

## 192. Albert Wolfgang Schmidt: Über die physikalischen Eigen- schaften aliphatischer Verbindungen.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 26. August 1942.)

Eine Betrachtung der Entwicklung der neueren organischen Chemie führt zu der Feststellung, daß die aliphatische Chemie eine der wichtigsten Zweige der chemischen Technik geworden ist. Allerdings scheinen zurzeit für eine erfolgversprechende Arbeit auf diesem Gebiet gewisse Voraussetzungen zu fehlen, da vielen Arbeiten noch ein allzu empirischer Charakter anhaftet. In vielen Fällen wurde von Naturprodukten oder sonstigen Mischungen von Kohlenwasserstoffen ausgegangen, ohne daß man die Daten ihrer reinen Bestandteile genau kannte. Z. B. bei den Mineralölen, bei denen sich der Mangel an Untersuchungsmöglichkeiten als besonders hemmend für die weitere Forschung erwiesen hat. Es sind zwar eine ganze Reihe von Arbeiten über reine aliphatische Kohlenwasserstoffe durchgeführt worden, aus denen sich aber kein einheitliches Bild gewinnen läßt. Gerade die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen, die bisher als absolut reine Körper angenommen wurden, zeigen bei Vergleich der Literaturwerte Unterschiede, die nur durch Verunreinigungen erklärt werden können.

Im Verlauf der Reindarstellung aliphatischer Verbindungen konnten wir feststellen, daß es nur einen einzigen Weg gibt, die vorliegenden Literaturwerte auf ihre Richtigkeit zu prüfen, nämlich die Untersuchung homologer Reihen. Es hat sich herausgestellt, daß die physikalischen Daten solcher Verbindungen, wie spezifisches Gewicht, Refraktion, Siede- und Schmelzpunkt, Viscositäts-Temperaturabhängigkeit homologer Reihen, in Kurven zusammengefaßt werden können. Diese kurvenmäßige Darstellung hat den Vorzug, daß wir die Genauigkeit der oben erwähnten Werte kontrollieren können. Liegen experimentell gefundene Werte nicht auf der zuständigen Kurve der homologen Reihe, so ist die weitestgehende Gewähr gegeben, daß diese Werte nicht genau genug bestimmt sind. Die Ungenauigkeit der ermittelten Werte kann entweder auf Fehlmessungen oder auf Unreinheiten der entsprechenden Stoffe zurückzuführen sein. Da die hier angesetzten Meßmethoden verhältnismäßig einfach sind, dürfte bei Ermittlung ungenauer Werte die Unstimmigkeit meistens auf der Unreinheit der Substanz beruhen. Unsere bisher in diesem Sinne durchgeföhrten Arbeiten bestätigten die Richtigkeit dieser Ansicht<sup>1)2)3)4)5)</sup>.

Mit der Aufstellung der Kurven wurde in ein Arbeitsgebiet Klarheit gebracht, auf dem man sich bisher durch eine Überfülle sich widersprechender Angaben hindurcharbeiten mußte. Wir sehen hier eine Möglichkeit, die falschen Angaben, die sich in jeder Zusammenstellung „reiner“ Kohlenwasserstoffe bisher finden mußten, zu beseitigen, und haben zu

<sup>1)</sup> A. W. Schmidt, Hopp u. Schoeller, B. **72**, 1893 [1939].

<sup>2)</sup> A. W. Schmidt u. Schoeller, B. **74**, 258 [1941].

<sup>3)</sup> A. W. Schmidt u. Grosser, B. **73**, 930 [1940].

<sup>4)</sup> A. W. Schmidt, Schoeller u. Eberlein, B. **74**, 1313 [1941].

<sup>5)</sup> A. W. Schmidt u. Gemäßmer, B. **73**, 356 [1940].

diesem Zweck die vorhandenen Literaturwerte<sup>6)</sup> einer kritischen Betrachtung unterzogen.

Bekanntlich ist die Synthese reiner aliphatischer Kohlenwasserstoffe sehr schwierig, da leicht Isomere auftreten, die nicht mehr abgetrennt werden können. Die Tatsache, daß beim Aufbau aliphatischer Verbindungen eine Reinigung durch Krystallisation im Gegensatz zu aromatischen Verbindungen selten angewandt werden kann, weist auf das Zustandekommen dieser Möglichkeiten hin. Auch durch C-H-Bestimmungen können solche Verunreinigungen nicht nachgewiesen werden. Sie wirken sich aber in den chemisch-physikalischen Daten in hohem Maße aus. Daher finden sich in der Literatur für dieselben aliphatischen Verbindungen oft mehrere und z. Tl. sehr unterschiedliche Werte für physikochemische Daten. Es ist durch unsere Arbeiten festgestellt worden, daß erst dadurch, daß man die für synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoffe gefundenen Werte in die Kurven der homologen Reihen einträgt, eine Gewähr für die Reinheit des betreffenden Stoffes gegeben ist. In vielen Fällen waren die Verunreinigungen so gering, daß diese weder durch C-H-Bestimmungen, noch durch die Refraktion oder ähnliche Kontrollwerte erfaßt werden konnten. Das ist zweifelsohne der Grund für die unterschiedlichen Literaturwerte. Es handelt sich hier u. E. nicht um ungenaues Synthetisieren, sondern darum, daß die Verunreinigungen so spurenhaft und so arteigen sind, daß sie bisher mit den üblichen Prüfungsmethoden nicht erfaßt werden konnten.

Das Synthetisieren mehrerer Glieder derselben homologen Reihe und das Eintragen ihrer Daten in eine Kurve geben einigermaßen einen Hinweis, ob die Darstellung reiner Verbindungen wirklich gelungen ist. Man ist bei dieser Arbeitsweise gezwungen, immer mindestens 4—5 Verbindungen einer Reihe herzustellen, um die grundsätzliche Lage der Kurven zu ermitteln. Liegen, wie bei den verschiedenen Arbeiten über dieses Gebiet, nur einzelne Werte vor, so sind die Ergebnisse mit Vorbehalt anzusehen. Nur bei Homologie der Eigenschaften in den einzelnen Reihen ist auch die Gewißheit, daß eine reine Verbindung vorliegt, gegeben.

Zu den Bestimmungsmethoden von Schmelzpunkten, Siedepunkten, Dichten und Refraktionen, die wir in der vorliegenden Arbeit vergleichen, ist noch folgendes zu bemerken:

### Schmelzpunkte.

Es hat sich ganz allgemein herausgestellt, daß bei den Bestimmungen der Schmelzpunkte die Beherrschung der tiefen Temperaturen Voraussetzung ist. Da nun auch in der aliphatischen Chemie vielfach Schmelzpunkte unter  $-60^{\circ}$  vorkommen, so muß man besonders Angaben aus der älteren Literatur kritisch betrachten.

Selbst bei neuen Literaturangaben von sehr tiefen Schmelzpunkten, z. B.  $-120^{\circ}$  und darunter, erscheint uns Vorsicht geboten, besonders bei

<sup>6)</sup> Es ist nicht möglich, in dieser Abhandlung sämtliche bis heute bekanntgewordenen Werte aufzuführen. Die kritische Einstellung zu dem vorhandenen Material kann nur auf Grund neuer experimenteller Unterlagen durch Anwendung der Gesetzmäßigkeit der homologen Reihen erfolgen. Wir haben uns bemüht, alle uns zugänglichen Literaturwerte zu berücksichtigen. Vorwiegend stützten wir uns auf die Angaben in Beilsteins Handb. d. organ. Chemie.

Angaben in der 2. Dezimalen. Wir möchten bezweifeln, ob man diese reproduzierbar messen kann. Bei derartigen Messungen müssen bei solchen tiefen Temperaturen u. E. Angaben über die Art der Temperaturmessung gemacht werden. Messungen mit dem Widerstandsthermometer dürften wohl die sichersten Werte ergeben.

Für die Schmelzpunkts-Bestimmungen bei tiefen Temperaturen ist besonders zu bedenken, daß die Temperaturreglung in diesen Meßbereichen sehr erschwert ist. Dabei verlangt die hohe Schmelzwärme dieser Kohlenwasserstoffe eine ganz besonders feine Temperaturreglung für genaue Messungen. Diese Gründe sind wohl z. Tl. dafür verantwortlich, daß die Werte für Schmelzpunkte in unseren Tafeln außerordentlich streuen. In der älteren Literatur wurden diese Schwierigkeiten meist dadurch umgangen, daß man die Stoffe als Öl bezeichnete bzw. z. B. angab „bei  $-20^{\circ}$  noch flüssig“.

Für die Festlegung unserer homologen Kurven bedeuten diese Tatsachen eine außerordentliche Erschwerung. Es treten daher bei den tiefen Temperaturen Unsicherheiten auf, die zurzeit noch nicht behoben sind.

### Dichte.

Die Ermittlung einer Gesetzmäßigkeit für die Dichten der homologen Reihen wird besonders dadurch erschwert, daß die Bestimmung der Dichten eine zugeordnete bestimmte Temperatur verlangt.

Wir haben unsere Angaben alle für eine Temperatur von  $20^{\circ}$  gemacht. Das setzt aber für die meisten Glieder der Reihe eine Umrechnung voraus, da die niedrigeren Glieder bei  $20^{\circ}$  schon gasförmig und die höheren noch fest sind. Es wäre hier also notwendig, von zwei gemessenen Temperaturen auszugehen, um den Temperaturfaktor zu bestimmen. Zu diesem Zweck sind für jeden Kohlenwasserstoff zwei Messungen bei verschiedenen Temperaturen notwendig, die genau auf dieselbe Weise ausgeführt sein müssen. Messungen verschiedener Autoren zu diesen Umrechnungen zu verwenden, scheint uns zu gewagt. Viele Literaturangaben scheinen auch durch Extrapolation auf  $20^{\circ}$  gewonnen zu sein, unter Annahme einer Änderung von 3—4 Einheiten in der vierten Stelle pro Grad. Dieses Verfahren ist für genauere Messungen unzulässig.

### Brechung.

Für die Brechung wurden nur Messungen für die Natrium-D-Linie in unseren Kurven zugrunde gelegt. In der Literatur sind häufig Werte für die Brechung bei einer der Wasserstofflinien angegeben. Solche Werte haben wir nicht berücksichtigen können.

