

DK-Messungen an assoziierenden Substanzen.

(Zugleich VII. Mitteilung zur Berechnung der Molpolarisation¹.)

Von

J. Schurz, H. Koren* und **E. Treiber**.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität
Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Oktober 1955.)

Es werden die Ergebnisse von DK-Messungen an p-Dichlorbenzol, symm. Tinitrobenzol, 4,4'-Dioxydiphenyl, 2-Äthylhexansäure, 3-Methyl-5-dimethylhexansäure und Äthyllactat mitgeteilt und im Hinblick auf zu erwartende Assoziationsphänomene bei diesen Substanzen diskutiert.

Einleitung.

Im folgenden sollen kurz Meßergebnisse von DK-Messungen an einigen Substanzen wiedergegeben werden, die vor längerer Zeit am hiesigen Institut ausgeführt wurden^{2, 3}. Da diese Mitteilung nur die vorläufige Bekanntgabe unserer Meßresultate bezweckt, haben wir auf eine ausführliche Diskussion an dieser Stelle verzichtet; es ist jedoch beabsichtigt, eine eingehende Auswertung der hier mitgeteilten Experimente später nachzutragen.

Alle untersuchten Stoffe sind solche, bei denen eine Assoziation, und zwar in verschiedenem Ausmaß, möglich und wahrscheinlich ist. Bekanntlich sind es heute gerade solche Probleme, die man mit Hilfe

* Gegenwärtige Anschrift: J. P. Bemberg A. G., Wuppertal-Oberbarmen.

** Gegenwärtige Anschrift: Cellulosaindustriens Centrallaboratorium, Stockholm Ö.

¹ E. Treiber und Mitarb. in: I. Mh. Chem. 80, 481 (1949); II. Mh. Chem. 81, 627 (1950); III. Z. Naturforsch. 5 a, 208 (1950); IV. Mh. Chem. 82, 32 (1951); V. Mh. Chem. 81, 1147 (1950); VI.. Z. Naturforsch. 6 a, 206 (1951).

² H. Koren, Diss. Universität Graz (1950).

³ J. Schurz, Diss. Universität Graz (1951).

von DK-Messungen zu lösen versucht; jedoch sind hierbei die Anforderungen an die Meßgenauigkeit wesentlich höher als bei Klärung einfacher Strukturprobleme. Die dazu nötigen Vorarbeiten, wie Bau einer empfindlichen Meßapparatur², Erstellung von verlässlichen Eichwerten^{2, 4}, Berücksichtigung der Ultrarotglieder⁵ sowie Erweiterung der *Debye-Clausius-Masotti*-Beziehung⁶ wurden schon in früheren Arbeiten des Institutes gegeben. Besonders die in der VI. Mitteilung gemachten theoretischen Ansätze erlauben nun die Behandlung solcher Fragen in verdünnten Lösungen ohne Heranziehung der *Onsagerschen* oder *Kirkwoodschen* Theorien, deren Vorteile auch auf einem anderen Gebiet (konzentrierte Lösungen, dipolmomentbehaftete Lösungsmittel) liegen. Somit sollen hier einige weitere Resultate mitgeteilt werden, und zwar Messungen an p-Dichlorbenzol², sym. Trinitrobenzol², 4,4'-Dioxydiphenyl² sowie an 2-Äthylhexansäure³, 3-Methyl-5-dimethylhexansäure³ und Äthyl-lactat³. Alle Messungen wurden bei 20° C durchgeführt. Die verwendeten Symbole sowie die Auswertung sind analog zu unseren älteren Arbeiten⁵.

I. Die Beeinflussung der Polarisierung durch Assoziation.

Besitzen die zu Assoziaten zusammentretenden Moleküle keine oder vernachlässigbar kleine Partialmomente, so ist als maßgeblicher Effekt der zwischenmolekularen Bindung der Dispersionseffekt anzusehen. Aus Polarisationsmessungen werden sich bei Assoziationen dieser Art nur in den wenigsten Fällen Einblicke ergeben, da die durch diese Form der Bindung verursachte Änderung der Polarisierung äußerst gering ist und daher eine besonders hohe Meßgenauigkeit erfordert. Für den Fall, daß die zu Übermolekülen zusammentretenden Einzelmoleküle polare Gruppen besitzen, hat *Briegleb*⁷ folgendes Schema gegeben:

