

## Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern, 8. Mitt.<sup>1</sup>:

Über die Viskositäts—Temperatur-Abhängigkeit von Äthern  
und einigen strukturanalogen Kohlenwasserstoffen

Von

**Randolph Riemschneider**

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin-Dahlem<sup>2</sup>

Mit 4 Abbildungen

*(Eingegangen am 30. Mai 1962)*

Unter Verwertung des Versuchsmaterials von 24 nach bestimmten Gesichtspunkten ausgewählten Glykol- und Pentaerythritäthern<sup>3</sup>, früheren Ergebnissen<sup>4</sup> und strukturanalogen Kohlenwasserstoffen wird der Einfluß von Strukturmerkmalen, wie Äthergruppen, Verzweigungen, alicyclischen und aromatischen Ringen auf das Viskositäts—Temperatur-( $\nu$ — $T$ )-Verhalten untersucht. Abnehmende Verzweigung hat Absinken der „Steilheiten“ und Zunahme der  $T_1$ -Werte zur Folge, wie man sie in homologen Reihen bei Kettenverlängerung beobachtet. Die Wirkung der Einführung des Cyclopentan-, Cyclohexan- und Benzolringes in Äther und Kohlenwasserstoffe wird diskutiert. Bei den Phenyl- und Benzylglykoläthern zeigen sich Besonderheiten, die durch Assoziation der Moleküle erklärt werden.

In früheren Mitteilungen<sup>4</sup> haben wir über den Einfluß von Äthergruppen auf das  $\nu$ — $T$ -Verhalten berichtet. Jetzt interessierte die Frage, ob auch Verzweigungen, alicyclische bzw. aromatische Ringe eine Wirkung auf das  $\nu$ — $T$ -Verhalten ausüben. Da eine theoretische Deutung des  $\nu$ — $T$ -Verhaltens auf der Grundlage von molekularen Größen, wie Molekülabstand, Dipolmoment, Polarisierbarkeit usw. fehlt, ist man ge-

<sup>1</sup> 7. Mitt., Mh. Chem. **93**, 911 (1962).

<sup>2</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

<sup>3</sup> 7. Mitt., l. c.<sup>1</sup>.

<sup>4</sup> Z. B. 6. Mitt., Mh. Chem. **91**, 48 (1960), 2. Mitt., l. c.<sup>5</sup>.

zwungen, empirisch ein möglichst großes Versuchsmaterial auszuwerten, um allgemeine Aussagen über den Einfluß von Strukturmerkmalen auf das  $\nu$ - $T$ -Verhalten machen zu können. In den letzten Jahren wurde in unseren Laboratorien eine größere Anzahl von Äthern mit 2—4 O-Atomen synthetisiert und vermessen<sup>1, 5</sup>. Andererseits sind auch Messungen an analog strukturierten Kohlenwasserstoffen bekannt<sup>6</sup>. Nach Vorlage dieses relativ umfangreichen Versuchsmaterials erscheint eine Diskussion über die Wirkung von O-Atomen in Ketten, Verzweigungen und 5- bzw. 6-Ringen berechtigt.

Für die Auswertung der Meßergebnisse verwenden wir die *Umstücker*-Gleichung in der modifizierten Form<sup>4, 7</sup>:

$$\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc} \operatorname{tg} \ln \nu}{2} = f(\nu) = n \cdot \log \frac{T_1}{T} \quad (1)$$

Die  $\nu$ - $T$ -Kurven werden dabei durch die Konstanten  $n$  und  $T_1$  [°K], bei der die Viskosität  $\nu = 1$  cSt wird, charakterisiert.  $n$  steht nach

$$\frac{d\nu}{dt} = -\frac{n\nu}{T} \sqrt{(\ln \nu)^2 + 1} \quad (2)$$

mit der absoluten  $\nu$ - $T$ -Abhängigkeit in Zusammenhang und gestattet erst nach Umrechnen Aussagen über das  $\nu$ - $T$ -Verhalten. Hier werden die  $n$ -Werte direkt verglichen.  $T_1$  kann als ein Maß für die Höhenlage der Kurven im  $\nu$ - $T$ -Diagramm angesehen werden. Die Abbildungen 1 bis 4 basieren auf den Werten der Tab. 2<sup>7</sup>.

