

192. Albert Wolfgang Schmidt: Über die physikalischen Eigenschaften 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 erfolversprechende 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 durchgeführten Arbeiten bestätigten die Richtigkeit dieser Ansicht¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾.

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

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

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

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

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

⁵⁾ A. W. Schmidt u. Gemaßmer, B. **73**, 356 [1940].

diesem Zweck die vorhandenen Literaturwerte⁶⁾ 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 spurenhaltig 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 verglichen, 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° vorkommen, so muß man besonders Angaben aus der älteren Literatur kritisch betrachten.

Selbst bei neuen Literaturangaben von sehr tiefen Schmelzpunkten, z. B. -120° und darunter, erscheint uns Vorsicht geboten, besonders bei

⁶⁾ 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° 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° gemacht. Das setzt aber für die meisten Glieder der Reihe eine Umrechnung voraus, da die niedrigeren Glieder bei 20° 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° 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 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°	Eikosan	+36.7 +38°		+40°
Nonan	—51° —53.68° —53.8°		—51°	Heneikosan ...	+40.4° +40.3° bis 40.5° +41°	+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°		+54°
Tetradecan ...	+5.5°		+5°	Hexakosan ...	+56.5° +59-60°	+56.4°	+59°
Pentadecan ...	+10° +9.7°		+10°	Heptakosan ...	+59.5 +62° +64-65° +60°		+59°
Hexadecan ...	+19-20° +18° +20° +16.5° +17.5° +17.7° +17°		+19°	Octakosan ...	+60-61.5° +63.5°		+64° +64°
				Nonakosan ...	+66.1° +65.2° bis 65.5°	+65.5°	+68°
				Triakontan ...	+66.8° +66-67° +68°		+68°
				Hentriakontan	+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 ganz überein, nämlich die Werte —129.93°

und -130.8° . Wir haben die Kurve zwischen diesen beiden Werten durchgezogen und den Wert -130° als den wahrscheinlichsten angesetzt. Der Wert -147° 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° 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° 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° und damit gut auf der Kurve, der eine Wert ist um über 40° 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° zu tief.

Die drei Werte für das Dodecan fallen bis zu 3° aus der Kurve heraus. Man sieht, daß bei höherem Schmelzpunkt über 0° 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 Pentadecan liegen sehr gut auf der Kurve und differieren nur um 0.3° .

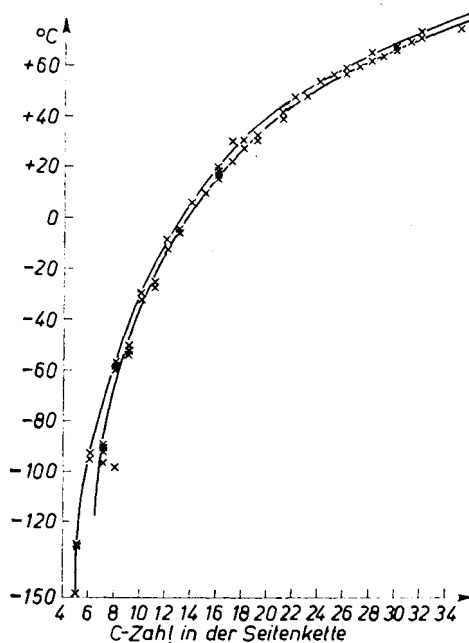
Für das Hexadecan liegen sieben Werte vor; dieser auch als Cetan bekannte Kohlenwasserstoff beansprucht besonderes Interesse. Fünf von diesen Werten liegen zu tief, der schlechteste um 2.5° .

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 Schmelzpunktwerte bekannt, die im ganzen gut auf der Kurve liegen. Eine Ausnahme machen Oktakosan und Triakontan, für die mehr Werte bestimmt sind, die z. Tl. etwas zu tief liegen.



Abbild. 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
Pentan	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			0.7500		0.7580	
	0.6612			Tridecan . .	0.7571		
	0.65945				0.7543	0.7565	0.7565
	0.6592			Tetradecan.	0.7645		
	0.6583				0.7709		
	0.65943				0.761		
0.6591		0.6592		0.7638		0.7620	
Heptan	0.68480			Pentadecan	0.7689		
	0.68378				0.7750		0.7685
	0.6839			Hexadecan.	0.7741		
	0.6836				interpol.		
	0.68378				0.7751		
	0.68372				0.77387		
	0.6835				0.7752		0.7738
	0.68368		0.6832	Heptadecan	0.7763		
	0.70729				0.7783	0.7781	0.7781
	0.7016			extrapol.	extrapol.		
0.7030			Octadecan . .	0.7823			
0.7027				extrapol.		0.7820	
0.7024			Nonadecan.	0.7855			
0.7040				extrapol.		0.7850	
0.7031			Eikosan . . .	0.7891		0.7880	
0.7028				extrapol.			
0.7039			Heneikosan	0.7918	0.7909		
0.712	0.7037	0.7035		extrapol.	extrapol.	0.7909	
Nonan	0.7177			Dokosan . . .	0.7941		
	0.71780				extrapol.		0.7935
	0.7176			Trikosan . .	0.7965		
	0.7189		0.7178		extrapol.		0.7960
Decan	0.7173			Tetrakosan.	0.7982		
	0.7304				extrapol.		0.7980
	0.7467					0.7998	
	0.7473			Pentakosan	—		0.7998
	0.74014			Hexakosan.	—	0.8014	
	0.7298				extrapol.	extrapol.	0.8020
	0.7304			Heptakosan	0.8049		
	0.73014				extrapol.		0.8030
	0.7301		0.7298	Octakosan . .	—		0.8055
	Undecan . . .	0.7411			Nonakosan . .	—	
0.7581				Triakontan.	—	0.8098	0.8098

