

UEBER DIE KAPILLARAKTIVITÄT VON DEN NORMALEN ALIPHATISCHEN DICARBONSÄUREN.

Von Bun-ichi TAMAMUSHI.

Eingegangen am 26. März 1932. Ausgegeben am 28. Mai 1932.

Einleitung. Die regelmässige Aenderung der Oberflächenspannung mit der Molekulargrösse, die als Traubesche Regel bekannt ist, wurde besonders in der Reihe der normalen aliphatischen Monocarbonsäuren ausgesprochen.⁽¹⁾ Die Regel sagt, dass, während die Molargewichte der Stoffe einer homologen Reihe eine arithmetische Reihe bilden, die spezifischen Kapillaraktivitäten eine geometrische Reihe darstellen. Langmuir⁽²⁾ gelang es diese Regel zu erklären. Nach ihm wird die Traubesche Regel folgendermassen ausgedrückt. Zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Stoffen einer homologen Reihe besteht ein konstanter Unterschied in den Arbeiten, die erforderlich sind, um ein Mol des kapillaraktiven Stoffes aus der Oberfläche in die Lösung zu bringen, und zwar wächst diese Arbeit beim Wachsen des Molargewichtes. Solche Beziehung ist verständlich, wenn jede neu hinzukommende CH_2 -Gruppe in derselben Weise zur Wirkung gelangt wie jede vorangehende. Es leuchtet auch ein, dass dabei die Kapillaraktivität eines Stoffes mit seinem Lösebestreben zusammenhängt.

Es handelt sich nun um die Frage, ob derartige Regelmässigkeiten auch in der Reihe der normalen aliphatischen Dicarbonsäuren bestehen.

(1) Vergl. H. Freundlich, Kapillarchemie, vierte Auflage, Bd. 1, Leipzig (1930), s. 75.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, **39** (1917), 1883.

Es ist gleichzeitig zu fragen, wie das bekannte Oszillieren der Löslichkeit sowie des Schmelzpunktes dieser Säuren⁽¹⁾ (vgl. Tabelle 1) ihre Kapillaraktivität beeinflusst. Im folgenden sollen diese Fragen teilweise beantwortet werden.

Tabelle 1.

Substanz	Formel	Schmelzpunkt	Löslichkeit g. i. 100 gr. Wasser (20°C.)
Oxalsäure	HOOC-COOH	189.5	8.6
Malonsäure	HOOC(CH ₂)COOH	133	73.5
Bernsteinsäure	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	183	5.8
Glutarsäure	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	97.5	63.9
Adipinsäure	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	153	1.5
Pimelinsäure	HOOC(CH ₂) ₅ COOH	105.5	5.0
Korksäure	HOOC(CH ₂) ₆ COOH	140	0.16
Azelainsäure	HOOC(CH ₂) ₇ COOH	108	0.24

Versuche an der Oberflächenspannung der wässrigen Lösungen. Die zu den Versuchen verwendeten Dicarbonsäuren waren meistens das Präparat von Merck. Adipinsäure ist gelegentlich in meinem Laboratorium hergestellt worden.⁽²⁾ Die Oberflächenspannung wurde nach der Du Nouyschen Methode⁽³⁾ gemessen, dabei wurde die Temperatur des Messungsraums auf 15°C. gehalten und jede einmalige Messung möglich schnell, in etwa 20 Sekunden, ausgeführt. Der Mittelwert von drei bis fünf Messungen wurde aufgenommen. Die Oberflächenspannung des reinen Wassers war 106 auf der Skala der Torsionswage, d. h. 74.6 Dyne / cm. in absoluten Einheiten. Die Konzentrationsbereiche, in denen die Versuche durchgeführt worden sind, waren bei den ersten vier Säuren 0–0.5 Mol im Liter, während sie bei den andern sehr beschränkt waren, da ihre Löslichkeit klein ist. Tabelle 2 sowie Figur 1 zeigen die Ergebnisse. In der Tabelle, bedeutet *c* die Konzentration, σ die Oberflächenspannung in Dyne/cm., und *K* eine Konstante, ueber die noch später erläutert wird.