Besitzen die in Verbindung tretenden Moleküle eine polare Gruppe P_1 und einen polarisierbaren unpolaren Molekülteil M_1 , so sind folgende Möglichkeiten der Zusammenlagerung gegeben:

- a) Die Moleküle treten unter Absättigung ihrer polaren Gruppen zusammen $M_1 P_1 — P_2 M_2$.
- b) Die unpolaren polarisierbaren Molekülteile M lagern sich durch Dispersionskräfte zusammen $P_1 M_1 — M_2 P_2$.
- c) Es tritt Ankoppelung durch „Aufpolarisierung“ der polarisierbaren Gruppe M ein $M_1 P_1 — M_2 P_2$. Solche Verbindungen sind besonders dann zu erwarten, wenn P_1 eine oder mehrere im Vergleich zu P_2 starke Dipolgruppen darstellt und die Gruppe M_2 stark polarisierbar ist.

⁴ E. Treiber, J. Schurz und H. Koren, Mh. Chem. 82, 32 (1951).

⁵ E. Treiber, H. Koren und J. Schurz, Z. Naturforsch. 5 a, 208 (1950).

⁶ H. Koren und E. Treiber, Z. Naturforsch. 6 a, 206 (1951).

⁷ G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte. Karlsruhe. 1949.

Die Wasserstoffbrücke als häufig anzutreffende Bindungsart ist nach den neuesten Anschauungen als eine Überlagerung mehrerer Effekte⁷ zu betrachten, wobei der Dipol-Dipoleffekt der wesentlichste ist. In allen diesen Fällen ist durch die Bildung von Übermolekülen eine Änderung der Molpolarisation zu erwarten.

Aus der mittleren Zähligkeit z und den Molpolarisationen P_i der verschiedenen i -Sorten von Übermolekülen, deren jeweilige Anzahl durch ihre Molenbrüche x_i gegeben ist, lässt sich, wie der eine von uns zeigen konnte², die meßbare Molpolarisation \bar{P} der Lösung ausdrücken nach:

$$\bar{P} = x_L P_L + \frac{x_s}{z} \cdot \frac{\sum x_i P_i}{\sum x_i}, \text{ wobei } z = \frac{\sum x_i}{\sum x_i} \text{ und } \bar{P}_i = \frac{\sum x_i P_i}{\sum x_i}.$$

(Der Index L bezieht sich auf das Lösungsmittel.)

In dieser Gleichung sind alle Größen mit Ausnahme des Quotienten \bar{P}_i/z durch Meßwerte gegeben. Aus der gefundenen Beziehung lassen sich nun folgende Aussagen machen:

a) Aus Messungen der Molpolarisation allein können allgemein keine konkreten Aussagen über Assoziationserscheinungen gemacht werden, falls nicht a priori-Annahmen über die mittlere Zähligkeit z (durch Annahmen über die Gleichgewichtskonstanten) oder aber über die Größe der Molpolarisation der Übermoleküle gemacht werden. Die Molpolarisation der einfachen Moleküle kann man bekanntlich durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung bestimmen.

b) Im Falle unpolarer Substanzen, bei welchen die P_i -Werte nur sehr wenig vom Ausdruck ($i \cdot P_s$) verschieden sein werden, ist nur bei sehr großer Meßgenauigkeit ein erkennbarer und diskutierbarer Effekt zu erwarten.

II. Messungen an einigen assoziierenden Substanzen.

1. p-Dichlorbenzol in Tetrachlorkohlenstoff.

$$P_s = 37,01.$$

Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Substanz stellt ein Beispiel dar für Assoziation bei Betätigung von Partialmomenten, wobei sowohl beim Monomeren wie bei den Assoziaten höherer Zähligkeit das Gesamtmoment Null ist. Die Abweichungen im Verlauf der Polarisation, die in der Gegend der Sättigung in Tetrachlorkohlenstoff auftreten, sind jedoch zu unsicher, um einwandfreie Rückschlüsse auf den Assoziationsmechanismus zu ziehen. Für derartige Probleme müßte noch die 5. Dezimale in ε erfaßbar sein.