Die Dichtekurve wird ebenso wie die Schmelzpunktkurve 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.

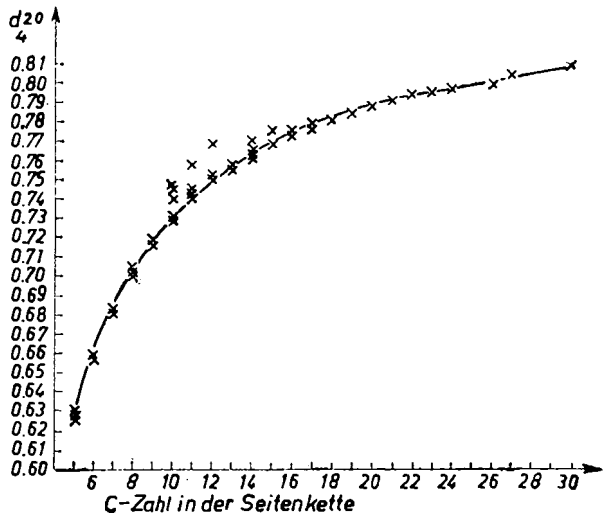
Wenn man die Dichtetafel der Paraffine betrachtet, so fallen die vielen verschiedenen Werte auf, die für jedes einzelne Paraffin, wenigstens bei den niederen Gliedern, gefunden und angegeben worden sind. So finden wir für Hexan, Heptan und Decan je acht, für das Octan sogar zehn Werte. Die einzelnen 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_D²⁰.

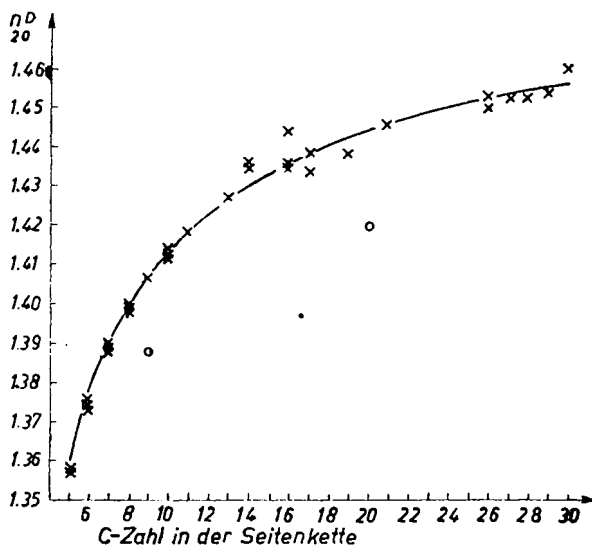
	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve		Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Pentan	1.35828			Heptan	1.3879		
	1.35769		1.35790		1.38777		
Hexan	1.37536				1.3883		
	1.37515				1.38764		
	1.37499				1.38775		1.38775
	1.3763		1.3750	Octan	1.39761		
Heptan	1.38936				1.3979		
	1.3872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



Abbild. 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 1.3977 1.39987	1.3984	1.3984	Octadecan .	—		1.4397	
Nonan	1.40561 1.4055			1.4065	Nonadecan .	1.4380 extrapol.		1.4420
Decan	1.4136 1.41203 1.4122				1.4180	Eikosan . . .	—	
Undecan	—	1.4226	Heneikosan .	—		1.4454 extrapol.	1.4454	
Dodecan	—		1.4266	Dokosan . . .		—		1.4465
Tridecan	—	1.4298		Trikosan . . .	—		1.4480	
Tetradecan .	1.4358 1.4352 extrapol.			1.4326	Tetrakosan .	—		1.4500
Pentadecan .	—	1.4352	Pentakosan .		—		1.4510	
Hexadecan .	1.4435 1.4352 1.4345 1.4347		1.4377 extrapol.		Hexakosan .	1.4500 extrapol.	1.4537 extrapol.	1.4520
Heptadecan .	1.4335	1.4521 extrapol.		Heptakosan .	1.4521 extrapol.		1.4529	
				1.4525 extrapol.	Octakosan .	1.4525 extrapol.		1.4541
		1.4540 extrapol.	Nonakosan .		1.4540 extrapol.		1.4550	
			—	Triakontan .	—	1.4600 extrapol.	1.4560	

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 Δ^1 -Olefine handelte; denn für die

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

Tafel 4.
Schmelzpunkte der Δ^1 -Olefine.