-
- (1) Das merkwürdige Oszillieren des Schmelzpunktes bzw. der Löslichkeit mit der Molekulargröße in der Reihe der normalen aliphatischen Dicarbonsäuren scheint gittertheoretisch erläutert zu werden. Vgl. Müller, *Proc. Roy. Soc. A.*, **124** (1929), 317. Es wäre aber wünschenswert weitere Kenntnisse ueber die Molekülstruktur dieser homologen Stoffe zu bekommen. Die ultraviolett- sowie ultrarotspektroskopischen Untersuchungen sind in meinem Laboratorium im Gange.
 - (2) Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. Y. Tsuzuki fuer seine freundliche Lieferung des Versuchsmaterials herzlichst danken.
 - (3) Vergl. z.B. Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 6.

Tabelle 2.

	<i>c</i>	σ	<i>K</i>		<i>c</i>	σ	<i>K</i>
Oxal-säure	0	74.6	—	Adipin-säure	0	74.6	—
	0.12	74.6	—		0.017	71.8	2.20
	0.24	74.3	0.017		0.034	69.0	2.20
	0.36	74.0	0.022		0.050	66.2	2.25
	0.48	73.6	0.028		0.070	66.2	1.61
	Mittelwert		0.023		Mittelwert		2.06
Malon-säure	0	74.6	—	Kork-säure	0	74.6	—
	0.048	71.1	0.977		0.0006	72.5	47.3
	0.096	70.7	0.543		0.0012	71.1	39.1
	0.144	67.2	0.689		0.0017	70.4	33.1
	0.240	65.5	0.508		Mittelwert		33.2
	0.337	64.8	0.390				
	0.385	64.0	0.369				
	0.481	62.6	0.334				
	Mittelwert		0.544				
Bernstein-säure	0	74.6	—	Azelain-säure	0	74.6	—
	0.09	73.6	0.149		0.0005	74.0	16.1
	0.17	72.1	0.197		0.0011	72.5	25.6
	0.25	69.7	0.262		0.0016	71.8	23.5
	0.34	67.9	0.263		0.0021	70.4	26.8
	Mittelwert		0.218		0.0040	67.6	26.1
Glutar-säure	0	74.6	—		Mittelwert		23.6
	0.008	74.3	0.503				
	0.019	74.0	0.423				
	0.038	73.2	0.495				
	0.076	71.8	0.494				
	0.114	71.1	0.413				
	0.152	69.0	0.494				
	Mittelwert		0.470				

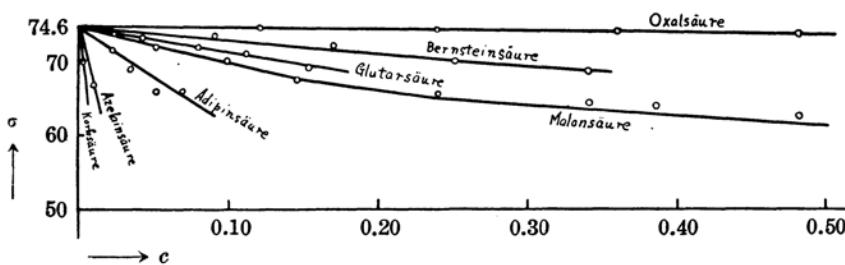


Fig. 1.

Adsorptionsversuche an Kohle. Der Adsorbens war die Mercksche Tierkohle, die stundenlang in einem halbgeschlossenen Quarzrohr ueber Mekerflamme aktiviert wurde. Man hat 30 ccm. wässrige Lösung mit 0.3 gr. Kohle geschüttelt, und deren Solutgehalt vor und nach der Adsorption titrimetrisch—eine Baryta-Lösung als Standardlösung und Brom-thymol-blau als Indikator—bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Freundlichsche Adsorptionsisotherm gilt wohl auch in diesen Fällen. Die Beziehung zwischen Balkenkonzentration und der adsorbierten Menge ist in Figur 2 und 3 gezeigt. In Tabelle 3 bedeutet c die Konzentration in Mol im Liter, a die adsorbierte Menge in Millimol pro Gramm Adsorbens. Die Versuchstemperatur war 15°C.