Die folgenden Tafeln enthalten eine Zusammenstellung von Literaturwerten und den von uns selbst gefundenen Werten. Wir haben jeweils aus diesen Werten die wahrscheinlichste Kurve konstruiert und die dieser Kurve entnommenen Werte in die dritte Spalte unserer Tafeln eingetragen.

#### A) Paraffine.

##### Schmelzpunkte.

Für die Schmelzpunkte der Paraffine ist es notwendig, wie bei den Monocarbonsäuren, zwei Kurven aufzustellen, eine für die Paraffine mit gerader und eine für die mit ungerader C-Zahl. Die Kurve für die geraden C-Zahlen liegt tiefer als die für die ungeraden; die beiden Kurven nähern sich mit steigendem Mol.-Gewicht. Wir finden eine kleine Schmelz-

punktdifferenz immer zwischen einem geradzahligen Glied der Reihe und dem folgenden ungeradzahligen, zum nächsten geradzahligen ist dann ein verhältnismäßig großer Sprung.

Tafel 1.  
Schmelzpunkte der *n*-Paraffine.

	Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve		Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Pentan . . . . .	—147.5° —129.93° —130.8°		—130°	Heptadecan . . .	+ 22.5° + 18.5-19°	+ 21.2°	+ 22°
Hexan . . . . .	—93.5° —94.3° —95.39° —95.5°		—93°	Octadecan . . .	+ 28° + 30°		+ 30°
Heptan . . . . .	—97.1° —90.65° —90.8° —90.576°		—90°	Nonadecan . . . .	+ 32° + 30-31°		+ 32°
Octan . . . . .	—98.2° —56.5° —57.4° —58.61° —56.90° —56.8°	—57°	— 56°	Rikosan . . . . .	+ 36.7 + 38°		+ 40°
Nonan . . . . .	—51° —53.68° —53.8°		—51°	Heneikosan . . .	+ 40.4° + 40.3°	+ 39.4°	+ 41°
Decan . . . . .	—32° —29.76° —30.1°		—38°	Dokosan . . . . .	+ 44.4° + 47° + 43.5°		+ 47°
Undecan . . . . .	—26.5° —25.65° —28°	—24.8°	— 25°	Trikosan . . . . .	+ 47.7° + 47.25° bis 47.4°		+ 47°
Dodecan . . . . .	—12° — 9.6° —11°		— 9°	Tetrakosan . . . .	+ 51.1° + 53.5°		+ 53°
Tridecan . . . . .	— 6.2° — 5.5° — 6°	— 5.5°	— 5°	Pentakosan . . . .	+ 55.5-56° + 53.3° + 53°		
Tetradecan . . .	+ 5.5°		+ 5°	Hexakosan . . . .	+ 56.5° + 59-60°	+ 56.4°	+ 59°
Pentadecan . . .	+ 10° + 9.7°		+10°	Heptakosan . . . .	+ 59.5		+ 59°
Hexadecan . . . .	+19-20° +18° +20° +16.5° +17.5° +17.7° +17°		+19°	Octakosan . . . .	+ 62° + 64-65° + 60° + 60-61.5°		+ 64°
				Nonakosan . . . .	+ 63.5°		+ 64°
				Triakontan . . . .	+ 66.1° + 65.2° bis 65.5°	+ 65.5°	+ 68°
				Hentriakontan . .	+ 66.8° + 66-67° + 68°		+ 68°
				Dotriakontan . . .	+ 71-72°		+ 72°
				Pentatriakontan .	+ 73-75°		+ 76°
				Hexatriakontan .	+ 77-78°		+ 80°

Für das Pentan finden sich drei Literaturwerte, die um etwa 18° voneinander verschieden sind. Zwei davon stimmen fast überein, nämlich die Werte —129.93°

und  $-130.8^\circ$ . Wir haben die Kurve zwischen diesen beiden Werten durchgezogen und den Wert  $-130^\circ$  als den wahrscheinlichsten angesetzt. Der Wert  $-147^\circ$  besitzt wenig Wahrscheinlichkeit, besonders, wenn man bedenkt, daß durch Verunreinigung der Schmelzpunkt herabgedrückt wird.

Für das Hexan werden vier verschiedene Werte angegeben, die allerdings nur um  $2^\circ$  differieren und von denen der höchste gut in unsere Kurve paßt.

Für das Heptan liegen vier Werte vor, von denen drei sich nur um Bruchteile voneinander unterscheiden. Der eine Wert von  $97^\circ$  liegt stark unter den anderen Werten und damit auch unter der Kurve.

Für Octan sind sechs Werte angegeben, auch haben wir für diesen Kohlenwasserstoff selbst den Schmelzpunkt bestimmt. Fünf von den Literaturwerten sowie unser eigener Wert liegen innerhalb von  $2^\circ$  und damit gut auf der Kurve, der eine Wert ist um über  $40^\circ$  zu tief.

Für Nonan und Decan sind je drei Werte vorhanden, die recht gut in die Kurve passen.

Bei Undecan liegt der eigene Wert gut auf der Kurve, zwei der Literaturwerte fügen sich ebenso ein, der dritte ist um  $3^\circ$  zu tief.

Die drei Werte für das Dodecan fallen bis zu  $3^\circ$  aus der Kurve heraus. Man sieht, daß bei höherem Schmelzpunkt über  $0^\circ$  die Fehler im Durchschnitt viel kleiner werden. So große Abweichungen wie bei den tiefen Temperaturen kommen hier nicht vor.

Beim Tridecan, für das drei Werte aus der Literatur und ein eigener Wert vorliegen, sind die Abweichungen ebenfalls gering.

Für das Tetradecan liegt nur ein Wert vor, der gut in die Kurve paßt.

Die beiden Werte für das Penta-decan liegen sehr gut auf der Kurve und differieren nur um  $0.3^\circ$ .

Für das Hexadecan liegen sieben Werte vor; dieser auch als Cetan bekannte Kohlenwasserstoff beansprucht besonderes Interesse. Fünf von diesen Werten liegen zu tief, der schlechteste um  $2.5^\circ$ .

Für das Heptadecan haben wir zwei Literaturwerte und einen eigenen Wert angegeben, die gut übereinstimmen.

Für Octadecan, Nonadecan und Eikosan gelten je zwei gut übereinstimmende Werte.

Für das Heneikosan sind im ganzen drei Werte bekannt.

Für die höheren Paraffine sind jeweils zwei bis drei Schmelzpunktswerte bekannt, die im ganzen gut auf der Kurve liegen. Eine Ausnahme machen Oktakosan und Tri-akontan, für die mehr Werte bestimmt sind, die z. Tl. etwas zu tief liegen.

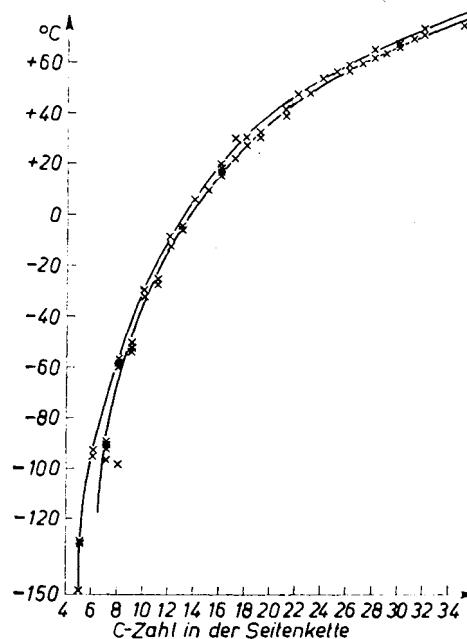


Abbildung 1: Schmelzpunkte der *n*-Paraffine.

#### Dichten.

Bei den Dichtekurven der *n*-Paraffine liegen die geraden und ungeraden Glieder der Reihe auf einer Kurve. Wir haben bei unserer Darstellung einen sehr großen Maßstab gewählt, bei dem Unterschiede in der vierten Stelle noch deutlich sichtbar sind, so daß unsere Kurvenwerte ein großes Maß von Genauigkeit beanspruchen können.

Tafel 2.  
Dichten der *n*-Paraffine  $d_4^{20}$ .

	Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve		Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Pantan . . .	0.62783			Undecan . .	0.741		
	0.62632				0.74025		
	0.62624				0.7457		
	0.6294				0.7433	0.7404	0.7404
Hexan . . .	interpol.		0.6265	Dodecan . . .	0.7511		
	0.6603				0.7684		
	0.6595			Tridecan . .	0.7500		0.7580
	0.6612				0.7571		
Heptan . . .	0.65945		0.6592	Tetradecan .	0.7543	0.7565	0.7565
	0.6592				0.7645		
	0.6583			Pentadecan	0.7709		
	0.65943				0.761		
Octan . . .	0.6591		0.6832	Heptadecan	0.7638		0.7620
	0.68480				0.7689		
	0.68378			Hexadecan .	0.7750		0.7685
	0.6839				0.7741		
Nonan . . .	0.6836		0.7037	interpol.	interpol.		
	0.68378				0.7751		
	0.68372			Octadecan .	0.77387		
	0.6835				0.7752		0.7738
Decan . . .	0.68368		0.7035	Heptadecan	0.7763		
	0.70729				0.7783	0.7781	0.7781
	0.7016			Nonadecan .	0.7823	extrapol.	
	0.7030				0.7823	extrapol.	0.7820
Undecan . . .	0.7027		0.7178	Octadecan .	0.7855		
	0.7024				0.7855	extrapol.	
	0.7040			Nonadecan .	0.7891		0.7850
	0.7031				0.7891	extrapol.	0.7880
Undecan . . .	0.7028		0.7298	Eikosan . .	0.7918		
	0.7039				0.7918	extrapol.	
	0.712	0.7037		Heneikosan	0.7941	extrapol.	
	0.7177				0.7941	extrapol.	0.7909
Decan . . .	0.71780		0.7178	Dokosan . .	0.7965		
	0.7176				0.7965	extrapol.	
	0.7189			Trikosan .	0.7982		
	0.7173				0.7982	extrapol.	0.7960
Undecan . . .	0.7304		0.7298	Pentakosan	—		
	0.7467				—		0.7980
	0.7473			Hexakosan .	—	0.8014	0.7998
	0.74014				—	extrapol.	0.8020
Undecan . . .	0.7298		0.7298	Heptakosan	0.8049		
	0.7304				0.8049	extrapol.	0.8030
	0.73014			Octakosan .	—		
	0.7301				—		0.8055
Undecan . . .	0.7411		0.7298	Nonakosan .	—		0.8075
	0.7581				—	0.8098	0.8098

Die Dichtekurve wird ebenso wie die Schnellpunktkurve mit steigender C-Zahl flacher. So beträgt der Unterschied in der Dichte zwischen Pentan und Hexan 0.0327.

zwischen Undecan und Dodecan noch 0.0176 und zwischen Pentakosan und Heptakosan nur mehr 0.0016. Die Tatsache, daß bei allen Paraffinen die Eigenschaften sich mit steigendem Mol.-Gewicht von einem Glied zum anderen immer weniger ändern, ist auch der Grund, warum Kohlenwasserstoffgemische dieser Reihe von hohem Mol.-Gewicht so schwer zu trennen sind.