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

Tafel 5.
Dichten der Δ^1 -Olefine d_4^{20} .

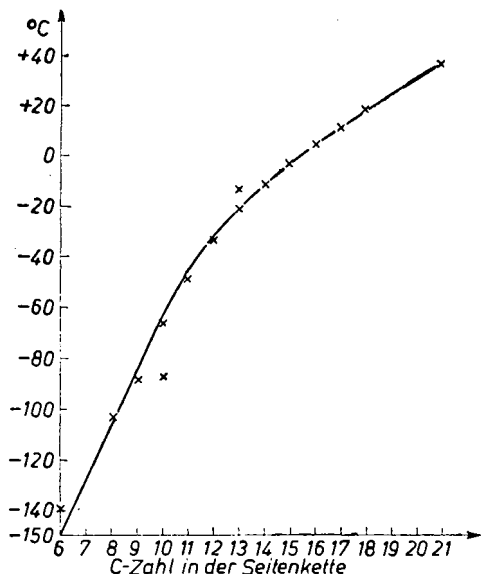
	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve		Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Penten	0.6414			Nonen	0.7315		l
	0.6420				0.7552		
	0.6483		0.6420		0.7302	0.7296	0.7296
Hexen	0.6766			Decen	0.7360		
	0.6752				0.7421	0.7396	0.7410
	0.5760			Undecen . . .	0.7630		
	0.6726				0.7839	0.7506	0.7506
	0.6740		0.6745	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		0.7720
	0.7003			Pentadecen .	0.7776		
	0.6992				0.7809	0.7769	0.7769
	0.7004		0.6977	Hexadecen .	0.7830		
Octen	0.7158				0.7821		0.7815
	0.7181			Heptadecen	0.7892	0.7854	0.7854
	0.715			Octadecen .			0.7890
	0.7155			Nonadecen .	0.7920		0.7923
	0.7187			Eikosen . . .			0.7960
	0.7165		0.7165	Heneikosen		0.7958	0.7985

Tafel 6.
Brechungen der Δ^1 -Olefine n_D^{20} .

	Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve		Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve
Penten	1.3736		1.3711	Octen	1.4132		
	1.3711				1.4128		
Hexen	1.3821				1.4132		1.4098
	1.3870			Nonen	1.4163		
	1.3891				1.4286	1.4169	1.4169
	1.3868			Decen	1.4301	1.4220	1.4220
	1.3877			Undecen . . .	1.4284	1.4270	1.4270
	1.3862		1.3880		1.4376		
Hepten	1.3976			Dodecen . . .	1.4319	1.4308	1.4308
	1.3996			Tridecen . . .	1.4488	1.4340	1.4340
	1.4000			Tetradecen . .			1.4365
	1.4029			Pentadecen . .		1.4394	1.4394
	1.3999			Hexadecen . .	1.4411		1.4420
	1.3999				1.4414		
	1.4032			Heptadecen . .		1.4438	1.4438
	1.4027			Octadecen . .			1.4462
	1.3990		1.400	Nonadecen . .			1.4473
Octen	1.4082			Eikosen			1.4490
	1.4087			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° und Hexan -93° gegen Eikosen 29° und Eikosan 40° . Dieser Umstand erschwert ebenfalls die Trennung natürlicher Gemische von Kohlenwasserstoffen.



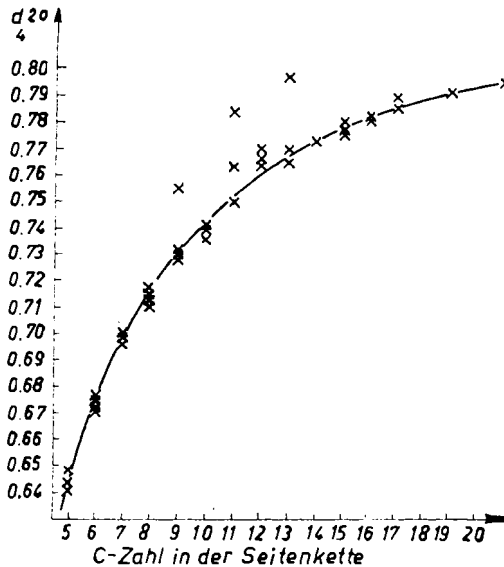
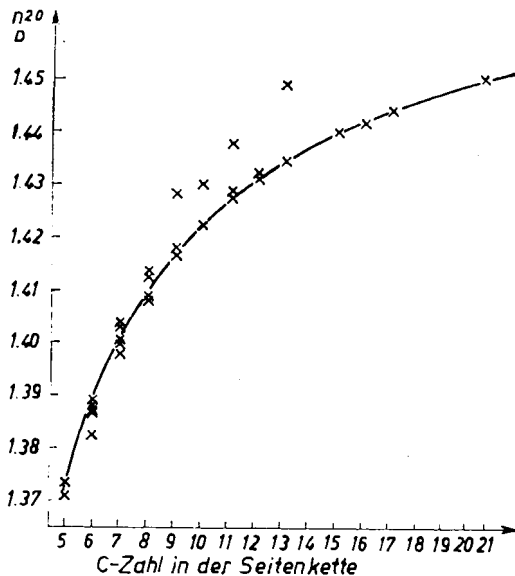
Abbild. 4. Schmelzpunkte der n -Olefine.