Tabelle 1. p-Dichlorbenzol in Tetrachlorkohlenstoff.

x_S	$\bar{\epsilon}$	$\tilde{\epsilon}$	\bar{P}
0,00000	2,2358	1,5943	28,15 ₁
0,03680	2,243 ₇	1,5807	28,47 ₆
0,06928	2,250 ₇	1,5686	28,76 ₈
0,17136	2,272 ₁	1,5327	29,66 ₉
0,19219	2,277 ₁	1,5250	29,86 ₁
0,20617	2,280 ₇	1,5200	30,00 ₂
0,28392	2,296 ₉	1,4951	30,66 ₅
0,31464	2,303 ₇	1,4863	30,91 ₆
0,34658	2,310 ₃	1,4776	31,16 ₂

2. Symm. Trinitrobenzol in Benzol.

$$P_s = 53,50, R_{\infty, s} = 40,0, \mu' = 0,80.$$

Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben. Hier sollte der Mechanismus der Assoziation festgestellt und geprüft werden, ob ein Assoziationsgleichgewicht mit einer Molekülverbindung mit dem unpolaren Lösungsmittel besteht und ob dieser Molekülverbindung ein Moment zukommt. Aus den Meßergebnissen unter Hinzuziehung von Resultaten aus Messungen der UV-Absorption (vgl. Abb. 1) kann der Schluß gezogen werden, daß das beobachtete Moment von 0,80 Debye der Molekülverbindung zuzuschreiben ist. Es scheint hier das Gleichgewicht ganz zugunsten der Molekülverbindung verschoben zu sein, so daß praktisch die Molekülverbindung selbst zur Messung kommt. Bemerkenswert ist der Umstand, daß beide unpolaren Komponenten durch Deformierung der Elektronenwolken polare Komplexe liefern.

3. 4,4'-Dioxydiphenyl in 1,4-Dioxan.

$$P_s = 225,3, R_{\infty, s} = 61,2, \mu' = 2,79.$$

Resultate siehe Tabelle 3. Bei dieser Substanz ist größere Kettenassoziation unter Betätigung von Wasserstoffbrücken zu erwarten. Die Auswertung der Meßergebnisse legt den Schluß nahe, daß die Situation durch zusätzliche stärkere Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel

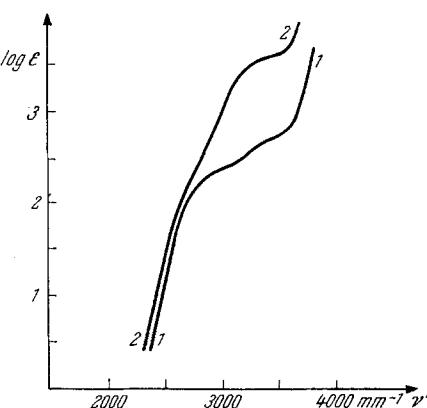
Abb. 1. UV-Spektren von 1: s. Trinitrobenzol in CCl_4 , 2: s. Trinitrobenzol in Benzol.

Tabelle 2. Symm. Trinitrobenzol in Benzol.

$x_S \cdot 10^3$	$\bar{\epsilon}$	\bar{q}	$\bar{n}_{\lambda = 5790 \text{ \AA}}$	\bar{P}
0,000	2,2825	0,8779	2,2553	26,64 ₄
1,988	2,2846	0,8802	2,2561	26,69 ₃
3,064	2,2859	0,8815	2,2565	26,72 ₇
4,284	2,2875	0,8829	2,2570	26,76 ₀
6,315	2,2894	0,8852	2,2578	26,81 ₂
8,419	2,2917	0,8877	2,2586	26,86 ₈
10,23	2,2940	0,8898	2,2593	26,92 ₁
12,63	2,2966	0,8925	2,2603	26,98 ₇
17,48	2,3015	0,8982	2,2622	27,10 ₅

Dioxan noch weiter kompliziert wird. Die Messung der UV-Absorption (Abb. 2) spricht ebenfalls für diese Annahme. Die Berechnung des unkorrigierten Dipolmomentes ergab den Wert 2,79. Dieser Wert erscheint auch unter Berücksichtigung des Ultrarotgliedes gegenüber dem theoretisch errechenbaren etwas zu hoch zu liegen, was wohl auf die erwähnte starke Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sein dürfte. Eine nähere Diskussion der für die Assoziation charakteristischen Größe \bar{P}_s/z wurde aus ebendiesen Ursachen zunächst zurückgestellt.

Tabelle 3. 4,4'-Dioxydiphenyl in 1,4-Dioxan.