Tabelle 3.

	c	a		c	a
Malon-säure	0.5329	5.39	Glutar-säure	0.1723	2.92
	0.3552	4.33		0.0698	2.03
	0.2333	3.71		0.0318	1.44
	0.1140	2.56			
	0.0530	1.78			
	0.0290	1.52			
Bernstein-säure	0.4713	4.59	Adipin-säure	0.09809	2.56
	0.3621	3.80		0.06468	1.94
	0.2094	3.45		0.03976	1.15
	0.0901	2.21		0.02598	0.78
	0.0286	1.09			

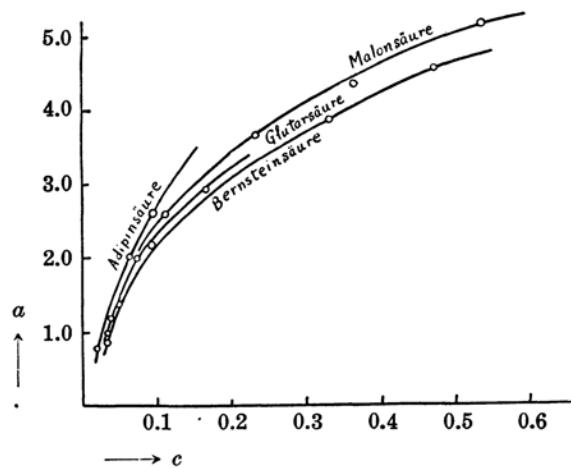


Fig. 2.

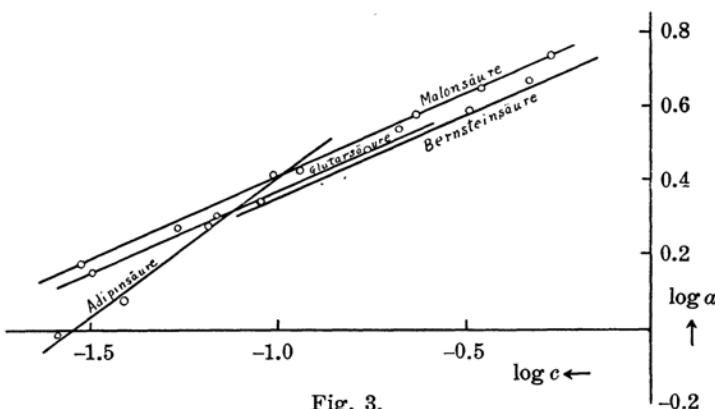


Fig. 3.

Diskussion der Resultate. Bemerkenswert ist die Stelle von Malonsäure und Glutarsäure in der Reihenfolge der Oberflächenspannungserniedrigung, nämlich Oxalsäure < Bernsteinsäure < Glutarsäure < Malonsäure < Adipinsäure usw. Genau dieselbe Reihenfolge ist ebenso in der Adsorbierbarkeit an Tierkohle gefunden worden. Wie kommt das, dass Malonsäure kapillaraktiver als Glutarsäure und Glutarsäure kapillaraktiver als Bernsteinsäure ist? Von dem Lösebestreben dieser Stoffe sollte man die umgekehrte Reihenfolge erwarten. Es gelang mir noch nicht diese Sachlage aufzuklären.⁽¹⁾

Lassen wir aber einstweilen Malonsäure und Glutarsäure, die, mit ungeraden Kohlenstoffatomen, auffallend starkes Lösebestreben besitzen als die andern Säuren, ausser Betracht, und vergleichen wir nur die Säuren mit geraden Kohlenstoffatomen, nämlich Oxalsäure (C_2), Bernsteinsäure (C_4), Adipinsäure (C_6) und Korksäure (C_8) miteinander, dann finden wir hierbei eine Antibasie zwischen Kapillaraktivität und Löslichkeit und auch eine regelmässige Aenderung der Kapillaraktivität mit Molekulargrösse, ueber die ich mir folgende Ueberlegung erlauben möchte.