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 konstant; jene nähern sich einander nur unmerklich.

Brechungen.

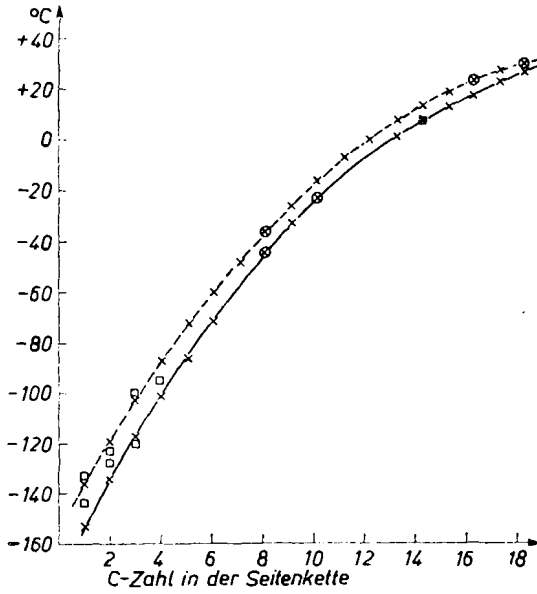
Für die Brechungskurven der n -Olefine gilt das gleiche wie für die Dichten. Auch sie liegen oberhalb der

Abbild. 5. Dichten der Δ^1 -Olefine.Abbild. 6. Brechungen der Δ^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.

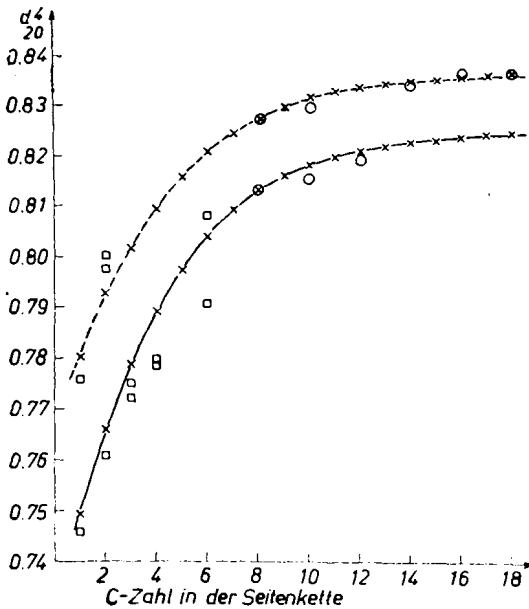
C) *n*-Alkyl-cyclopentane und *n*-Alkyl-cyclopentene.

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



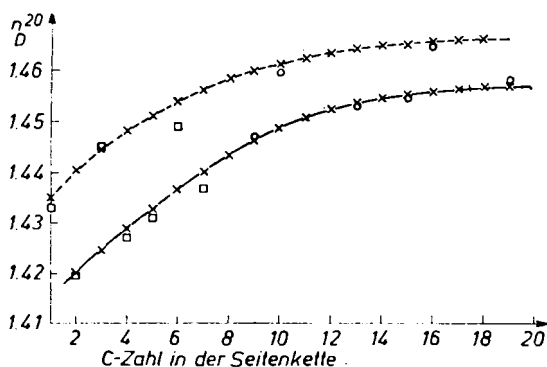
Abbild. 7.

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.

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

Tafel 8.
 Dichten der Monoalkyl-cyclopentane d_4^{20} .

...-cyclo- pantan	Literatur- werte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclo- pantan	Literatur- werte	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			Pentadecyl-			0.8225
	0.7832		0.7880	Hexadecyl-		0.8232	0.8232
Amyl-			0.7970	Heptadecyl-			0.8235
Hexyl-	0.7903		0.8030	Octadecyl-	0.8340	0.8240	0.8240
Heptyl-			0.8095				

Tafel 9.
Brechungen der Monoalkyl-cyclopentane n_D²⁰.

...-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
	1.4317		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 d₄²⁰.

...-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.

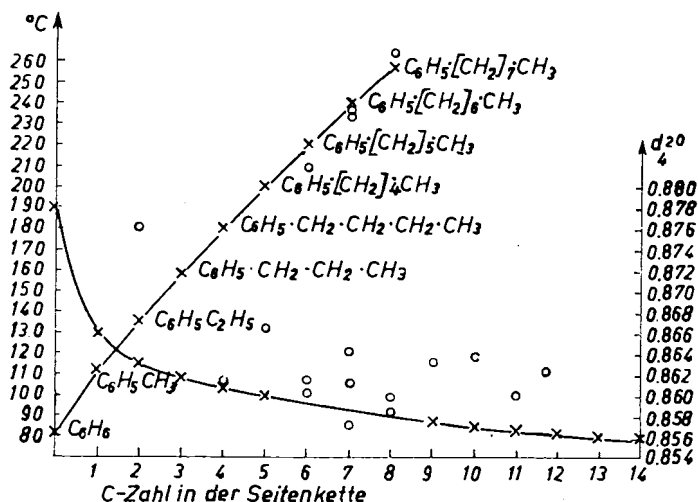
Dichten und Brechungen.