$x_S \cdot 10^3$	$\bar{\epsilon}$	\bar{q}	$\bar{n}_{\lambda = 5790 \text{ \AA}}$	\bar{P}
0,000	2,2847	1,0342	2,0234	25,54 ₃
1,112	2,2981	1,0343	2,0249	25,75 ₉
2,33	2,3128	1,0345	2,0265	25,99 ₁
4,36	2,3357	1,0351	2,0292	26,34 ₈
5,75	2,3527	1,0357	2,0311	26,59 ₂
8,06	2,3765	1,0371	2,0341	26,95 ₅
11,92	2,4145	1,0404	2,0393	27,49 ₃
14,58	2,4389	1,0434	2,0428	27,81 ₄

4. 2-Äthylhexansäure in Tetrachlorkohlenstoff.

$$P_s = 53,1, R_{\infty, s} = 39,5, \mu' = 0,81.$$

3-Methyl-5-dimethylhexansäure in Tetrachlorkohlenstoff.

$$P_s = 58,0, R_{\infty, s} = 42,9, \mu' = 0,85.$$

Resultate siehe Tabellen 4 und 5. Man kann annehmen, daß die Karbonsäuren in der bekannten Weise über Wasserstoffbrücken dimerisiert sind (Chelatbildung) und es erschien daher von Interesse zu unter-

suchen, ob bei hoher Verdünnung auch höhere Fettsäuren, zumal verzweigte (in denen sich Abschirmeffekte bemerkbar machen könnten), in der dimeren Form vorliegen. Die Auswertung der Meßergebnisse zeigt aber, daß bereits bei sehr hoher Verdünnung Doppelmoleküle vorliegen, so daß lediglich das Moment des Dimeren bestimmbar ist. Die

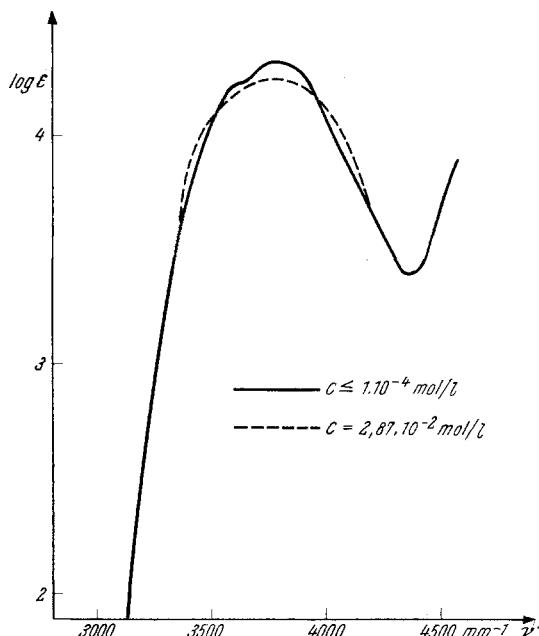


Abb. 2. UV-Spektrum von 4,4'-Dioxydiphenyl in 1,4-Dioxan.

erhaltenen Werte für das Dipolmoment (2-Äthylhexansäure 0,81 und 3-Methyl-5-dimethylhexansäure 0,85) fügen sich befriedigend in die Reihe der Momentwerte dimerer Fettsäuren ein, wie folgende Tabelle zeigt:

	μ_{monomer}	μ_{dimer}
Ameisensäure	1,51	1,45
Essigsäure	1,73	1,04
Propionsäure	1,71	0,88
Buttersäure	—	0,93
Valeriansäure	—	0,89
n-Heptansäure	—	0,88

Der größere Wert der Nonansäure (3-Methyl-5-dimethylhexansäure) ist durch die starke Asymmetrie in der Verzweigung befriedigend erklärbar.

Tabelle 4. 2-Äthylhexansäure in Tetrachlorkohlenstoff.

x_S	$\bar{\epsilon}$	\bar{n}^2_{NaD}	\bar{q}	\bar{P}
0,00555326	2,23894	2,130257	1,587613	28,31
0,0119960	2,24164	2,130645	1,57997	28,48
0,0145297	2,24278	2,13111	1,577021	28,55
0,0215594	2,244091	2,12971	1,566898	28,74
0,0352937	2,247337	2,126340	1,554543	29,00
0,0480895	2,25189	2,12542	1,539913	29,32
0,0550906	2,25431	2,12276	1,532737	29,49
0,109658	2,26961	2,11557	1,477401	30,75
0,159989	2,28825	2,10823	1,429013	32,01
0,202649	2,31401	2,10128	1,389165	33,30

Tabelle 5. 3-Methyl-5-dimethylhexansäure in Tetrachlorkohlenstoff.