Eine empirische Formel, die man v. Szyszkowski⁽²⁾ verdankt, drückt die Beziehung zwischen Oberflächenspannung (σ) und Konzentration (c) aus. Sie lautet:

$$\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = b \ln \left(\frac{c}{C} + 1 \right), \dots \dots \dots \quad (1)$$

(1) Vergl. Freundlich, loc. cit. s. 87.

(2) Szyszkowski, *Z. physik. Chem.*, **64** (1908), 385.

wobei σ_M die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels, σ_L die Oberflächenspannung der Lösung bedeutet. C und b sind Konstanten.

Bei kleinen Konzentrationen bekommen wir

$$\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = b \frac{c}{C}, \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

indem wir den Logarithmus in Gleichung (1) in eine Reihe entwickeln und die höheren Glieder vernachlässigen. Gerade diese Gleichung (2) stellt die oben angegebenen Ergebnisse über die Änderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration dar. (vgl. Fig. 1) Wir setzen nun bequemlichkeitshalber

$$\frac{b}{C} = K,$$

wobei K eine andere Konstante bedeutet, so haben wir

Wir nehmen weiter an, dass die Konstante b für alle Glieder der homologen Reihe gleich ist, und das ist doch ja wahrscheinlich.⁽¹⁾ Infolgedessen wird die Konstante K als die spezifische Kapillaraktivität bezeichnet. Die berechneten Mittelwerte von K sind in der vorhergehenden Tabelle 2 angegeben.

Bildet man den Quotienten

$$K_{n+2}/K_n$$

für je zwei aufeinanderfolgende Stoffe (mit geraden Kohlenstoffatomen), so ist dieser so gut wie konstant, und zwar hat er einen Wert von ungefähr 9.5.⁽²⁾ Es scheint somit die Traubesche Regel auch für diesen Fall zahlenmässig gültig zu sein.

Nach der Langmuirschen Theorie wird sich die spezifische Kapillaraktivität folgendermassen ausdrücken:

- (1) Im allgemeinen verändert sich b nur wenig von Stoff zu Stoff. C ist dagegen eine für jeden Stoff charakteristische Konstante und der reziproke Wert $1/C$ ist eigentlich die spezifische Kapillaraktivität genannt. Solang b unveränderlich ist, ist K d.h. b/C dem $1/C$ proportional.

2) Korksäure ist hierbei ausgenommen, deren K verhältnismässig viel zu gross ist.

wo M das Molargewicht und k eine Konstante bedeutet. Für je zwei aufeinanderfolgende Stoffe gilt

$$K_{n+2}/K_n = e^{\frac{k(M_{n+2}-M_n)}{RT}}. \quad \dots \quad (5)$$

Solang die Konzentration klein ist, haben wir nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip folgende Beziehung:

$$\frac{a}{c} = K' e^{\frac{\lambda}{RT}}, \quad \dots \quad (6)$$

wobei a die adsorbierte Menge (Mol i. qcm.) in der Oberfläche, λ die Arbeit, die beim Uebergang eines Mols von der Konzentration c (Mol i. Liter) im Innern auf die Oberfläche bedeutet. K' ist eine Konstante, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Nun ist $\frac{a}{c}$ dem K proportional. Denn, man erhält

$$-\frac{d\sigma_L}{dc} = K\sigma_M,$$

indem man die Gleichung (3) differentiiert. Und ein Vergleich mit der bekannten Gibbschen Gleichung

$$-\frac{d\sigma_L}{dc} = \frac{a}{c}RT,$$

ergibt

$$\frac{a}{c} = \frac{\sigma_M}{RT}K. \quad \dots \quad (7)$$

Setzt man diese Beziehung in Gleichung (6) ein, und vereinigt die konstanten Größen zu einer neuen Konstante K'' , dann bekommt man

$$K = K'' e^{\frac{\lambda}{RT}}.$$

Für je zwei aufeinanderfolgende Stoffe, ergibt sich

$$\frac{K_{n+2}}{K_n} = e^{\frac{1}{RT}(\lambda_{n+2}-\lambda_n)}. \quad \dots \quad (8)$$

Aus Gleichungen (5) und (8) folgt

$$\lambda_{n+2}-\lambda_n = RTk(M_{n+2}-M_n).$$

Wir setzen hier den Wert

$$\frac{K_{n+2}}{K_n} = 9.5$$

in Gleichung (8) ein und berechnen den Wert von $\lambda_{n+2} - \lambda_n$ bei Temperatur $T=288$, der 1240 Grammkalorien beträgt.

