

301. Konstanty Hrynakowski und Antoni Żochowski: Über die Assoziation einiger Fettsäuren auf Grund ihrer Molekularpolarisation.

[Aus d. Institut für pharmazeut. Chemie d. Universität Poznań, Polen.]
(Eingegangen am 12. Juli 1937.)

Schon im Jahre 1894 bemerkte H. C. Jones¹⁾, daß in wäßriger Essigsäure bei Zugabe von Schwefelsäure eine Gefrierpunktserniedrigung der untersuchten Lösung erst dann eintritt, wenn die Mol-Zahl der zugefügten Schwefelsäure der Mol-Zahl des in der Lösung anwesenden Wassers gleich wird. Von dieser Konzentration an entspricht die Gefrierpunktserniedrigung genau der Mol-Zahl der hinzugefügten Schwefelsäure. Jones schloß hieraus, daß in einer Lösung von H_2O und H_2SO_4 in Essigsäure, zwischen Wasser und Schwefelsäure Verbindungen entstehen. Ähnliches beobachteten J. Meisenheimer und O. Dorner²⁾ bei ihren Untersuchungen verschiedener Substanzen in Nitrobenzol und Dioxan; sie kamen zum Schluß, daß die Neigung zu dieser sogenannten gemischten Assoziation nicht auf gewisse Gruppen von Substanzen beschränkt ist, sondern eine sehr verbreitete Erscheinung darstellt. K. Fredenhagen³⁾ untersuchte die gemischte Assoziation von Wasser und organischen Säuren in Benzol. Wenn nun das Benzol, in welchem die kryoskopische Bestimmung organischer Säuren erfolgte, nicht peinlichst über Natrium getrocknet worden war, so erfolgte eine deutliche Änderung des Gefrierpunktes erst dann, wenn die hinzugefügte Anzahl von Molen der organischen Säure größer war als der molare Wassergehalt des als Lösungsmittel dienenden Benzols. Je kleiner die dabei in Erscheinung tretenden Änderungen des Gefrierpunktes sind, desto größer werden die hieraus berechneten Assoziationskoeffizienten. Es findet nämlich zwischen dem in Benzol gelösten Wasser und der hinzugefügten Säure gemischte Assoziation statt. Fredenhagen behauptet, daß diese unvorhergesehene Fehlerquelle bei früheren Messungen nicht berücksichtigt worden war. Diese viel zu geringe Gefrierpunktserniedrigung, die man bei verdünnten Lösungen und unzureichend getrocknetem Benzol beobachtete, führte man nämlich darauf zurück, daß organische Säuren auch in äußerst verdünnten Lösungen schon hochgradig assoziiert seien. Auf Grund kryoskopischer Messungen mit sorgfältig getrocknetem Benzol kommt nun Fredenhagen zu dem Schluß, daß in unendlich verdünnten Lösungen der Assoziationskoeffizient der organischen Säuren sich der Einheit nähert. Ähnliches beobachtete G. Berger⁴⁾, der für ebullioskopische Messungen über Natrium destilliertes Benzol verwandte. Im Gegensatz hierzu behaupten aber andere Autoren, daß wegen der starken Assoziation der Fettsäuren die Methode der Untersuchung ihrer verdünnten Lösungen in Benzol die Erreichung des monomolekularen Zustandes nicht zulasse; man erhalte dabei, wie auch aus der Molekulargewichtsbestimmung hervorgehe, lediglich die Momente für Doppelmoleküle⁵⁾. Es scheint jedoch, daß in solchen Lösungen eine teilweise Dissoziation in einfache Moleküle erfolgt, und zwar wächst der Grad der Spaltung in folgender Weise: Ameisensäure < Essigsäure < Propionsäure < Butter-

1) Ztschr. physik. Chem. [A] **13**, 419 [1894].

2) A. **482**, 130 [1930].

3) Physik. Ztschr. **36**, 321 [1935].

4) Ztschr. physik. Chem. [B] **22**, 283 [1933].

5) G. Briegleb, Ztschr. physik. Chem. [B] **10**, 205 [1930].

säure < Isovaleriansäure. Eine deutliche Spaltung in einfache Moleküle erfolgt erst im gasförmigen Zustande bzw. in polaren Lösungsmitteln. Eine vollkommene Dissoziation erreicht man z. B. bei Essigsäuredampf erst bei 280°, da mit der Temperatur auch die Dissoziation wächst.