Die  $n$ -Werte sind bei polaren Molekülen besonders groß. In allen ausgewerteten homologen Reihen fällt die „Steilheit“ mit wachsender Kettenlänge, und zwar besonders stark bei Anwesenheit von polaren Gruppen im Molekül: Abb. 1. Die  $T_1$ -Werte steigen in homologen Reihen regelmäßig an: Abb. 2. Das bedeutet, daß auch die  $\nu$ - $T$ -Kurven in ihrer Gesamtheit übereinander liegen, weil die Änderungen der  $n$ -Werte von Glied zu Glied zu gering sind, um ein Schneiden der Kurven zu ermöglichen. Dieser Anstieg der  $T_1$ -Werte wird durch die mit der Verlängerung der Alkylkette einhergehende Vergrößerung der Moleküloberfläche, die eine verstärkte Anziehung der Moleküle und eine größere Viskosität bei gleicher Temperatur bedingt, verständlich. Zur weiteren Klärung des Einflusses der Moleküloberfläche auf das  $\nu$ - $T$ -Verhalten wurden isomere Äther mit verschiedener Moleküloberfläche untersucht. Früher<sup>4</sup> haben wir bereits isomere Butylglykoläther miteinander verglichen. Dabei zeigten die  $n$ -Butyläther jeweils kleinere Steilheiten und

<sup>5</sup> 2. und 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 510, 783 (1959).

<sup>6</sup> F. D. Rossini, Selected Values of Physic. and Thermodyn. Prop. of Hydrocarbons and rel. compounds, Pittsburgh 1953.

<sup>7</sup> Vgl. „Spezieller Teil“.

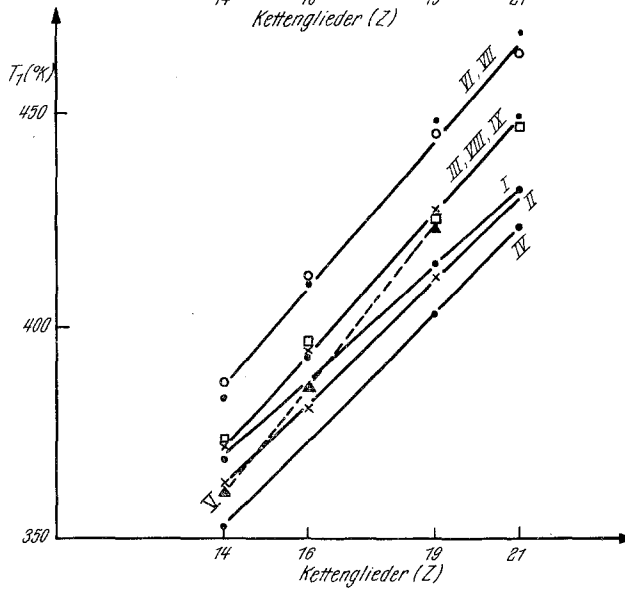
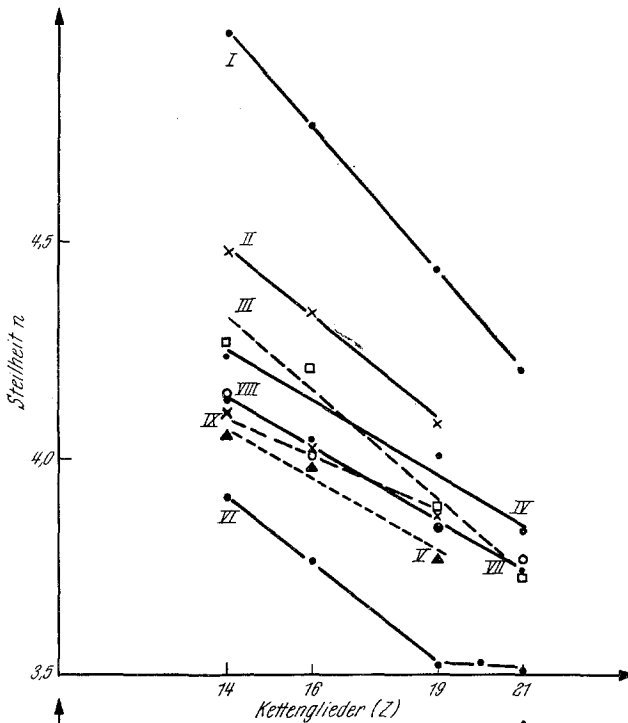