Auffallend ist, daß bei den niedrig siedenden Paraffinen die Abweichungen zwischen den einzelnen Werten kleiner sind als bei den höher siedenden, obwohl man eigentlich das umgekehrte Verhalten erwarten sollte. Das beruht sicher darauf, daß die niedrig siedenden Paraffine bisher ein größeres Interesse gefunden haben und daher genauer bearbeitet wurden.

Wenn man die Dichtetafel der Paraffine betrachtet, so fallen die vielen verschiedenen Werte auf, die für jedes einzelne Paraffin, wenigstens bei den niederen Gliedern, gefunden und angegeben worden sind. So finden wir für Hexan, Heptan und Decan je acht, für das Octan sogar zehn Werte. Die einzelnen Werte unterscheiden sich allerdings meist nur in der dritten Stelle, manchmal auch erst in der vierten. Wahrscheinlich sind die Differenzen, besonders bei den älteren Literaturangaben, auf Schwierigkeiten bei der genauen Einhaltung der Temperatur, vielleicht auch auf ungenaue Temperaturmessung, zurückzuführen.

#### Brechungen.

Den Brechungskurven wurden die Messungen bei 20° und der Natrium-D-Linie zugrunde gelegt. Auch hier ist wieder die Tatsache bemerkenswert, daß die Kurve bei steigendem Mol.-Gewicht flacher wird. Die Differenz zwischen Pentan und Hexan beträgt 0.0171 und zwischen Nonakosan und Triakontan nur mehr 0.0025.

Tafel 3.  
Brechungen der *n*-Paraffine  $n_D^{20}$ .

	Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve		Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Pentan . . . .	1.35828 1.35769			Heptan . . . .	1.3879 1.38777		
Hexan . . . .	1.37536 1.37515 1.37499 1.3763		1.35790 1.3750		1.3883 1.38764 1.38775 1.39761		1.38775
Heptan . . .	1.38936 1.3872			Octan . . . .	1.3979 1.3975		

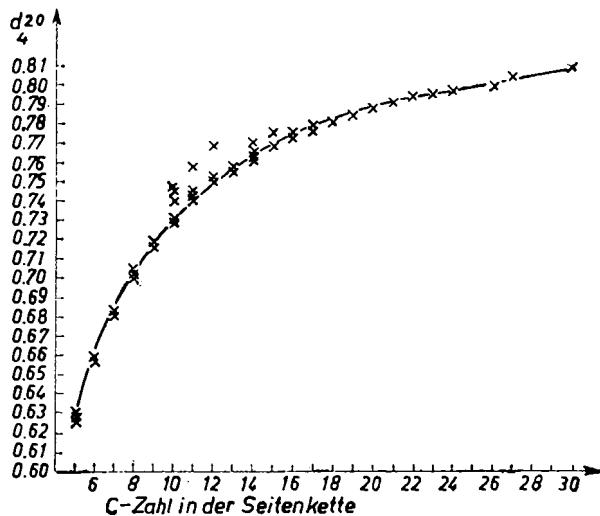
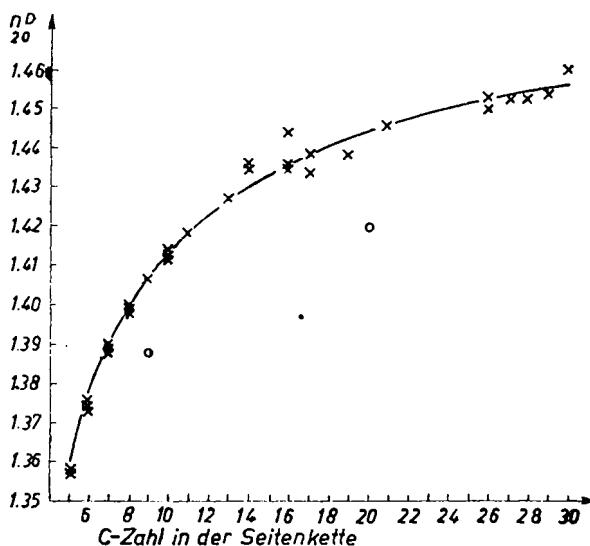


Abbildung. 2. Dichten der *n*-Paraffine.

Tafel 3 (Fortsetzung)  
Brechungen der *n*-Paraffine  $n_D^{20}$ .

	Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve		Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Octan . . . .	1.3986			Octadecan .	—		1.4397
	1.3977			Nonadecan .	1.4380		1.4420
	1.39987	1.3984	1.3984	extrapol.			
Nonan . . . .	1.40561			Eikosan . . .	—		1.4435
	1.4055			Heneikosan	—	1.4454	1.4454
Decan . . . .	1.4136			Dokosan . . .	—		1.4465
	1.41203			Trikosan . . .	—		1.4480
	1.4122			Tetrakosan .	—		1.4500
Undecan . . .	—	1.4180	1.4180	Pentakosan	—		1.4510
Dodecan . . .	—		1.4226	Hexakosan .	1.4500	1.4537	1.4520
Tridecan . . .	—	1.4266	1.4266	extrapol.	extrapol.	extrapol.	
Tetradecan . . .	1.4358			Heptakosan	1.4521		1.4529
	1.4352			extrapol.	extrapol.		
	extrapol.			Octakosan .	1.4525		1.4541
Pentadecan . . .	—			extrapol.	extrapol.		
Hexadecan . . .	1.4435			Nonakosan .	1.4540		1.4550
	1.4352			extrapol.	extrapol.		
	1.4345						
	1.4347						
Heptadecan . . .	1.4335	1.4377	1.4377	Triakontan .	—	1.4600	1.4560
	extrapol.					extrapol.	

Abbild. 3. Brechungen der *n*-Paraffine.B) *n*-Olefine.

Für die Aufstellung der Kurven der *n*-Olefine wurden nur Daten verwendet, bei denen ausdrücklich angegeben war, daß es sich um  $\Delta^1$ -Olefine handelte; denn für die

Aufstellung genauer Kurven wirklich homologer Reihen spielt die Stellung der Doppelbindung eine grundsätzliche Rolle.

Tafel 4.  
Schmelzpunkte der  $\Delta^1$ -Olefine.

	Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve		Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Penten . . . .	—	—	—	Pentadecen .	— 0.5°	— 4°	— 4°
Hexen . . . .	— 139°	—	—	Hexadecen .	— 2.8°	—	—
	— 138°	—	—		± 4°	—	± 4°
Hepten . . . .	—	—	—	Heptadecen .	± 4°	—	—
Octen . . . .	— 104°	—	—	Octadecen .	— 11.2°	— 11°	— 11°
Nonen . . . .	—	— 88°	— 88°		± 18°	—	—
Decen . . . .	— 87°	— 66.3°	— 66.3°	Nonadecen .	— 18°	—	— 17.5°
Undecen . . . .	—	— 49.5°	— 49.5°		— 18°	—	—
Dodecen . . . .	— 31.5°	— 33.6°	— 33.6°	Eikosen . . .	—	—	— 23°
Tridecen . . . .	— 13°	— 22.2°	— 22.0°	Heneikosen	—	—	— 29.5°
Tetradecen . . . .	— 12°	—	— 13°		—	— 35.5°	— 35.5°

Tafel 5.  
Dichten der  $\Delta^1$ -Olefine  $d_4^{20}$ .

	Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve		Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Penten . . . .	0.6414	—	—	Nonen . . . .	0.7315	—	—
	0.6420	—	—		0.7552	—	—
	0.6483	—	—		0.7302	0.7296	0.7296
Hexen . . . .	0.6766	—	—	Decen . . . .	0.7360	—	—
	0.6752	—	—		0.7421	0.7396	0.7410
	0.5760	—	—	Undecen . . . .	0.7630	—	—
	0.6726	—	—		0.7839	0.7506	0.7506
	0.6740	—	—	Dodecen . . . .	0.7605	—	—
Hepten . . . .	0.6977	—	—		0.7598	0.7582	0.7582
	0.6973	—	—	Tridecen . . . .	0.7707	—	—
	0.6993	—	—		0.7977	0.7658	0.7658
	0.6972	—	—	Tetradecen .	0.7737	—	—
	0.7003	—	—		0.7776	—	—
	0.6992	—	—	Pentadecen .	0.7809	0.7769	0.7769
	0.7004	—	—		0.7830	—	—
Octen . . . .	0.7158	—	—	Hexadecen .	0.7821	—	— 0.7815
	0.7181	—	—		Heptadecen .	0.7892	0.7854
	0.715	—	—	Octadecen .	—	—	0.7890
	0.7155	—	—	Nonadecen .	0.7920	—	0.7923
	0.7187	—	—	Eikosen . . . .	—	—	0.7960
	0.7165	—	—	Heneikosen	—	0.7958	0.7985

Tafel 6.  
Brechungen der  $\Delta^1$ -Olefine  $n_D^{\infty}$ .

	Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve		Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Penten . . . .	1.3736 1.3711		1.3711	Octen . . . .	1.4132 1.4128		
Hexen . . . .	1.3821 1.3870 1.3891 1.3868 1.3877 1.3862			Nonen . . . .	1.4132 1.4163 1.4286	1.4169	1.4098 1.4169
Hepten . . . .	1.3976 1.3996 1.4000 1.4029 1.3999 1.3999 1.4032 1.4027 1.3990		1.3880	Decen . . . .	1.4301	1.4220	1.4220
Octen . . . .	1.4082 1.4087		1.400	Undecen . . . .	1.4284	1.4270	1.4270
				Dodecen . . .	1.4376 1.4319	1.4308	1.4308
				Tridecen . . .	1.4488	1.4340	1.4340
				Tetradecen . .			1.4365
				Pentadecen . .		1.4394	1.4394
				Hexadecen . .	1.4411 1.4414		1.4420
				Heptadecen . .		1.4438	1.4438
				Octadecen . .			1.4462
				Nonadecen . .			1.4473
				Eikosen . . . .			1.4490
				Heneikosen . .		1.4510	1.4510

#### Schmelzpunkte.

Die Schmelzpunkte der  $n$ -Olefine zeigen im Vergleich mit den Paraffinen, daß gerade und ungerade Glieder der Reihe auf derselben Kurve liegen. Die Olefine schmelzen niedriger als die entsprechenden Paraffine.