Beschreibung der Versuche.

In vorliegender Arbeit wurde eine Methode angewandt, deren Ausgangspunkt die Messung der Dielektrizitätskonstanten und der Molekularpolarisation der gelösten Stoffe war. Es wurden untersucht: Capronsäure, Heptylsäure und Caprylsäure sowie Palmitinsäure und Stearinsäure, sämtlich von E. Merck (purissimum).

Das als Lösungsmittel dienende chemisch reine Benzol wurde vor Gebrauch noch mittels übermangansauren Kaliums und 4-proz. H_2SO_4 gereinigt. Dann wurde es mit Calciumchlorid getrocknet, umkrystallisiert und über Natrium destilliert; nur die zwischen 79.5° und 80.0° aufgefangene Fraktion wurde verwendet. Das so gereinigte Benzol war frei von organischen Verunreinigungen sowie von H_2O -Spuren. Die untersuchten Stoffe wurden in dunklen Gefäßen über Calciumchlorid im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Die Messungen wurden in Benzol bei 71.0° mit Hilfe eines Überlagerungsgerätes der Wellenlänge $\lambda = 820$ m ausgeführt.

Die untersuchten Systeme.

Tabelle 1.

Capronsäure—Benzol.

C = Mol-Konzentration je l	d = gemessene Dichte	ϵ = Dielektrizitäts- Konstante	P = Molekularpolari- sation d. Substanz
0.0000	0.8261	2.180	40.80*)
0.3850	0.8282	2.187	40.98
0.7775	0.8311	2.196	41.15
1.5520	0.8367	2.217	41.52
2.6732	0.8441	2.254	41.89
3.8181	0.8532	2.298	42.53
4.9516	0.8623	2.369	43.55
5.9880	0.8708	2.444	44.31
6.7842	0.8788	2.544	45.53
7.6343	0.8863	2.632	46.15

Tabelle 2.

Heptylsäure—Benzol

C	d	ϵ	P
0.0000	0.8261	2.180	45.20*)
0.3391	0.8284	2.186	45.26
0.6861	0.8300	2.193	45.89
1.3485	0.8346	2.213	46.57
2.3194	0.8415	2.248	47.18
3.3916	0.8497	2.278	47.76
4.2837	0.8568	2.348	48.59
5.3643	0.8654	2.433	49.94
6.0820	0.8714	2.503	50.53
6.7411	0.8771	2.587	51.33

Tabelle 3.

Caprylsäure—Benzol.

C	d	ϵ	P
0.0000	0.8261	2.180	50.05*)
0.3018	0.8277	2.185	50.29
0.6225	0.8300	2.193	50.82
1.2048	0.8338	2.209	51.26
2.0701	0.8398	2.238	51.83
3.0212	0.8475	2.283	52.67
3.9002	0.8561	2.338	53.41
4.8330	0.8617	2.449	54.24
5.5637	0.8679	2.501	55.91
6.0524	0.8723	2.544	56.14

*) Die mit einem Stern bezeichneten Werte wurden durch Extrapolation gefunden.

Tabelle 4.
Palmitinsäure—Benzol.

C	d	ϵ	P
0.0000	0.8261	2.180	89.00*)
0.1659	0.8268	2.183	89.12
0.3410	0.8278	2.187	89.60
0.6660	0.8294	2.196	90.08
1.1540	0.8319	2.212	90.61
1.6650	0.8358	2.236	91.34
2.1480	0.8390	2.258	91.56
2.6330	0.8427	2.295	92.76
2.9770	0.8461	2.321	93.15
3.3160	0.8496	2.348	93.51

Tabelle 5.
Stearinsäure—Benzol.

C	d	ϵ	P
0.0000	0.8261	2.180	99.00*)
0.1496	0.8267	2.183	99.06
0.3000	0.8273	2.186	98.94
0.6050	0.8285	2.191	98.94
1.0350	0.8309	2.208	99.59
1.4760	0.8346	2.225	100.40
1.9280	0.8386	2.249	100.96
2.3820	0.8425	2.278	101.73
2.7100	0.8449	2.299	102.11
2.9780	0.8470	2.318	102.45

*) Die mit einem Stern bezeichneten Werte wurden durch Extrapolation gefunden.

Besprechung der Ergebnisse.

a) Allgemeine Bemerkungen.