Abb. 1 und 2

- I: Phenylglykoläther
- II: Benzylglykoläther
- III: Cyclohexylglykoläther
- IV: n-Hexylglykoläther
- V: Olefine

- 
- x—
- 
- 
- ▲—

- VI: n-Alkylcyclopentane
- VII: n-Alkylcyclohexane
- VIII: n-Alkylbenzole
- IX: Paraffine

- 
- 
- 
- x—

größere  $T_1$ -Werte als die Isobutyläther. Da auch von den Isobutyläthern zu den *n*-Butyläthern die Oberfläche zunimmt, sind die Änderungen analog denen bei Verlängerung der *n*-Alkylkette in homologen Reihen. Diese Unterschiede waren jedoch nicht sehr ausgeprägt. Deshalb haben wir jetzt Untersuchungen an entsprechend ausgewählten isomeren Pentaerythritäthern<sup>3</sup> durchgeführt, bei denen größere Oberflächenunterschiede größere Effekte erwarten ließen. Bei diesen Äthern blieb Zahl und Anordnung der polaren Äthergruppen durch das Pentaerythritgerüst fixiert, lediglich die Moleküloberfläche änderte sich. Sie nahm von den symmetrischen Pentaerythrit-tetraalkyläthern über die Pentaerythrit-dimethyldialkyläther zu den Pentaerythrit-trimethylmonoalkyläthern zu. In der gleichen Reihenfolge nehmen die  $T_1$ -Werte zu und die *n*-Werte ab. Man findet also auch hier analoge Änderungen wie in homologen Reihen. Beim quantitativen Vergleich der unsymmetrischen mit den symmetrischen Pentaerythritäthern lassen sich den unsymmetrischen Pentaerythritäthern „effektive Kettengliederzahlen“ in bezug auf die symmetrischen Pentaerythritäther zuordnen, wie aus Abb. 3 und 4 hervorgeht<sup>8</sup>. Abweichungen, die dabei auftreten, können durch unterschiedliche Abschirmung der polaren Äthergruppen erklärt werden.

Weiterhin wurde von uns die Ringerweiterung vom 5-Ring zum 6-Ring bei gleichbleibender Alkylkette untersucht. Hierbei steigen sowohl die *n*-Werte als auch die  $T_1$ -Werte an, was unterschiedlich zu den Änderungen in homologen Reihen ist (vgl. Abb. 1 und 2). Da bei Ringerweiterungen eigenartige Effekte auftreten, werden wir die Untersuchungen auf diesem Gebiet fortsetzen.

Die Aromatisierung von Alkylcyclohexanen zu Alkylbenzolen bewirkt ein Sinken der  $T_1$ -Werte, während die *n*-Werte konstant bleiben.