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.

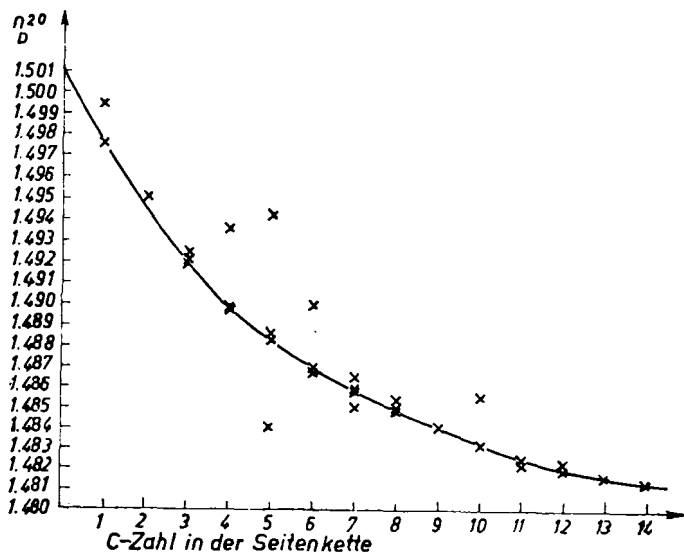
D) *n*-Alkyl-benzole.

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.



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



Abbild. 11. Brechungen der Monoalkyl-benzole.

Tafel 12.

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

	Eigene Werte	Ältere Literatur	Neuere Literatur	Wahrscheinl. Werte der Kurve
Hexyl-benzol	0.8592	0.8613	0.8613	0.85935
Heptyl-benzol	0.8590	0.8601 0.8570 0.8610		—
Octyl-benzol	0.8582	0.8640 0.8598 0.8583		0.8587 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	—			0.8556
Octadecyl-benzol	—	0.8568 0.8563		0.85515 0.8550
Nonadecyl-benzol	—			0.8549
Eikosyl-benzol				0.8548
Heneikosyl-benzol				0.8548
Dokosyl-benzol		0.8548		0.8547

 Tafel 14.
 Brechungen der Monoalkyl-benzole n_D^{20} .

...-benzol	Eigene Werte	Literaturwerte	Werte aus der Kurve	...-benzol	Eigene Werte	Literaturwerte	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 1.4807	1.48105 1.4809
Amyl-	1.4887	1.4943 1.4840	1.4883	Heptadecyl- ..	—	—	1.4809
Hexyl-	1.4868	1.490	1.4870	Octadecyl- ..	—	1.4832 1.4828	1.4808
Heptyl-	1.4860	1.4865 1.4850	1.48585	Nonadecyl- ..	—	—	1.4807
Octyl-	1.4851	1.4854	1.4849	Eikosyl ...	—	—	1.4806
Nonyl-	—	—	1.48405	Heneikosyl ..	—	—	1.48055
Decyl-	—	1.4856	1.4833	Dokosyl- ..	—	1.4826	1.4805
Undecyl-	—	1.4823	1.4855				

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 Fehlergrenze 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 waagrecht 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.

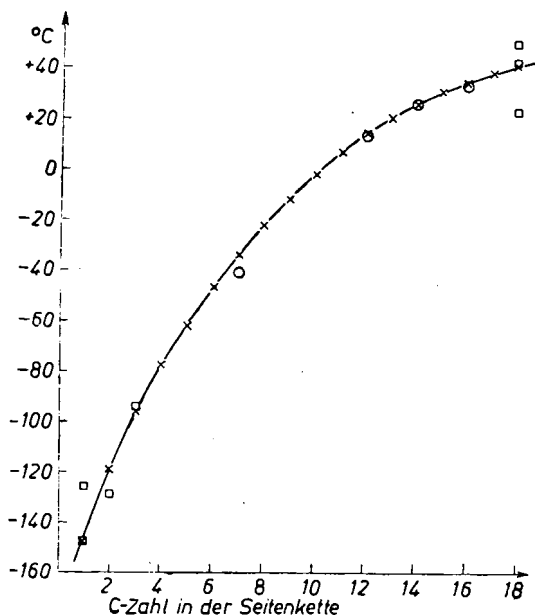
Dichten und Brechungen.

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 waagrecht. Die Verlängerung der Kohlenstoffatome um je eine CH_2 -Gruppe hat von hier ab praktisch keinen Einfluß mehr auf die Dichte.

F) Isoparaffine.

