensatz zu derjenigen von SCHEELE, der die Messreihe als offene Assoziation mit einer Konstanten \bar{K} rationalisiert. Eine Überprüfung mittels der normierten Kurven von Fig. 2 zeigt denn auch, dass als Folge der grossen Ver-

suchsstreuung bei kleinen Konzentrationen auch eine Interpretation im Sinne einer offenen Assoziation in Betracht gezogen werden kann.

Mit $g = 10$ sind die kryoskopischen Messungen von Diphenylguanidin in Benzol nach WHITE & KILPATRICK [8] ebenfalls in Fig. 3 berücksichtigt. Die Auswertung liefert $K_{23} = 5,4 \text{ M}^{-1}$ und $K_{12} = 53,5 \text{ M}^{-1}$ (vgl. $K_{23} = 5,5 \pm 0,5 \text{ M}^{-1}$, $K_{12} = 52,5 \pm 1 \text{ M}^{-1}$ [8]).

Kurvenschar 4: Assoziationsgleichgewicht zwischen Monomerem und einem Multimeren der Zähligkeit n :

$$K_{1n}; \quad n = 2, 3, 4.$$

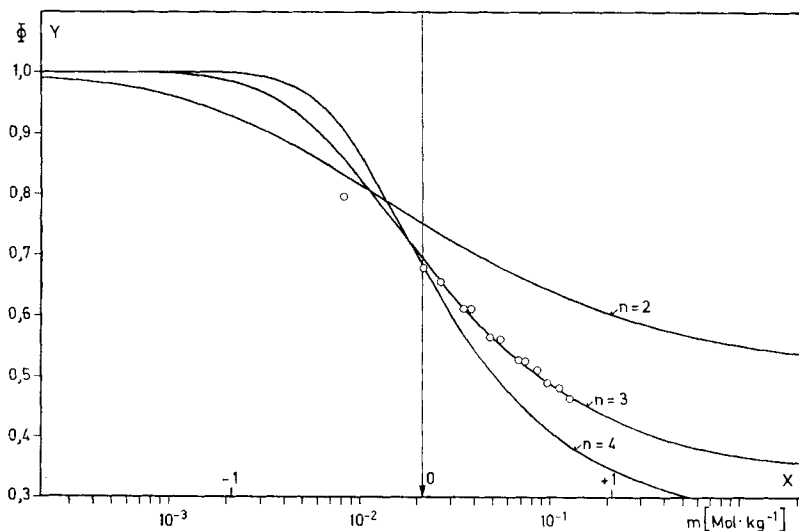


Fig. 4. Assoziationsgleichgewicht zwischen Monomerem und einem Multimeren der Zähligkeit n ; $n = 2, 3, 4$

3,5-Dimethylpyrazol in Benzol [8] (Monomer/Trimer)

Tabelle 4. Assoziationsgleichgewicht zwischen Monomerem und einem Multimeren der Zähligkeit n

$$K_{1n}; \quad n = 2^*), 3, 4$$

$$K = K_{1n}^{1/(n-1)}$$

| $n = 3$ | | $n = 4$ | | $n = 3$ | | $n = 4$ | |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| 10^X | Y | 10^X | Y | 10^X | Y | 10^X | Y |
| $1,000 \cdot 10^{-2}$ | 1,000 | $1,000 \cdot 10^{-2}$ | 1,000 | $1,729 \cdot 10^0$ | 0,603 | $2,438 \cdot 10^0$ | 0,496 |
| $2,002 \cdot 10^{-2}$ | 0,999 | $2,000 \cdot 10^{-2}$ | 1,000 | $3,087 \cdot 10^0$ | 0,528 | $5,000 \cdot 10^0$ | 0,400 |
| $4,019 \cdot 10^{-2}$ | 0,997 | $4,001 \cdot 10^{-2}$ | 1,000 | $6,384 \cdot 10^0$ | 0,459 | $9,494 \cdot 10^0$ | 0,345 |
| $7,103 \cdot 10^{-2}$ | 0,990 | $7,010 \cdot 10^{-2}$ | 0,999 | $1,163 \cdot 10^{+1}$ | 0,419 | $1,677 \cdot 10^{+1}$ | 0,313 |
| $1,030 \cdot 10^{-1}$ | 0,981 | $1,004 \cdot 10^{-1}$ | 0,997 | $2,248 \cdot 10^{+1}$ | 0,390 | $2,175 \cdot 10^{+1}$ | 0,302 |
| $2,240 \cdot 10^{-1}$ | 0,929 | $2,064 \cdot 10^{-1}$ | 0,977 | $3,880 \cdot 10^{+1}$ | 0,373 | $4,379 \cdot 10^{+1}$ | 0,281 |
| $3,810 \cdot 10^{-1}$ | 0,858 | $4,100 \cdot 10^{-1}$ | 0,890 | $6,175 \cdot 10^{+1}$ | 0,362 | $6,600 \cdot 10^{+1}$ | 0,273 |
| $7,234 \cdot 10^{-1}$ | 0,748 | $7,500 \cdot 10^{-1}$ | 0,750 | $9,247 \cdot 10^{+1}$ | 0,356 | $9,590 \cdot 10^{+1}$ | 0,267 |
| $1,049 \cdot 10^0$ | 0,683 | $1,118 \cdot 10^0$ | 0,652 | | | | |