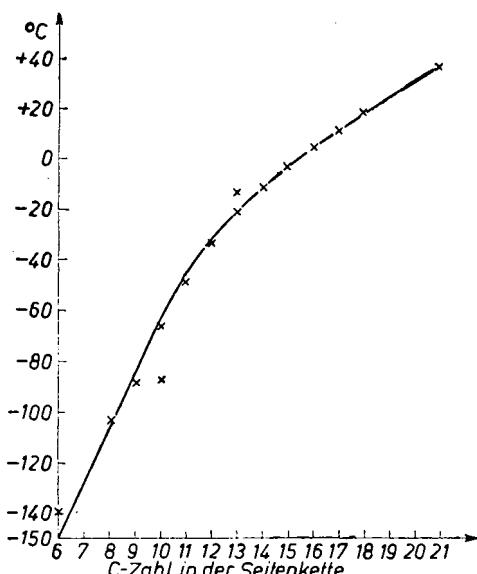
Mit steigendem Mol.-Gewicht wird der Unterschied zwischen den einzelnen Schmelzpunkten kleiner, z. B. Hexen  $-139^{\circ}$  und Hexan  $-93^{\circ}$  gegen Eikosen  $29^{\circ}$  und Eikosan  $40^{\circ}$ . Dieser Umstand erschwert ebenfalls die Trennung natürlicher Gemische von Kohlenwasserstoffen.

#### Dichten.

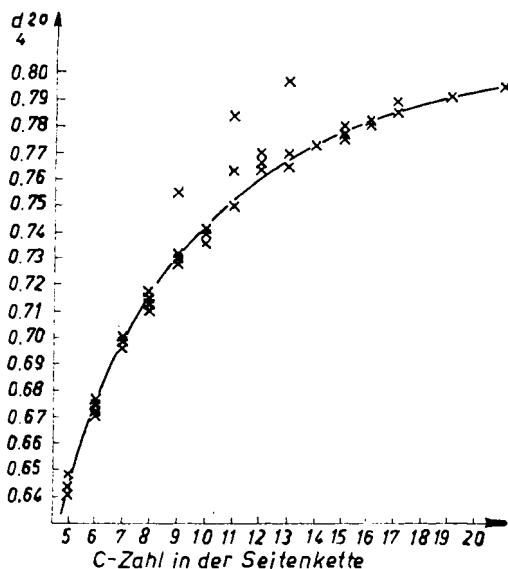
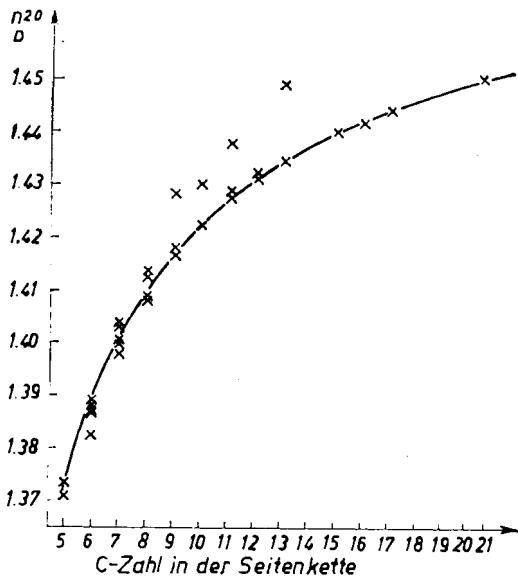
Die Dichtekurven der Olefine liegen im ganzen höher als die der Paraffine. Sie zeigen dieselbe Gestaltung, d. h. sie werden mit steigendem Mol.-Gewicht flacher. Der Abstand der Kurven der Olefine und Paraffine voneinander ist ziemlich konstan; jene nähern sich einander nur unmerklich.

#### Brechungen.

Für die Brechungskurven der  $n$ -Olefine gilt das gleiche wie für die Dichten. Auch sie liegen oberhalb der



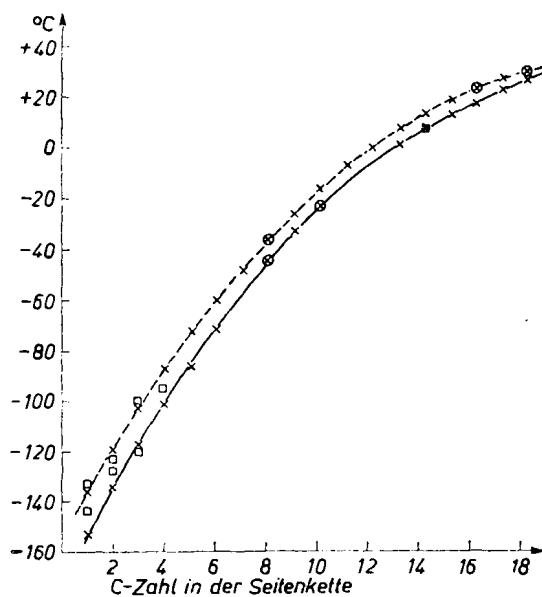
Abbild. 4. Schmelzpunkte der  $n$ -Olefine.

Abbild. 5. Dichten der  $\Delta^1$ -Olefine.Abbild. 6. Brechungen der  $\Delta^1$ -Olefine.

der Paraffine, die Kurven nähern sich etwas mit steigendem Mol.-Gewicht. Aus der Tatsache, daß alle bisher besprochenen Kurven konvergieren, läßt sich von neuem die Schwierigkeit einer Trennung hochmolekularer Gemische erkennen.

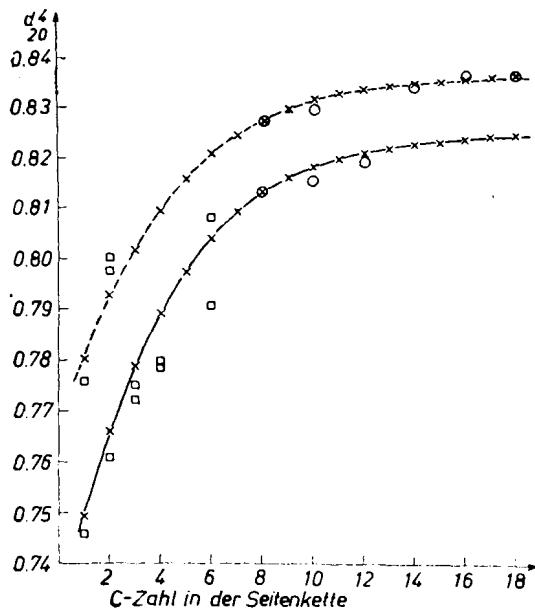
### C) $n$ -Alkyl-cyclopentane und $n$ -Alkyl-cyclopentene.

Bei den Eigenschaften der  $n$ -Alkyl-cyclopentane und der  $n$ -Alkyl-cyclopentene sollen die entsprechenden Kurven gemeinsam besprochen werden.



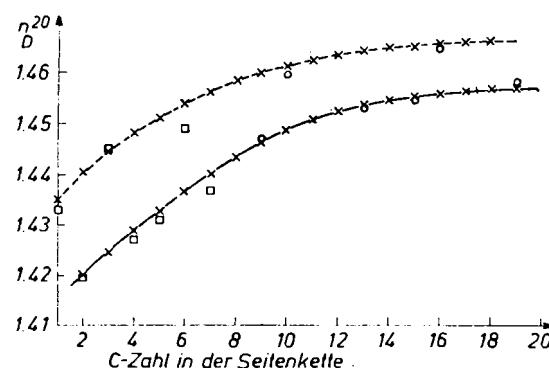
Abbild. 7.

Schmelzpunkte der Monoalkyl-cyclopentene - - - - -  
 Schmelzpunkte der Monoalkyl-cyclopentane - - - - -



Abbild. 8.

Dichten der Monoalkyl-cyclopentene - - - - -  
 Dichten der Monoalkyl-cyclopentane - - - - -



Abbild. 9.

Brechungen der Monoalkyl-cyclopentene -----  
 Brechungen der Monoalkyl-cyclopentane -----

Tafel 7.

## Schmelzpunkte der Monoalkyl-cyclopentane.

...-cyclopentan	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclopentan	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Methyl- . . .	- 143°		- 154°	Decyl- . . .		- 23.5°	- 23.5°
Äthyl- . . .	- 137.9°		- 137°	Undecyl- . . .		- 13.5°	- 13.5°
Propyl- . . .	- 120.3°		- 118.5°	Dodecyl- . . .	- 7.5°	- 7.5°	- 7.5°
Butyl- . . .	- 108.2°		- 101°	Tridecyl- . . .	+ 1.5°	+ 1.5°	+ 1.5°
Amyl- . . .			- 86°	Tetradecyl- . . .	+ 8°	+ 8°	+ 8°
Hexyl- . . .			- 71°	Pentadecyl- . . .	+ 13°	+ 13°	+ 13°
Heptyl- . . .			- 58°	Hexadecyl- . . .	+ 19.5°	+ 19.5°	+ 19.5°
Octyl- . . .		- 44.5°	- 44.5°	Heptadecyl- . . .	+ 23°	+ 23°	+ 23°
Nonyl- . . .			- 33°	Octadecyl- . . .	+ 28°	+ 28°	+ 28°

Tafel 8.

Dichten der Monoalkyl-cyclopentane d<sub>4</sub><sup>20</sup>.

...-cyclopentan	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclopentan	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Methyl- . . .	0.7489		0.7489	Octyl- . . .		0.8120	0.8120
	0.7459			Nonyl- . . .			0.8155
Äthyl- . . .	0.7632			Decyl- . . .		0.8150	0.8175
	0.7610			Undecyl- . . .			0.8195
	0.7654		0.7645	Dodecyl- . . .		0.8180	0.8200
Propyl- . . .	0.7750			Tridecyl- . . .			0.8210
	0.7718		0.7775	Tetradecyl- . . .		0.8220	0.8220
Butyl- . . .	0.7848		0.7880	Pentadecyl- . . .			0.8225
	0.7832		0.7970	Hexadecyl- . . .		0.8232	0.8232
Amyl- . . .			0.8030	Heptadecyl- . . .			0.8235
Hexyl- . . .	0.7903		0.8095	Octadecyl- . . .	0.8340	0.8240	0.8240
Heptyl- . . .							