Wie aus den Tabellen und aus Fig. 1 ersichtlich, tritt mit Zunahme der Konzentration auch eine geringe Zunahme der Molekularpolarisation ein. Der Kurvenverlauf der Molekularpolarisation spricht nicht für den dipolaren Charakter der Säuren. Infolge der stattfindenden Assoziation der dipolaren Moleküle müßten nämlich die Kurven, je nach dem Typus der Assoziation, entweder sofort oder nach einem oder mehreren Maxima, eine Erniedrigung aufweisen. Im allgemeinen kann man daher sagen, daß die Säuren sich hier wie nicht dipolare Substanzen verhalten. Mit wachsender Konzentration sind ihre Moleküle einem steigenden Einfluß der polarisierenden Kräfte unterworfen, worauf der parallele Anstieg des Wertes der Molekularpolarisation hinweist.

Wenn man die behandelten Systeme zusammenfassend betrachtet, ersieht man, daß mit der Verlängerung der Kohlenstoffkette auch die Werte der Molekularpolarisation der Fettsäuren anwachsen, wogegen ihre Dielektrizitätskonstanten eine unbedeutende Verringerung aufweisen.

Die Dielektrizitätskonstante ϵ der untersuchten Säuren verringert sich

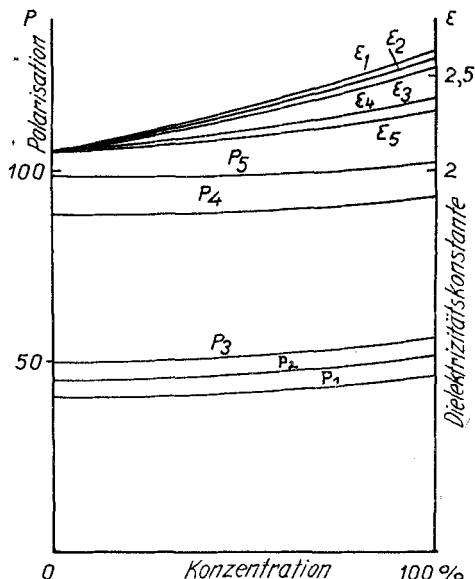


Fig. 1.

P_1 und ϵ_1 entspricht der Capronsäure, P_2 und ϵ_2 entspricht der Heptylsäure, P_3 und ϵ_3 entspricht der Caprylsäure, P_4 und ϵ_4 entspricht der Palmitinsäure, P_5 und ϵ_5 entspricht der Stearinsäure.

in dem Maße, wie die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül der Säure sich vergrößert.

Tabelle 6.

Substanz	Temp. °	ϵ	Autor
Ameisensäure	2	19.0	Drude ⁶⁾
Essigsäure	19	6.29	„
Propionsäure	17	3.15	„
<i>n</i> -Buttersäure	17	2.70	„
<i>n</i> -Valeriansäure	20	2.67	„
<i>n</i> -Capronsäure	71	2.632	Eigenes Ergebnis
Heptylsäure	71	2.587	„
<i>n</i> -Caprylsäure	71	2.544	„
Palmitinsäure	71	2.348	„
Stearinsäure	71	2.318	„
„	67	2.32	Lautsch ⁷⁾
„	100	2.26	„

b) Über die Deformation der Säuremoleküle.

In den homologen Reihen übt der unpolare Teil des Moleküls einen wachsenden Einfluß auf den Wert der Dielektrizitätskonstanten aus, so daß diese immer stärker abfallen. Es liegt hier eine fortschreitende sphärische Abschirmung der polaren Gruppe vor. Dieser Abfall läßt sich überdies durch die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Orientierungspolarisation erklären, und der Wert für die letztere strebt bei den höheren Fettsäuren dem Nullwerte zu.