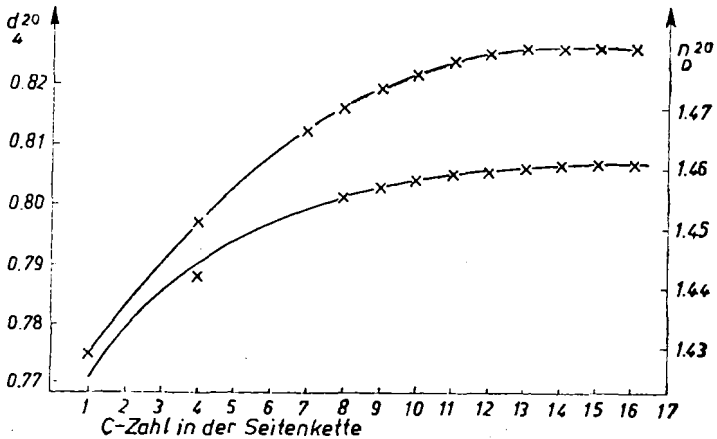
Die genauen Unterlagen für diese Verbindungen wären besonders für die Kraftstoff- und Schmierölchemie interessant. Um so bedauerlicher ist es, daß die Zahl der in der Literatur angegebenen Werte außerordentlich gering ist⁷⁾.



Abbild. 12. Schmelzpunkte der Alkyl-cyclohexane.

⁷⁾ Unsere experimentellen Arbeiten zur Erhärtung 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.



Abbild. 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° -126.4°		-147.5°	Undecyl- ...			+ 6°
Äthyl-	-128.9°		-119°	Dodecyl- ...		+ 12°	+ 13°
Propyl-	- 94.5°		- 96°	Tridecyl- ...			+ 20°
Butyl-	- 78.6°		- 78°	Tetradecyl- ...		+ 25°	+ 25°
Amyl-			- 62°	Pentadecyl- ...			+ 29.5°
Hexyl-			- 47°	Hexadecyl- ...		+ 32.5°	+ 33°
Heptyl- ...		- 41°	- 34°	Heptadecyl- ...			+ 37°
Octyl-			- 22.5°	Octadecyl- ...	+ 23.5° + 41.3°		
Nonyl-			- 12°		+ 41.2 bis		+ 40.0°
Decyl-			- 3.5°	Dokosyl- ...	+ 41.4° + 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 0.7725 0.7693 0.76944		0.7746	Octyl-	0.8150		0.8159
Äthyl-	0.7840		0.7840	Nonyl-			0.8191
Propyl-	0.7898		0.7925	Decyl-			0.8217
Butyl-	0.797	0.8001	0.7980	Undecyl- ...			0.8236
Amyl-	0.802		0.8045	Dodecyl- ...		0.8250	0.8250
Hexyl-	0.806 0.8239		0.8095	Tridecyl- ...			0.8656
Heptyl- ...		0.8124	0.8135	Tetradecyl- ...		0.8258	0.8260
				Pentadecyl- ...			0.8261
				Hexadecyl- ...		0.8260	0.8260
				Heptadecyl- ...	—	—	—
				Octadecyl- ...	0.8335	—	—

Tafel 17.
Brechungen der *n*-Alkyl-cyclohexane n_D^{20} .

...-cyclohexan	Literaturwerte	Eigene Werte	Werte aus der Kurve	...-cyclohexan	Literaturwerte	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.

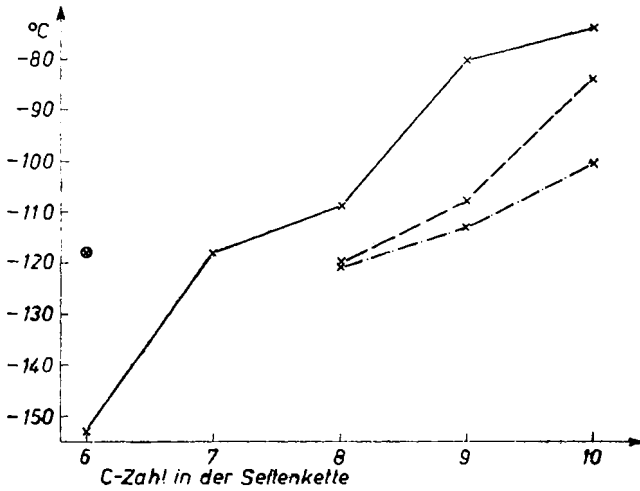
2-Methyl-propan	---159°	2.2.4-Trimethyl-pentan	---107°
2-Methyl-butan	---160°	2.2.4-Trimethyl-hexan	---128°
2-Methyl-pentan	---153°		
2-Methyl-hexan	---123°	3-Methyl-pentan	---118°
2-Methyl-heptan	---109°	3-Methyl-hexan	---
2-Methyl-octan	--- 80°	3-Methyl-heptan	---120°
2-Methyl-nonan	--- 74°	3-Methyl-octan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

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 geradzähligen und ungeradzähligen Methylparaffine, je eine Schmelzpunktkurve annehmen müssen.