Tafel 9.  
Brechungen der Monoalkyl-cyclopentane  $n_D^{20}$ .

...-cyclo- pentan	Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclo- pentan	Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Methyl- ...	1.4101		1.4101	Octyl- .....		1.4470	1.4465
Äthyl- ...	1.4196			Nonyl- .....			1.4480
	1.4202		1.4202	Decyl- .....		1.4506	1.4506
Propyl- ...	1.4269			Undecyl- ..			1.4535
	1.4266		1.4266	Dodecyl- ..		1.4535	1.4540
Butyl- ...	1.4314			Tridecyl- ..		1.4545	1.4545
	1.4317		1.4313	Tetradecyl- ..		1.4545	1.4552
Amyl- ...			1.4365	Pentadecyl- ..			1.4558
Hexyl- ...	1.4370		1.4405	Hexadecyl- ..		1.4565	1.4562
Heptyl- ...			1.4435	Heptadecyl- ..			1.4565
				Octadecyl- ..	1.4583	1.4570	1.4570

Tafel 10.  
Schmelzpunkte der Monoalkyl-cyclopentene.

...-cyclo- penten-(1)	Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclo- penten-(1)	Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
1-Methyl- ...	—127.2°		—137°	1-Nonyl- .....			— 26.5°
1-Äthyl- ...	—127.5°			1-Decyl- .....		—16.5°	— 16.5°
	—123.3°		—120°	1-Undecyl- ..			— 7.5°
1-Propyl- ...	—100.3°		—103°	1-Dodecyl- ..		— 2.5°	0°
1-Butyl- ...	— 95.7°		— 89°	1-Tridecyl- ..		+	7.5°
	— 95.7°			1-Tetradecyl- ..		+11.5°	+ 12°
1-Amyl- ...			— 73.5°	1-Pentadecyl- ..			+ 20°
1-Hexyl- ...			— 61°	1-Hexadecyl- ..		+24.5°	+ 24.5°
1-Heptyl- ...			— 48.5°	1-Heptadecyl- ..			+ 29.0°
1-Octyl- ...		—36.5°	— 36.5°	1-Octadecyl- ..	± 19°	+30.5°	+ 31°

Tafel 11.  
Dichten der Monoalkyl-cyclopentene  $d_4^{20}$ .

...-cyclo- penten-(1)	Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclo- penten-(1)	Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
1-Methyl- ...	0.7758			1-Nonyl- .....			0.8290
	0.7790		0.7800	1-Decyl- .....		0.8290	0.8310
1-Äthyl- ...	0.7975			1-Undecyl- ..			0.8320
	0.8000		0.7925	1-Dodecyl- ..		0.8292	0.8325
1-Propyl- ...	0.8015		0.8025	1-Tridecyl- ..			0.8330
1-Butyl- ...			0.8098	1-Tetradecyl- ..		0.8335	0.8335
1-Amyl- ...			0.8165	1-Pentadecyl- ..			0.8340
1-Hexyl- ...	0.8079		0.8200	1-Hexadecyl- ..		0.8360	0.8350
1-Heptyl- ...			0.8235	1-Heptadecyl- ..			0.8355
1-Octyl- ...		0.8269	0.8269	1-Octadecyl- ..	0.8462	0.8365	0.8362

## Schmelzpunkte

Bei den Schmelzpunkten ist auffallend, daß die gesättigten Verbindungen niedriger schmelzen als die ungesättigten, obwohl im allgemeinen der Schmelzpunkt durch Wasserstoffanlagerung erhöht wird. Auch hier vermindert sich der Abstand der beiden Kurven mit steigendem Mol.-Gewicht. Bei Äthyl-cyclopenten bzw. -pentan ist die Differenz 17°, bei Decyl 7° und bei Octadecyl nur noch 3°. Es ist zu erwarten, daß die Kurven bei Körpern mit größerem Mol.-Gewicht keine Unterschiede mehr zeigen.

Auffallend ist, daß das erste Glied der Reihe, die Methylverbindung, bei beiden Reihen stark aus der Kurve herausfällt und einen wesentlich höheren Schmelzpunkt zeigt als man nach der Kurve erwarten könnte. Es scheint sich hier um die schon mehrfach beobachtete Tatsache zu handeln, daß die ersten Glieder einer Reihe abweichende Eigenschaften zeigen.

## Dichten und Brechungen.

Die Dichtekurven der beiden Reihen zeigen wieder ein ganz bekanntes Verhalten. Sie nähern sich mit steigendem Mol.-Gewicht. Hier haben wir ein den Paraffinen analoges Verhalten, daß nämlich die hydrierte Verbindung die geringere Dichte zeigt. Für die Brechung gilt das gleiche. Die Pentene haben die höheren Refraktionswerte.

D) *n*-Alkyl-benzole.

## Schmelzpunkte.

Für die Schmelzpunkte der Alkyl-benzole haben wir keine Kurve aufgestellt, da nur sehr wenige Angaben vorliegen. Wir selbst haben bei unseren synthetischen Produkten die Schmelzpunkte zwar bestimmt, aber zwischen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt große Unterschiede bis zu 10° gefunden. Es scheint, daß bei diesen Produkten ein sehr hoher Reinheitsgrad, wie ihn ein einheitlicher Schmelzpunkt verlangt, schwer erreicht werden kann, und daß sich hier immer noch Spuren von Isomeren finden, die auch durch die verfeinerten Reinigungsmethoden nicht entfernt werden können.

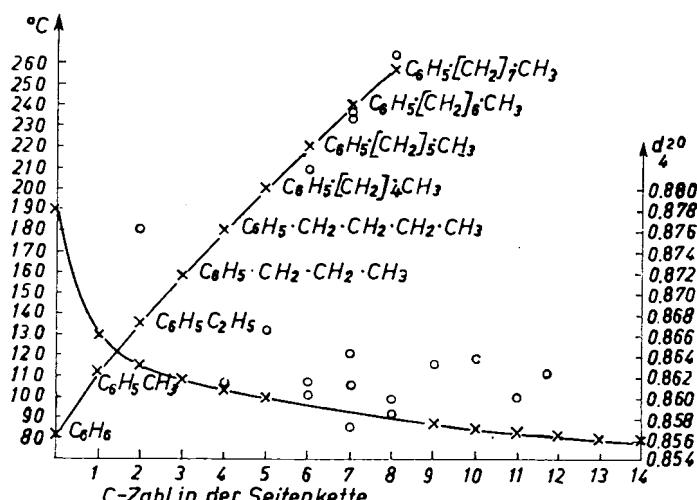
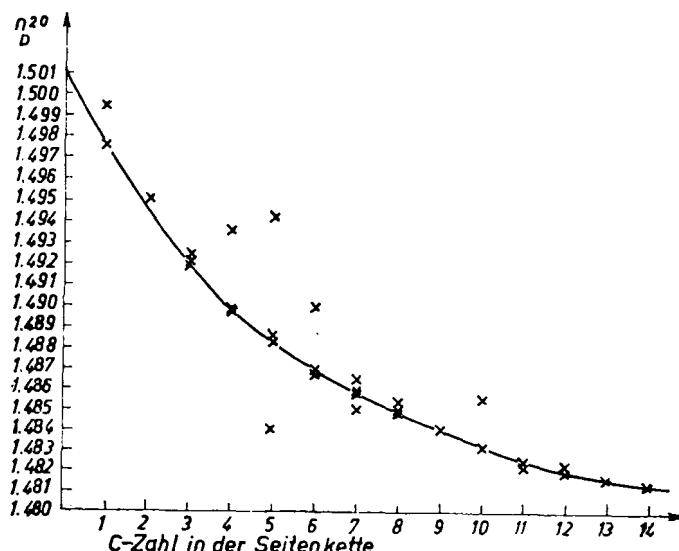


Abbildung. 10. Siedepunkte und Dichten der Monoalkyl-benzole.



Abbild. 11. Brechungen der Monoalkyl-benzole.

Tafel 12.

Brechungen der Monoalkyl-cyclopentene  $n_D^{20}$ .

...-cyclopenten-(1)	Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclopenten-(1)	Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
1-Methyl-	1.4330		1.4350	1-Decyl-		1.4595	1.4605
1-Äthyl-	1.4426		1.4405	1-Undecyl-			1.4625
1-Propyl-	1.4450		1.4450	1-Dodecyl-		1.4631	1.4638
1-Butyl-			1.4480	1-Tridecyl-			1.4640
1-Amyl-			1.4525	1-Tetradecyl-		1.4630	1.4645
1-Hexyl-	1.4490		1.4545	1-Pentadecyl-			1.4650
1-Heptyl-			1.4560	1-Hexadecyl-		1.4645	1.4655
1-Octyl-		1.4575	1.4575	1-Heptadecyl-			1.4660
1-Nonyl-			1.4585	1-Octadecyl-		1.4665	1.4665

Tafel 13.

Dichten der Monoalkyl-benzole  $d_4^{20}$ .

	Eigene Werte	Ältere Literatur	Neuere Literatur	Wahrscheinl. Werte aus der Kurve
Benzol . . . . .	0.878			
Toluol . . . . .	0.8659			
Äthyl-benzol . . . . .	0.8681	0.8669	0.8759	0.8632
Propyl-benzol . . . . .	0.8617	0.8617	0.86228	0.8620
Butyl-benzol . . . . .	0.8613	0.8612	0.8612	0.8608
Amyl-benzol . . . . .	0.8600	0.8662	0.8662	0.8600
		0.8602		

Tafel 13 (Fortsetzung).  
Dichten der Monoalkyl-benzole  $d_4^{\circ}$ .