Um diesen Betrag wächst also die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Mol des kapillaraktiven Stoffes aus der Oberfläche in die Lösung zu bringen, beim Wachsen des Molargewichtes $2 \times \text{CH}_2 = 28$. Bemerkenswert ist es, dass der Betrag etwa dem Doppelten von 625 Grammkalorien, welche von Langmuir als Wert von $\lambda_{n+1} - \lambda_n$ d. h. der Betrag der Arbeit für je eine CH_2 -Gruppe in den normalen aliphatischen Monocarbonsäuren angegeben worden sind. Man könnte somit daraus schliessen, wie Langmuir für den Fall von Monocarbonsäuren getan hat, dass die Moleküle der Dicarbonsäuren in der Oberfläche des Wassers flach liegen.

In bezug auf die Ergebnisse der Adsorption an Tierkohle möchte ich noch kurz bemerken, dass die Traubesche Regel auch an der Grenzfläche zwischen Lösung und Kohle für gültig angesehen werden kann, da die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit vollständig parallel mit denjenigen an der Grenzfläche zwischen Lösung und Luft ist.

Die Resultate von Korksäure und Azelainsäure könnte wegen sehr kleinen Konzentrationsbereiche, in denen die Untersuchungen möglich waren, für hiessige Diskussion nicht genügen. Diese Säuren sind aber auffallend kapillaraktiv und zwar Korksäure ist kapillaraktivierter als Azelainsäure. Es fehlte mir zufällig Pimelinsäure und diese wurde nicht untersucht.

Das anormale Verhalten von Malonsäure sowie von Glutarsäure, auf das ich hier nicht eingehen kann, soll doch an anderer Stelle behandelt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde die Oberflächenspannung der wässrigen Lösungen von den normalen aliphatischen Dicarbonsäuren im Konzentrationsbereiche 0–0.5 Mol i. Liter gemessen. Die Beziehung zwischen Oberflächenspannungserniedrigung und Konzentration ist linear, nämlich, es gilt

(1) Zur Frage der Gültigkeit der Traubeschen Regel an den festen Adsorbens, siehe: E. Landt u. W. Knop, *Z. Elektrochem.*, **37** (1931), 645.

$$\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = Kc ,$$

wobei σ_M die Oberflächenspannung des Lösungsmittels, σ_L die Oberflächenspannung der Lösung, c die Konzentration, und K die spezifische Kapillaraktivität des Stoffes bedeutet. Die Konstante K vergrössert sich in der folgenden Reihe: Oxalsäure < Bernsteinsäure < Glutarsäure < Malonsäure < Adipinsäure < Azelainsäure < Korksäure.

Was die Säuren mit geraden Kohlenstoffatomen betrifft, so gilt die Traubesche Regel. Die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Mol des Stoffes aus der Oberfläche in die Lösung zu bringen, wächst um einen konstanten Betrag, nämlich 1240 Grammkalorien beim Wachsen des Molargewichtes $2 \times \text{CH}_2 = 28$.

Es wurde die Adsorption von Dicarbonsäuren an Tierkohle untersucht. Die adsorbierte Menge wächst in der folgenden Reihe: Bernsteinsäure < Glutarsäure < Malonsäure < Adipinsäure < Azelainsäure < Korksäure. Für alle Stoffe gilt die Freundlichsche Isotherm.

Es wurde kurz über das anormale Verhalten von Malonsäure und Glutarsäure im Zusammenhang mit ihrer Löslichkeit berichtet.

Chemical Laboratory, The Musashi Higher School,
Nakaarai, Tokyo.