x_S	$\bar{\epsilon}$	\bar{n}^2_{NaD}	\bar{q}	\bar{P}
0,0106575	2,24182	2,13076	1,581763	28,48
0,0144469	2,24278	2,12965	1,575555	28,61
0,0201573	2,24564	2,12846	1,567842	28,81
0,0258717	2,24658	2,12742	1,561613	28,94
0,0299557	2,24848	2,12625	1,556097	29,07
0,0554386	2,25692	2,12189	1,526128	29,81
0,0764033	2,26339	2,11750	1,499911	30,46
0,144392	2,28413	2,10930	1,427627	32,431
0,191367	2,31086	2,10288	1,382242	34,03
0,218223	2,31837	2,09945	1,355513	34,86

5. Äthyllaktat in Benzol.

$$P_s = 139,9, R_{\infty, s} = 27,28, \mu' = 2,32.$$

Resultate siehe Tabelle 6. Im Gegensatz zu den Karbonsäuren besitzt Äthyllaktat nur eine schwache Wasserstoffbrücke, so daß Aussicht vorhanden war, die mit steigender Konzentration ebenfalls ansteigende Assoziation zu beobachten. Die Meßresultate zeigen eindeutig eine mit steigender Konzentration ansteigende Assoziation, die besonders ab Molenbruch $x_s = 0,02$ sehr deutlich in Erscheinung tritt (Abb. 3). Aus den Messungen bei niedriger Konzentration, die im wesentlichen dem Polarisationsverlauf der monomeren Verbindung entsprechen, kann deren Moment zu $\mu' = 2,32$ bestimmt werden. Der Wert erscheint plausibel, wenn man bedenkt, daß Äthylpropionat ein μ' von 1,74 besitzt und durch die zusätzliche OH-Gruppe beim Übergang von der Propionsäure zur Milchsäure das Moment zweifellos eine Vergrößerung erfahren muß.

Darstellung der Substanzen, Reinigung der Lösungsmittel.

p-Dichlorbenzol war ein Merck-Präparat und wurde durch mehrmaliges vorsichtiges Sublimieren gereinigt. Schmp. 59°.

Symm. Trinitrobenzol wurde hergestellt, indem zuerst Dimitrotoluol zum Trinitrotoluol aufnitriert, dieses mit Chromsäure zur Trinitrobenzoësäure oxydiert und letztere schließlich durch Kochen mit Wasser dekarboxyliert wurde. Dabei scheidet sich das Trinitrobenzol bereits in sehr reinen Kristallen ab, die durch Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser völlig gereinigt wurden.

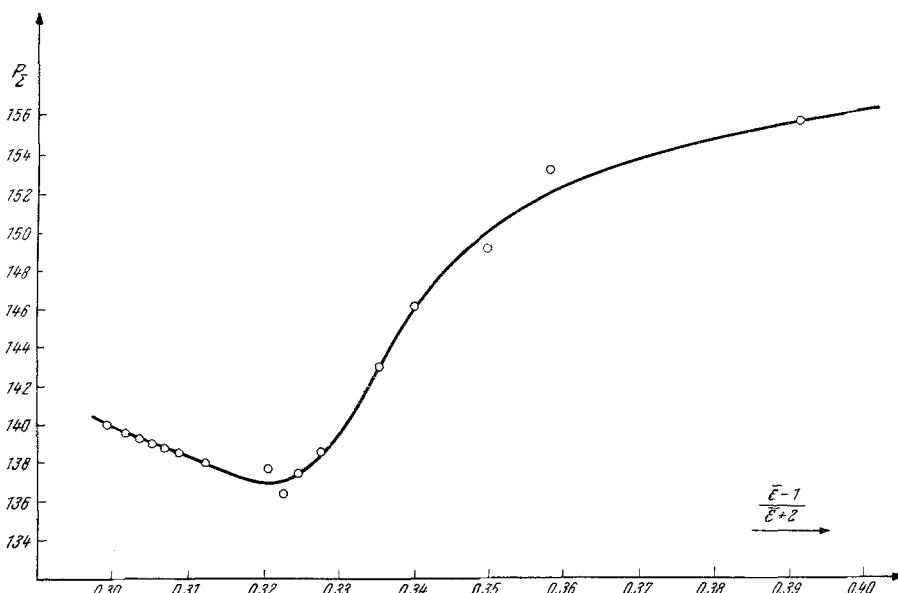


Abb. 3. Äthyllaktat in Benzol.