	Eigene Werte	Ältere Literatur	Neuere Literatur	Wahrscheinl. Werte der Kurve
Hexyl-benzol . . . . .	0.8592	0.8613 0.8601	0.8613	0.85935
Heptyl-benzol . . . . .	0.8590	0.8570 0.8610 0.8640	—	— 0.8587
Octyl-benzol . . . . .	0.8582	0.8598 0.8583	—	0.8582
Nonyl-benzol . . . . .	—	0.8630	—	0.8575
Decyl-benzol . . . . .	—	0.8637	—	0.8570
Undecyl-benzol . . . . .	—	0.8599	—	0.85665
Dodecyl-benzol . . . . .	0.8564	—	—	0.8564
Tridecyl-benzol . . . . .	—	—	—	0.8561
Tetradecyl-benzol . . . . .	0.8559	—	—	0.8559
Pentadecyl-benzol . . . . .	—	—	—	0.8557
Hexadecyl-benzol . . . . .	0.8558	0.8644 0.8614	—	0.8556 0.8554
Heptadecyl-benzol . . . . .	—	—	—	—
Octadecyl-benzol . . . . .	—	0.8568 0.8563	—	0.85515
Nonadecyl-benzol . . . . .	—	—	—	0.8550
Eikosyl-benzol . . . . .	—	—	—	0.8549
Heneikosyl-benzol . . . . .	—	—	—	0.8548
Dokosyl-benzol . . . . .	—	0.8548	—	0.8547

Tafel 14.  
Brechungen der Monoalkyl-benzole  $n_D^{\circ}$ .

...-benzol	Eigene Werte	Literatur werte	Werte aus der Kurve	...-benzol	Eigene Werte	Literatur werte	Werte aus der Kurve
Benzol . . . . .	—	1.50137	—	Dodecyl- . .	1.4822	—	1.4820
Toluol . . . . .	—	1.49552	1.4977	Tridecyl- . .	—	—	1.4816
Äthyl- . . . . .	1.4951	1.4960	1.4947	Tetradecyl- . .	1.4813	1.4814	1.4814
Propyl- . . . . .	1.4922	1.4925	1.4920	Pentadecyl- . .	—	—	1.4812
Butyl- . . . . .	1.4899	1.4936	1.4898	Hexadecyl- . .	1.4814	1.4833	—
Amyl- . . . . .	1.4887	1.4943	—	—	—	1.4807	1.48105
		1.4840	1.4883	Heptadecyl- . .	—	—	1.4809
Hexyl- . . . . .	1.4868	1.490	1.4870	Octadecyl- . .	—	1.4832	—
Heptyl- . . . . .	1.4860	1.4865	—	—	—	1.4828	1.4808
		1.4850	1.48585	—	—	—	—
Octyl- . . . . .	1.4851	1.4854	1.4849	Nonadecyl- . .	—	—	1.4807
Nonyl- . . . . .	—	—	1.48405	Eikosyl . . .	—	—	1.4806
Decyl- . . . . .	—	1.4856	1.4833	Heneikosyl . .	—	—	1.48055
Undecyl- . . . . .	—	1.4823	1.4855	Dokosyl- . .	—	1.4826	1.4805

Dichten und Brechungen.

Bei den Monoalkyl-benzolen haben wir eine sehr auffallende Erscheinung. Die Dichte- und Brechungskurven fallen mit steigendem Mol.-Gewicht, und zwar wird auch

hier der Unterschied zwischen zwei aufeinander folgenden Werten immer kleiner; von 0.0012 zwischen Äthyl und Propyl auf 0.0001 bei Octadecyl. Schon beim Dodecylbenzol liegt der Unterschied zwischen zwei benachbarten Gliedern der Reihe innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethoden.

Dieses unter den bisherigen Beobachtungen abweichende Verhalten kann nur auf den Einfluß des Benzolkerns auf die Kette zurückzuführen sein.

Bei steigender Kettenlänge ist zu erwarten, daß das Verhalten der Alkyl-benzole sich dem der Paraffine nähert. Wann der Einfluß des Ringes so stark zurückgedrängt wird, daß der Gesamtcharakter der Verbindung paraffinisch wird, ist durch unsere Untersuchungen bisher noch nicht festgestellt worden. Wir können lediglich sagen, daß bei einer Seitenkettenlänge von 22 C-Atomen der Paraffin-Charakter noch nicht auftritt. Wenn dieser in dieser homologen Reihe einmal durchbricht, müßte man erwarten, daß die Kurven einen Umkehrpunkt durchlaufen und die Dichten und Brechungen wieder steigen.

Bei der Brechungskurve ist festzustellen, daß vom Octadecyl-benzol ab die Kurve waagerecht verläuft. Es ändert sich z. B. die Brechung vom Octadecyl-benzol zum Dokosyl-benzol nur um 0.0002, ein praktisch nicht meßbarer Unterschied.

#### E) *n*-Alkyl-cyclohexane.

##### Schmelzpunkte.

Die Schmelzpunktkurve zeigt den bekannten Verlauf. Die Schmelzpunkte gerader und ungerader Körper liegen auf ein und derselben Kurve.

##### Dichten und Brechungen.

Im Gegensatz zu der Reihe der Benzolhomologen zeigen die Alkyl-cyclohexane ein ganz paraffinähnliches Verhalten. Dichte und Brechung steigen mit steigendem Mol.-Gewicht; der Abstand von einem Glied zum anderen wird kleiner, die Kurven werden also flacher.

Die Dichtekurve der Cyclohexane verläuft schon vom Hexadecyl-cyclohexan ab annähernd waagerecht. Die Verlängerung der Kohlenstoffatome um je eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe hat von hier ab praktisch keinen Einfluß mehr auf die Dichte.

#### F) Isoparaffine.

Die genauen Unterlagen für diese Verbindungen wären besonders für die Kraftstoff- und Schmierölchemie interessant. Um so bedauerlicher ist es, daß die Zahl der in der Literatur angegebenen Werte außerordentlich gering ist<sup>7)</sup>.

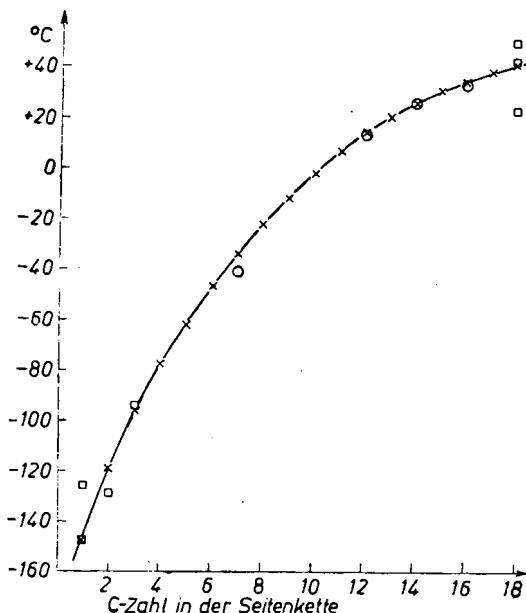
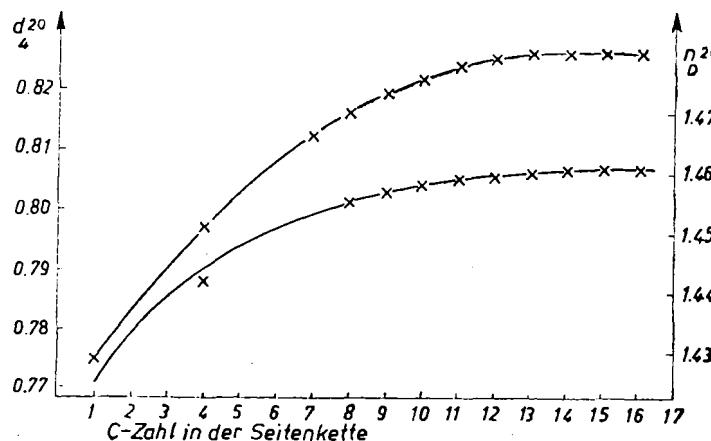


Abbildung 12. Schmelzpunkte der Alkyl-cyclohexane.

<sup>7)</sup> Unsere experimentellen Arbeiten zur Erhärting des Gesetzes der homologen Reihen beschränken sich bisher auf die *n*-Paraffine. Der Versuch, aus Literaturwerten auf dem Gebiet der Isoparaffine homologe Kurven zu entwickeln, führte nicht zum Ziel. Erst nach dem Vorliegen der experimentellen Unterlagen kann die kritische Einstellung zu den gesamten Literaturwerten durchgeführt werden. Derartige Arbeiten sind im Gange.

Die vorhandenen Unterlagen geben, wie aus den beigelegten Kurven und Tafeln hervorgeht, sehr wenig Aufschluß. In den meisten Fällen genügen die vorliegenden Werte nicht, um einen einwandfreien Verlauf der verschiedenen Kurven festzulegen.

Abbildung 13. Brechungen und Dichten von *n*-Alkyl-cyclohexanen.Tafel 15.  
Schmelzpunkte der *n*-Alkyl-cyclohexane.

...-cyclohexan	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclohexan	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	
Methyl- ...	—147.5°		—147.5°	Undecyl- ...			+	6°
	—126.4°			Dodecyl- ...		+	13°	
Äthyl- ...	—128.9°		—119°	Tridecyl- ...			+	20°
Propyl- ...	— 94.5°		— 96°	Tetradecyl- ...		+	25°	
Butyl- ...	— 78.6°		— 78°	Pentadecyl- ...			+	29.5°
Amyl- ...			— 62°	Hexadecyl- ...		+	33°	
Hexyl- ...			— 47°	Heptadecyl- ...			+	37°
Heptyl- ...		— 41°	— 34°	Octadecyl- ...	— 23.5°			
Octyl- ...			— 22.5°		— 41.3°			
Nonyl- ...			— 12°		— 41.2 bis		+	40.0°
Decyl- ...			— 3.5°	Dokosyl- ...	— 49.50°			

Tafel 16.  
Dichten der *n*-Alkyl-cyclohexane  $D_4^{20}$ .

...-cyclohexan	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclohexan	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Methyl- ...	0.7748			Octyl- ...	0.8150		0.8159
	0.7725			Nonyl- ...			0.8191
	0.7693			Decyl- ...			0.8217
	0.76944		0.7746	Undecyl- ...			0.8236
Äthyl- ...	0.7840		0.7840	Dodecyl- ...		0.8250	0.8250
Propyl- ...	0.7898		0.7925	Tridecyl- ...			0.8656
Butyl- ...	0.797	0.8001	0.7980	Tetradecyl- ...		0.8258	0.8260
Amyl- ...	0.802		0.8045	Pentadecyl- ...			0.8261
Hexyl- ...	0.806			Hexadecyl- ...		0.8260	0.8260
	0.8239			Heptadecyl- ...	—	—	—
Heptyl- ...		0.8124	0.8135	Octadecyl- ...	0.8335	—	—

Tafel 17.  
Brechungen der *n*-Alkyl-cyclohexane  $n_D^2$ .