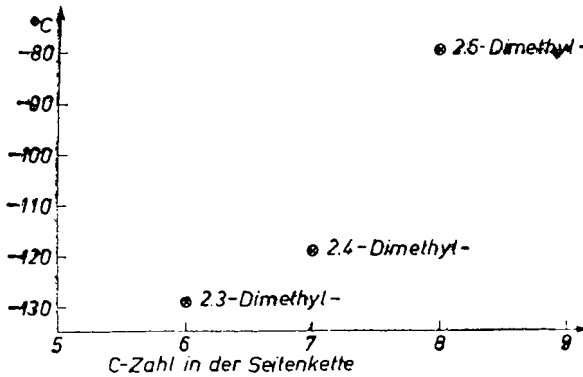
Dichten und Brechungen.

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.

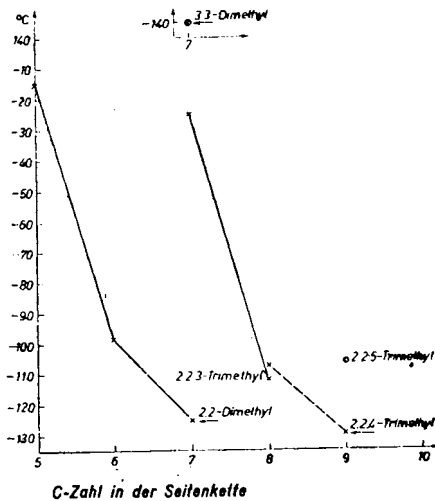


Abbild. 14. Schmelzpunkte der Iso-paraffine.

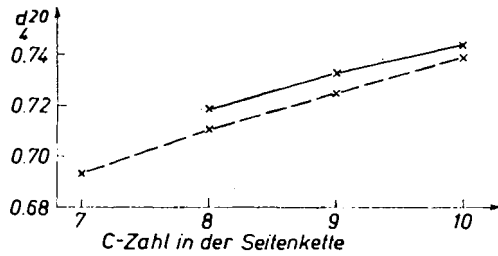
— 2-Methyl-,
 - - - 3-Methyl-,
 ····· 4-Methyl-
 Reihe.



Abbild. 15. Schmelzpunkte von Iso-paraffinen der Dimethyl-Reihe.

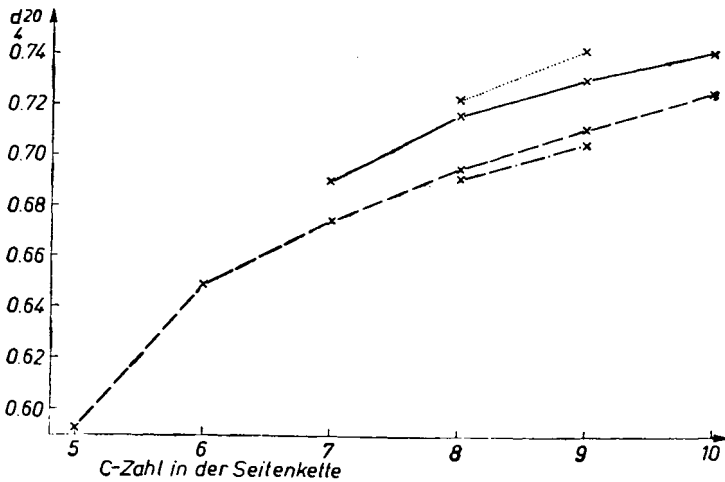


Abbild. 16. Schmelzpunkte der Iso-paraffine.



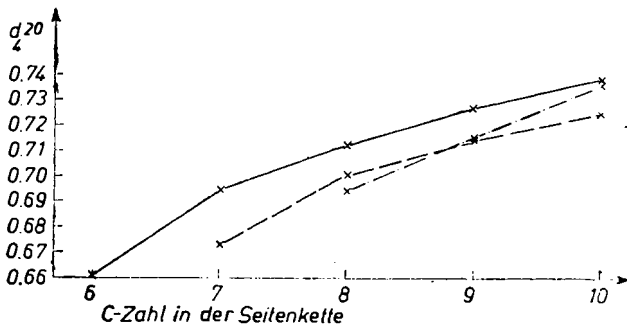
Abbild. 17. Dichten der Isoparaffine.

----- 3.4-, ----- 3.3-Dimethyl-Reihe.



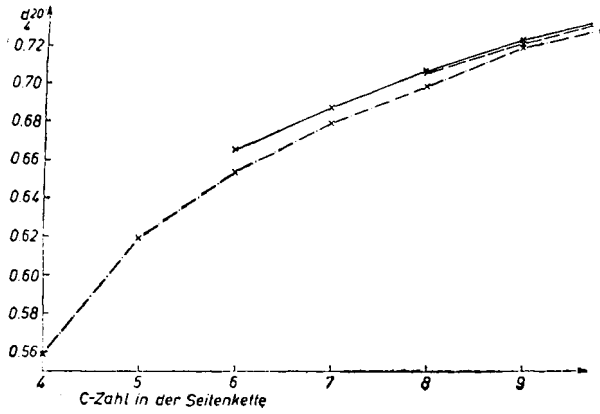
Abbild. 18. Dichten der Isoparaffine.