Schmp. 122°. [Einige Vorsicht ist bei der Oxydation des TNT (Trinitrotoluol) wegen dessen bekannten explosiven Eigenschaften notwendig!]

4,4'-Dioxydiphenyl wurde aus Benzidin durch Diazotieren und Verkochen zum Phenol hergestellt. Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Tierekohle aus Alkohol-Wasser, Vakuumsublimation und nochmaliges Umkristallisieren. Schmp. 272°.

2-Äthylhexansäure (Sdp. 144,5 bis 145° bei zirka 40 Torr, $n_{\text{NaD}} = 1,4256$).

3-Methyl-5-dimethylhexansäure (Sdp. 139,4 bis 139,9° bei zirka 30 Torr, $n_{\text{NaD}} = 1,4295$).

Die Reinigung der beiden Karbonsäuren (von der Fa. Carbid & Carbon zur Verfügung gestellt) erfolgte folgendermaßen: Ansäuern mit einigen Tropfen Schwefelsäure, 5maliges Schütteln mit Permanganatlösung (bis keine Entfärbung mehr erfolgt), Abfiltrieren, 2mal Digerieren mit Aktivkohle bei 50° und nochmaliges Filtrieren. Anschließend 2mal Vortrocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat, über Nacht über frisch entwässertem Natriumsulfat

Tabelle 6. Äthyllaktat in Benzol.

x_S	\bar{z}	\bar{n}^2_{NaD}	$\bar{\rho}$	\bar{P}
0,00201361	2,29691	2,25282	0,87901	26,85
0,00349311	2,30750	2,25209	0,87925	27,01
0,00499330	2,31824	2,25145	0,87949	27,18
0,00633667	2,32785	2,25052	0,87970	27,33
0,00814456	2,34079	2,25018	0,87998	27,53
0,0114953	2,36477	2,24873	0,88051	27,90
0,0137615	2,38139	2,24775	0,88087	28,14
0,0180976	2,41308	2,24580	0,88165	28,63
0,0203627	2,42788	2,24471	0,88215	28,85
0,0218868	2,44049	2,24403	0,882304	29,04
0,0243561	2,46156	2,24280	0,882736	29,35
0,0299753	2,51395	2,24045	0,883647	30,10
0,0324936	2,54272	2,23944	0,884156	30,50
0,0395901	2,61161	2,23620	0,885252	31,46
0,0448748	2,67390	2,23401	0,886168	32,29
0,0702093	2,92650	2,22414	0,890548	35,53
0,0762459	3,00864	2,22193	0,891836	36,49

stehen lassen und dann im Vak. destillieren. Die Substanzen sind völlig farb- und geruchlos.

Äthyllaktat war ein analysenreines Präparat von C. H. Boehringer & Sohn und wurde keiner weiteren Reinigung unterzogen. Sdp. 154°, Dichte 1,0295, $n_{\text{NaD}} = 1,4127$. (Alle angegebenen Daten gelten bei 20°.)

Lösungsmittel.

Benzol wurde über wasserfreiem Aluminiumchlorid destilliert und hinterher 2 Stdn. mit HgO und Essigsäure gekocht. Dann wurde es gewaschen und mit Kalilauge, mehrmals mit konz. Schwefelsäure und nochmals mit Kalilauge geschüttelt, über währ. HgSO_4 destilliert und zuletzt über Natrium rektifiziert.

Tetrachlorkohlenstoff wurde mit alkohol. Kalilauge, mit konz. Schwefelsäure und mit Bikarbonat mehrmals in der obigen Reihenfolge geschüttelt, über CaCl_2 getrocknet und fraktioniert.

1,4-Dioxan wurde mit 37%igem HCl und Wasser (11 Dioxan, 12 ccm 37%iges HCl, 100 ccm Wasser) unter Durchleiten von Stickstoff 5 Stdn. am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde bis zur Sättigung mit festem KOH versetzt und geschüttelt. Nach mehrmaligem Schütteln mit KOH wurde über Natrium destilliert und anschließend über Magnesiumspänen und Sulfanilsäure rektifiziert. Das erhaltene Produkt wurde mehrmals ausgefroren.

Unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. O. Kratky, danken wir für viele Diskussionen und sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, den Firmen Carbide & Carbon sowie C. H. Boehringer & Sohn für die freundliche Überlassung von Substanzen.