...-cyclohexan	Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclohexan	Literatur-werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Methyl- . . . . .	1.4230		1.4230	Octyl- . . . . .	1.4507		1.4552
Äthyl- . . . . .	1.4332			Nonyl- . . . . .			1.4568
	1.4329		1.4315	Decyl- . . . . .			1.4580
Propyl- . . . . .	1.4370		1.4378	Undecyl- . . . . .			1.4588
Butyl- . . . . .	1.440			Dodecyl- . . . . .		1.4580	1.4596
	1.4408	1.4420	1.4420	Tridecyl- . . . . .			1.4599
Amyl- . . . . .	1.444			Tetradecyl- . . . . .		1.4581	1.4605
	1.4428		1.4464	Pentadecyl- . . . . .			1.4610
Hexyl- . . . . .	1.446			Hexadecyl- . . . . .		1.4611	1.4620
	1.4522		1.4500	Heptadecyl- . . . . .	—	—	—
Heptyl- . . . . .		1.4520	1.4525	Octadecyl- . . . . .	1.4601	—	—

Tafel 18.  
Schmelzpunkte der Isoparaffine.

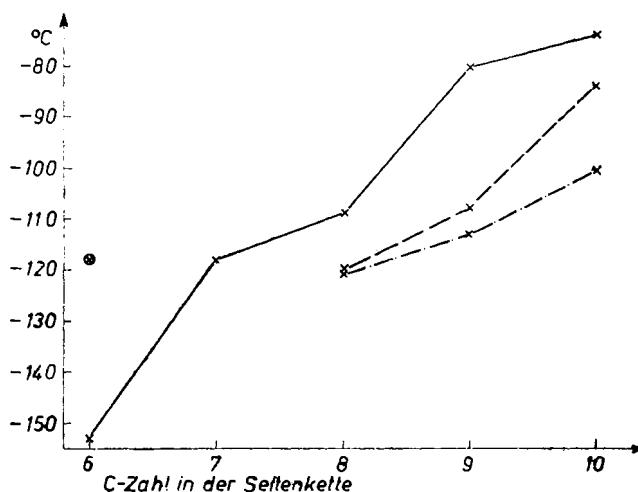
2-Methyl-propan . . . . .	—159°	2.2.4-Trimethyl-pentan . . . . .	—107°
2-Methyl-butan . . . . .	—160°	2.2.4-Trimethyl-hexan . . . . .	—128°
2-Methyl-pentan . . . . .	—153°	3-Methyl-pentan . . . . .	—118°
2-Methyl-hexan . . . . .	—123°	3-Methyl-hexan . . . . .	—
2-Methyl-heptan . . . . .	—109°	3-Methyl-heptan . . . . .	—120°
2-Methyl-octan . . . . .	—80°	3-Methyl-octan . . . . .	—108°
2-Methyl-nonan . . . . .	—74°	3-Methyl-nonan . . . . .	—84°
4-Methyl-heptan . . . . .	—121°	2.2-Dimethyl-propan . . . . .	— 16°
4-Methyl-octan . . . . .	—113°	2.2-Dimethyl-butan . . . . .	— 98°
4-Methyl-nonan . . . . .	—101°	2.2-Dimethyl-pentan . . . . .	—124°
2.3-Dimethyl-butan . . . . .	—128°	2.2.3-Trimethyl-butan . . . . .	— 25°
2.4-Dimethyl-pentan . . . . .	—118°	2.2.3-Trimethyl-pentan . . . . .	—112°
2.5-Dimethyl-hexan . . . . .	— 90°	2.2.5-Trimethyl-hexan . . . . .	—106°
3.3-Dimethyl-pentan . . . . .	—140°		

#### Schmelzpunkte.

Für eine genaue Kurvencharakteristik liegen zu wenig Werte vor. Lediglich im Bereich der Methylparaffine könnte man versuchen, auf Grund der vorhandenen Unterlagen Kurven festzustellen. Es ist möglich, daß wir, wie bei den *n*-Paraffinen für die geradzahligen und ungeradzahligen Methylparaffine, je eine Schmelzpunktkurve annehmen müssen.

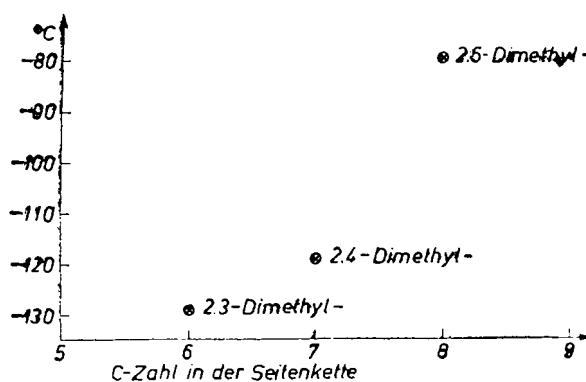
#### Dichten und Brechungen.

Wenn man die in der Literatur gefundenen Refraktionswerte der Isoparaffine graphisch aufträgt, so ergeben sich wohl Kurvenäste, die den bekannten Verlauf zeigen. Vergleicht man aber die Kurvenäste untereinander, so stellt man fest, daß die ermittelten Werte z. Tl. nicht richtig sein können. Z. B. läßt die Brechungskurve der 2.5-Dimethyl-Reihe, verglichen mit der 2.3-Dimethyl-Reihe, ohne weiteres erkennen, daß diese Werte einer Korrektur bedürfen.

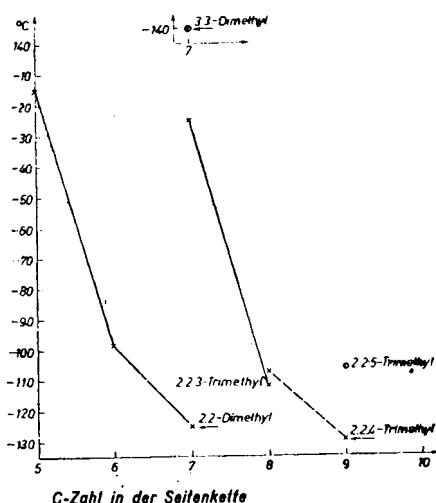


Abbild. 14. Schmelzpunkte der Iso-paraffine.

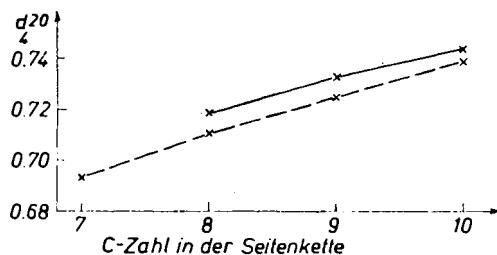
2-Methyl,  
3-Methyl,  
4-Methyl-Reihe.



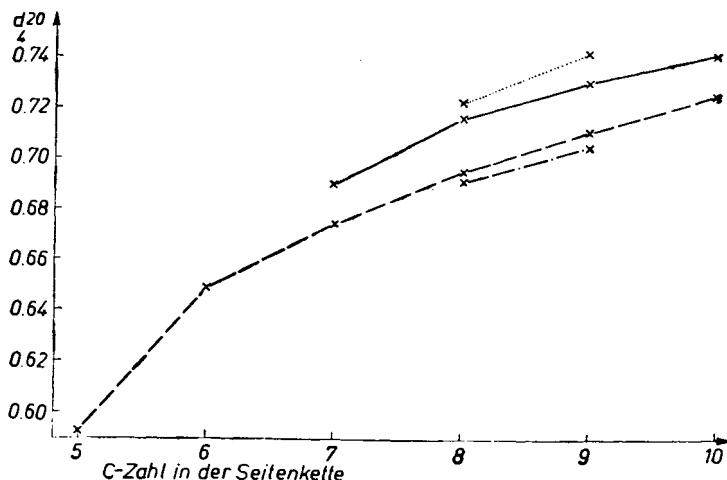
Abbild. 15. Schmelzpunkte von Isoparaffinen der Dimethyl-Reihe.



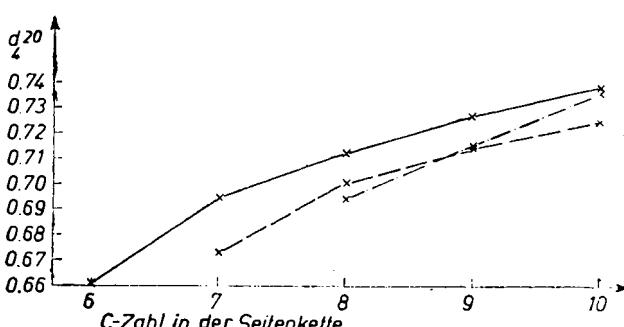
Abbild. 16. Schmelzpunkte der Iso-paraffine.



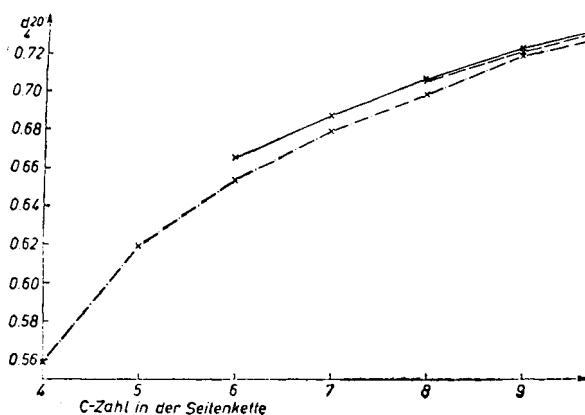
Abbild. 17. Dichten der Isoparaffine.  
 ——— 3.4-, - - - 3.3-Dimethyl-Reihe.



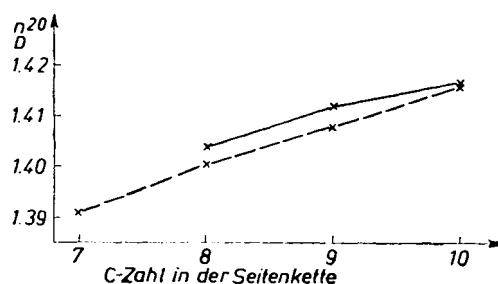
Abbild. 18. Dichten der Isoparaffine.  
 ..... 2.2.3.3-Tetramethyl-, —— 2.2.3-Trimethyl-, - - - - 2.2.4-Trimethyl-,  
 - - - - 2.2-Dimethyl-Reihe.