Der Wert der Dielektrizitätskonstanten wächst mit der Konzentration der gegebenen Säure nicht nur wegen der Vergrößerung der Anzahl der Säuremoleküle in der Volumeneinheit, sondern auch darum, weil hier polarisierende Nebenkräfte auftreten, und zwar die gegenseitige Einwirkung der Kohlenwasserstoffreste, welche mit steigender Konzentration wächst. Die Werte der Dielektrizitätskonstanten der von uns untersuchten Säuren sind klein und weichen voneinander nur wenig ab. Die höheren Glieder der homologen Reihe der Fettsäuren weisen für ihre Dielektrizitätskonstanten Werte auf, die dem des Benzols nahekommen. Bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel verringert sich die dielektrische Polarisierung bei steigender Verdünnung. Bei Berücksichtigung der durch P. C. Smyth und H. E. Rogers⁸⁾ erhaltenen Ergebnisse für niedrige Fettsäuren stellten wir fest, daß ein solches Verhalten der dielektrischen Polarisierung für alle einbasischen Fettsäuren charakteristisch ist, wenn Benzol als Lösungsmittel dient. Alle anderen bisher untersuchten Substanzen mit polaren Gruppen weisen im Gegensatz hierzu eine Vergrößerung der dielektrischen Polarisierung bei steigender Verdünnung in Benzol auf, wenigstens auf einem gewissen Kurvenabschnitt — je nach dem Typus der Assoziation. Der stetige Anstieg des, übrigens nicht großen, Wertes der dielektrischen Polarisierung beweist, daß die Assoziation der von uns untersuchten Säuren vollständig ist und dem einfachen Typus angehört, d. h.

⁶⁾ Landolt-Börnstein-Roth-Scheel II, S. 1044 [1923].

⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] 1, 129 [1928].

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1824 [1930].

daß das summarische Moment zweier assoziierter Moleküle gleich Null wird. Bei unendlicher Verdünnung kann dieser Zustand höchstens eine unbedeutende Änderung erfahren. Diese vollständige Assoziation der Dipolmoleküle führt zu einem gänzlichen Verlust des Dipolcharakters der entstandenen Doppelmoleküle. Von den beiden Komponenten der Molekularpolarisation: der Verschiebungspolarisation (P') und der Orientierungspolarisation (P'') fällt die letztere daher bei Nullkonzentration gänzlich weg, und es wird dann $P = P'$. Durch Extrapolation der Kurve der dielektrischen Polarisation der höheren Fettsäuren auf Nullkonzentration erhält man also die Verschiebungspolarisation, d. h. Deformation. Eventuelle geringfügige Einflüsse durch Dissoziation werden dabei nicht beachtet.

Gegenseitige Einwirkung.

Bei Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette vergrößert sich der Wert der Verschiebungspolarisation und damit auch der Molekularpolarisation (Orientierungspolarisation tritt hier nicht auf). Die Vergrößerung der Molekularpolarisation jedoch, welche eine steigende Konzentration der untersuchten Substanz begleitet, erklärt sich durch das hiermit parallele Steigen der gegenseitigen Einwirkung der Kohlenwasserstoffreste. Dieser Einfluß der gegenseitigen Einwirkung der Kohlenwasserstoffreste sowie der polarisierenden Nebenkräfte verringert sich mit Verlängerung der Kette. Die Kurven der Molekularpolarisationen der höheren Fettsäuren nähern sich nämlich immer mehr einer Geraden, welche der Abszisse parallel ist. Das Fehlen des dipolaren Teiles in dem Gesamtwerte der Molekularpolarisation höherer Fettsäuren bedeutet zugleich das Fehlen eines Dipolmomentes. Der Anteil der Atompolarisation P_A , d. h. des Ultrarotgliedes, an der Verschiebungspolarisation, verringert sich bei Verlängerung der Kette. Da nun das Wesen der Atompolarisation die Atombewegungen innerhalb des Moleküls sind, müssen wir zu dem Schluß kommen, daß die Elastizität des Moleküls bei Fettsäuren sich verringert, wenn die Kettenlänge in der homologen Reihe wächst.

Zusammenfassung.

Die dielektrische Polarisation der höheren Fettsäuren wächst mit steigender Konzentration der Benzol-Lösung infolge der Vergrößerung der gegenseitigen Einwirkung (Beeinflussung der Kohlenwasserstoffreste).

Der Einfluß der gegenseitigen Einwirkung der Kohlenwasserstoffreste verringert sich mit der Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette der Fettsäuren.

Die höheren Fettsäuren weisen keinen Dipolcharakter auf, weil ihre Moleküle paarweise zu Komplexen assoziieren, deren Gesamtmoment gleich Null ist.

Der Anteil des Ultrarotgliedes an der Verschiebungspolarisation vermindert sich mit Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette des Moleküls der Fettsäuren.

Die Elastizität des Moleküls wird mit Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette in der homologen Reihe der Fettsäuren geringer, wahrscheinlich im Zusammenhang mit der parallel gehenden Verminderung der gegenseitigen Beeinflussung der Kohlenwasserstoffreste.