..... 2.2.3.3-Tetramethyl-, ——— 2.2.3-Trimethyl-, - · - · - 2.2.4-Trimethyl-,
----- 2.2-Dimethyl-Reihe.



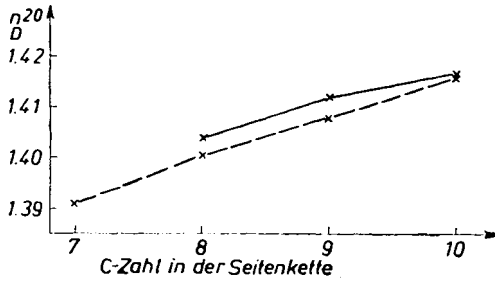
Abbild. 19. Dichten der Isoparaffine.

——— 2.3-Dimethyl-, - · - · - 2.5-Dimethyl-, ----- 2.4-Dimethyl-Reihe.



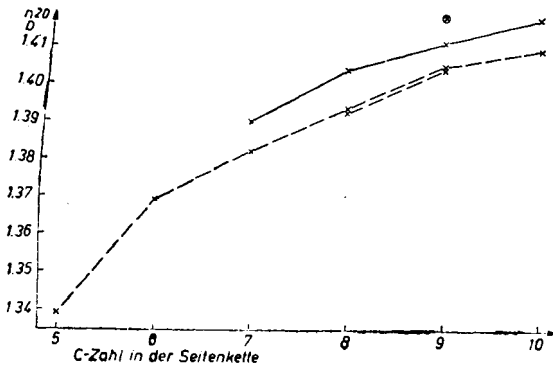
Abbild. 20. Dichten der Isoparaffine.

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



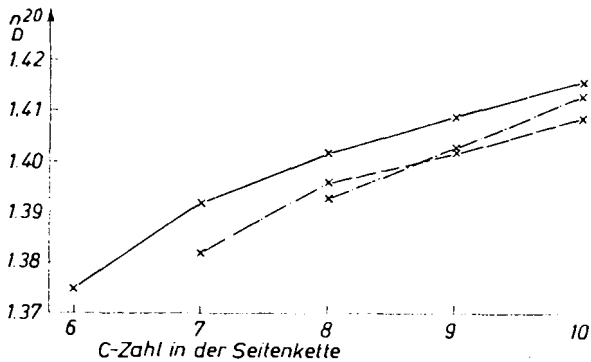
Abbild. 21. Brechungen der Isoparaffine.

— 3.4-, - - - 3.3-Dimethyl-Reihe.



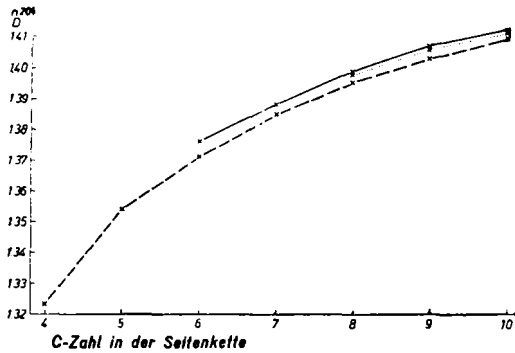
Abbild. 22. Brechungen der Isoparaffine.

— 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^{20} .

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	2.2.3.3-Tetramethyl-butan	0.72
2.3-Dimethyl-heptan	0.727	2.2.3.3-Tetramethyl-pentan	0.74
2.3-Dimethyl-octan	0.7384		
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^{20} .

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
		3-Methyl-hexan	1.3882
4-Methyl-heptan	1.398	3-Methyl-heptan	1.3986
4-Methyl-octan	1.4061	3-Methyl-octan	1.4065
4-Methyl-nonan	1.4123	3-Methyl-nonan	1.4125
2.4-Dimethyl-pentan	1.382	2.3-Dimethyl-butan	1.375
2.4-Dimethyl-hexan	1.3958	2.3-Dimethyl-pentan	1.392
2.4-Dimethyl-heptan	1.4023	2.3-Dimethyl-hexan	1.4017
2.4-Dimethyl-octan	1.409	2.3-Dimethyl-heptan	1.4095
		2.3-Dimethyl-octan	1.4157
2.2-Dimethyl-propan	1.339	2.5-Dimethyl-hexan	1.3929
2.2-Dimethyl-butan	1.3689	2.5-Dimethyl-heptan	1.4033
2.2-Dimethyl-pentan	1.3824	2.5-Dimethyl-octan	1.4128
2.2-Dimethyl-hexan	1.393	2.2.4-Trimethyl-pentan	1.3916
2.2-Dimethyl-heptan	1.4035	2.2.4-Trimethyl-hexan	1.4031
2.2-Dimethyl-octan	1.4082		

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.