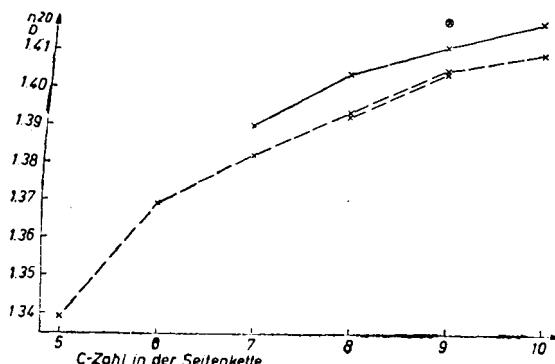
Abbild. 19. Dichten der Isoparaffine.  
 —— 2.3-Dimethyl-, - - - - 2.5-Dimethyl-, - - - - 2.4-Dimethyl-Reihe.



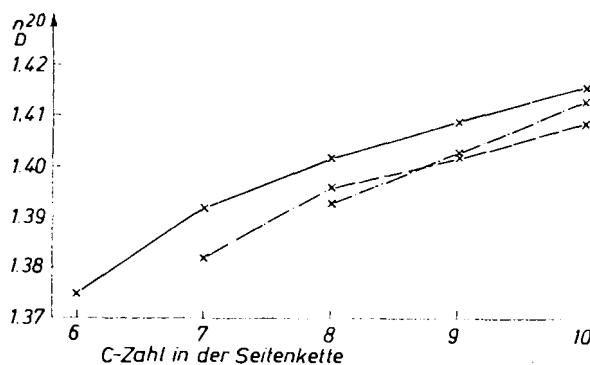
Abbild. 20. Dichten der Isoparaffine.  
 — 3-Methyl-, - - - 4-Methyl-, - · - - 2-Methyl-Reihe.



Abbild. 21. Brechungen der Isoparaffine.  
 - - - 3.4.-, - - - 3.3-Dimethyl-Reihe.

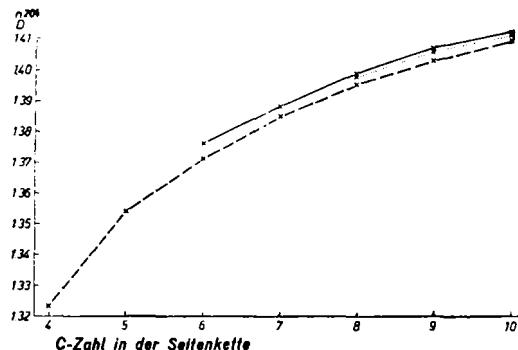


Abbild. 22. Brechungen der Isoparaffine.  
 — 2.2.3-Trimethyl-, - - - 2.2-Dimethyl-, - · - - 2.2.4-Trimethyl-,  
 \* 2.2.3.3-Tetramethyl-Reihe.



Abbild. 23. Brechungen der Isoparaffine.

2,3-Dimethyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,5-Dimethyl-Reihe.



Abbild. 24. Brechungen der Isoparaffine.

3-, 4-, 2-Methyl-Reihe.

Tafel 19.

Dichten der Isoparaffine  $d_4^{20}$ .

2-Methyl-propan	0.5593	2,2-Dimethyl-propan	0.593
2-Methyl-butan	0.6197	2,2-Dimethyl-butan	0.649
2-Methyl-pentan	0.6532	2,2-Dimethyl-pentan	0.6739
2-Methyl-hexan	0.6787	2,2-Dimethyl-hexan	0.6974
2-Methyl-heptan	0.6976	2,2-Dimethyl-heptan	0.7105
2-Methyl-octan	0.7134	2,2-Dimethyl-octan	0.7245
2-Methyl-nonan	0.728	2,2,4-Trimethyl-pentan	0.6919
4-Methyl-heptan	0.7042	2,2,4-Trimethyl-hexan	0.7048
4-Methyl-octan	0.7199	3,3-Dimethyl-pentan	0.693
4-Methyl-nonan	0.7323	3,3-Dimethyl-hexan	0.7107
2,4-Dimethyl-pentan	0.673	3,3-Dimethyl-heptan	0.7254
2,4-Dimethyl-hexan	0.7002	3-Methyl-pentan	0.6642
2,4-Dimethyl-heptan	0.714	3-Methyl-hexan	0.6865
2,4-Dimethyl-octan	0.7246	3-Methyl-heptan	0.7057

Tafel 19 (Fortsetzung)  
Dichten der Isoparaffine  $d_4^{\circ}$ .

3-Methyl-octan . . . . .	0.721	2.2.3-Trimethyl-butan . . . . .	0.690
3-Methyl-nonan . . . . .	0.7334	2.2.3-Trimethyl-pentan . . . . .	0.7162
2.3-Dimethyl-butan . . . . .	0.6616	2.2.3-Trimethyl-hexan . . . . .	(0.730)
2.3-Dimethyl-pentan . . . . .	0.695	2.2.3-Trimethyl-heptan . . . . .	(0.741)
2.3-Dimethyl-hexan . . . . .	0.7125		
2.3-Dimethyl-heptan . . . . .	0.727	2.2.3.3-Tetramethyl-butan . . . . .	0.72
2.3-Dimethyl-octan . . . . .	0.7384	2.2.3.3-Tetramethyl-pentan . . . . .	0.74
2.5-Dimethyl-hexan . . . . .	0.694	3.4-Dimethyl-hexan . . . . .	0.7194
2.5-Dimethyl-heptan . . . . .	0.7147	3.4-Dimethyl-heptan . . . . .	0.733
2.5-Dimethyl-octan . . . . .	0.7349	3.4-Dimethyl-octan . . . . .	0.744

Tafel 20.  
Brechungen der Isoparaffine  $n_D^{\circ}$ .

2-Methyl-propan . . . . .	1.3233	2.2.3-Trimethyl-butan . . . . .	1.3895
2-Methyl-butan . . . . .	1.3539	2.2.3-Trimethyl-pentan . . . . .	1.4029
2-Methyl-pentan . . . . .	1.3716	2.2.3-Trimethyl-hexan . . . . .	1.410
2-Methyl-hexan . . . . .	1.3850	2.2.3-Trimethyl-heptan . . . . .	1.416
2-Methyl-heptan . . . . .	1.3954	2.2.3.3-Tetramethyl-butan . . . . .	—
2-Methyl-octan . . . . .	1.4030	2.2.3.3-Tetramethyl-pentan . . . . .	1.417
2-Methyl-nonan . . . . .	1.4099	3-Methyl-pentan . . . . .	1.3765
4-Methyl-heptan . . . . .	1.398	3-Methyl-hexan . . . . .	1.3882
4-Methyl-octan . . . . .	1.4061	3-Methyl-heptan . . . . .	1.3986
4-Methyl-nonan . . . . .	1.4123	3-Methyl-octan . . . . .	1.4065
2.4-Dimethyl-pentan . . . . .	1.382	3-Methyl-nonan . . . . .	1.4125
2.4-Dimethyl-hexan . . . . .	1.3958	2.3-Dimethyl-butan . . . . .	1.375
2.4-Dimethyl-heptan . . . . .	1.4023	2.3-Dimethyl-pentan . . . . .	1.392
2.4-Dimethyl-octan . . . . .	1.409	2.3-Dimethyl-hexan . . . . .	1.4017
2.2-Dimethyl-propan . . . . .	1.339	2.3-Dimethyl-heptan . . . . .	1.4095
2.2-Dimethyl-butan . . . . .	1.3689	2.3-Dimethyl-octan . . . . .	1.4157
2.2-Dimethyl-pentan . . . . .	1.3824	2.5-Dimethyl-hexan . . . . .	1.3929
2.2-Dimethyl-hexan . . . . .	1.393	2.5-Dimethyl-heptan . . . . .	1.4033
2.2-Dimethyl-heptan . . . . .	1.4035	2.5-Dimethyl-octan . . . . .	1.4128
2.2-Dimethyl-octan . . . . .	1.4082	2.2.4-Triunethyl-pentan . . . . .	1.3916
		2.2.4-Trimethyl-hexan . . . . .	1.4031

Auch für die Dichte ist hier das Zahlenmaterial für eine genaue kritische Beurteilung zu gering. Es läßt sich lediglich daraus ersehen, daß verschiedene Werte nicht genau genug vermessen sind, da sie nicht dem Gesetz der homologen Reihe entsprechen.

#### Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Ausführungen läßt sich ersehen, welche Bedeutung das Gesetz der homologen Reihe für die Ermittlung und Festlegung der physikalischen Konstanten aliphatischer Verbindungen besitzt. Erst durch die Anwendung dieses Gesetzes ist man in der Lage, die Richtigkeit der Werte genau festzustellen. Wie aus den Literaturangaben folgt, läuft man bei der Synthese einzelner aliphatischer Verbindungen Gefahr, daß durch verhältnismäßig kleine auf dem üblichen Wege nicht erfassbare Ver-

unreinigungen die physikalischen Konstanten ungünstig beeinflußt werden. Liegt jedoch für eine homologe Reihe einmal die Kurvenlage fest, so kann man auf verhältnismäßig einfache Weise die Werte einer neu synthetisierten Verbindung beurteilen. Andererseits gestattet das Festlegen derartiger Kurven eine Kritik an den vorhandenen Literaturwerten. Messungen, die nicht mit diesen Kurven in Einklang zu bringen sind, können ohne weiteres aus der Literatur entfernt werden. Dazu kommt noch, daß in der aliphatischen Chemie die physikalischen Eigenschaften noch nicht dargestellter Körper durch dieses Verfahren mit einer befriedigenden Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden können. Eine besondere Beachtung kommt diesen Kurven zu, wenn man sich über die Eigenschaften hochmolekularer, bisher noch nicht synthetisierter Stoffe ein Bild machen will. Man kann aus den vorhandenen Kurvenästen niedrig- bzw. mittelmolekularer Verbindungen, sofern nicht der Verlauf der Kurve sich grundsätzlich ändert, die Eigenschaften höhermolekularer Verbindungen mit einiger Genauigkeit voraussagen. Die Genauigkeit der „homologen Betrachtungsweise“ wird mit jedem neu synthetisierten Körper gesteigert. Besonders auf dem Gebiet der Isoverbindungen wären Synthesen wünschenswert, die auch hier das Aufstellen von Kurven homologer Reihen ermöglichen.