*) für $n = 2$ siehe Tabelle 1

Um die Auswertung entsprechend diesem Modell (verallgemeinertes OSTWALD'sches Verdünnungsgesetz [6]) nach dem gleichen Prinzip durchführen zu können, muss die normierte Grösse X derart definiert werden, dass

$$X = \log(m \cdot K_1^{1/(n-1)}). \quad (12)$$

In Fig. 4 sind die in Tabelle 4 festgehaltenen normierten Kurven für diesen Modellfall dargestellt.

Kryoskopisch ermittelte experimentelle Werte für 3,5-Dimethylpyrazol in Benzol [8] sind in Fig. 4 mit der Kurve entsprechend der Assoziation Monomer/Trimer aufgetragen. Der aus dem Nomogramm entnommene Wert (bei $X = 0$) beträgt $2,05 \cdot 10^{-2} \text{M}$ und somit $K_{13} = 2,29 \cdot 10^3 \text{M}^{-2}$ in guter Übereinstimmung mit der Angabe von $K_{13} = 2,28 \cdot 10^3 \text{M}^{-2}$ [8]. Von den Autoren wird auch die Interpretation der Daten nach dem Modell der Assoziation Monomer/Dimer/Trimer in Erwägung gezogen. Ein Vergleich mit Fig. 3 bestätigt die Möglichkeit einer solchen Auswertung.

Die dargelegten Beispiele zeigen, dass die beschriebene Methode einerseits dazu führt, dass sich Neuberechnungen der Funktion $\Phi(m)$ auf Grund der ermittelten Konstanten im Hinblick auf die Abklärung der Übereinstimmung mit dem gewählten Assoziationsmodell erübrigen, indem die Streuung der Messwerte um die normierte Funktion direkt ersichtlich ist. Andererseits wird die Eindeutigkeit der Zuordnung der Messergebnisse zu einem bestimmten Modell leicht überblickbar. Für eindeutige Zuordnungen sind im allgemeinen Messungen über einen grossen Konzentrationsbereich notwendig. Die normierten Funktionen zeigen zudem auf, inwieweit Messreihen adäquater Präzision über den Probenkonzentrationsbereich auszudehnen sind. Nach Umrechnung der experimentellen Daten in Φ, m -Wertepaare (vgl. dazu [6]) lässt sich die beschriebene Methodik auch auf infrarotspektroskopische Assoziationsuntersuchungen, auf Messungen des Verteilungskoeffizienten zwischen zwei Phasen [14] oder auf Dampfdruckmessungen [15] anwenden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. E. DOHNER, A. H. WACHTER & W. SIMON, *Helv.* **50**, 2193 (1967).
- [2] G. SCIBONA, S. BASOL, P. R. DANESI & F. ORLANDINI, *J. inorg. nucl. Chemistry* **28**, 1441 (1966).
- [3] D. E. BURGE, *J. physic. Chemistry* **67**, 2590 (1963).
- [4] E. E. SCHRIER, *J. chem. Education* **45**, 176 (1968).
- [5] H. G. ELIAS & R. BAREISS, *Chimia* **21**, 53 (1967).
- [6] J. KREUZER, *Z. physikal. Chem.* **B53**, 213 (1943).
- [7] P. O. P. TS'O & S. I. CHAN, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4176 (1964).
- [8] N. E. WHITE & M. KILPATRICK, *J. physic. Chemistry* **59**, 1044 (1955).
- [9] N. D. COGGESHALL & E. L. SAIER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5414 (1951).
- [10] L. SAROLEA-MATHOT, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 8 (1953).
- [11] H. KEMPTER & R. MECKE, *Z. physikal. Chem.* **B46**, 229 (1940).
- [12] M. DAVIES & D. K. THOMAS, *J. physic. Chemistry* **60**, 763 (1956).
- [13] W. SCHEELE & A. HARTMANN, *Kolloid-Z.* **131**, 126 (1953).
- [14] H. BUCHOWSKI & R. LEWANDOWSKI, *J. Chim. physique* **64**, 1345 (1967).
- [15] H. WOLFF & A. HOEPFNER, *Z. Elektrochem.* **66**, 149 (1962).