Ferner interessierte uns die Frage, ob der Einfluß von Ringen in der Ätherreihe genau so vorhanden sei wie bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Als Bezugssubstanz dienten bei den Kohlenwasserstoffen die *n*-Paraffine mit  $C_{14}$ — $C_{21}$  und bei den Äthern die *n*-Hexylalkylglykoläther entsprechender Kettenlänge. In der Kohlenwasserstoffreihe besitzen *n*-Paraffine, Alkylcyclohexane und Alkylbenzole annähernd gleiche *n*-Werte (Abb. 1), während die  $T_1$ -Werte der *n*-Paraffine und Alkylbenzole übereinstimmen, die der Alkylcyclohexane aber um 17°K höher liegen: Abb. 2. In der Ätherreihe haben die *n*-Hexylalkylglykoläther und die Cyclohexylalkylglykoläther ebenfalls annähernd gleiche *n*-Werte, während die  $T_1$ -Werte der letzteren auch um 17°K über denen der *n*-Hexylalkylglykoläther liegen. Die Änderungen sind also analog denen in der Kohlenwasserstoffreihe. Bei den Phenyl- und Benzylalkylglykoläthern treten jedoch Anomalien auf. Die *n*-Werte sind unverhältnis-

<sup>8</sup> Weitere Erläuterungen unter Abb. 3 und 4.

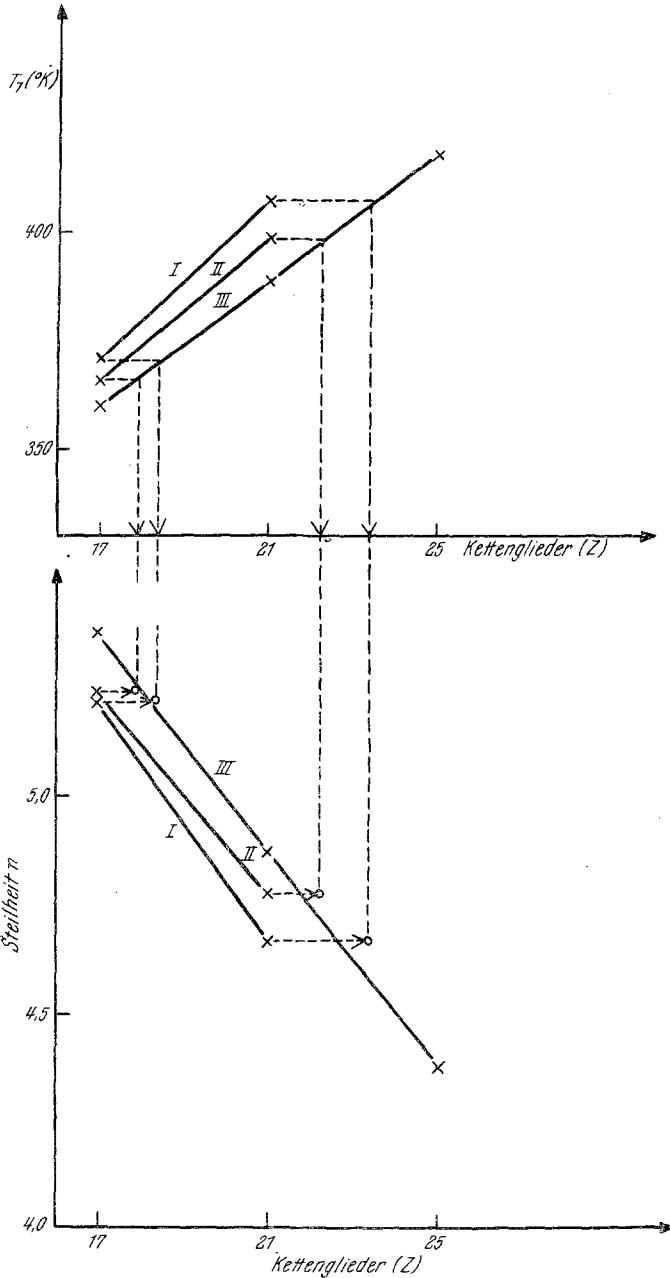


Abb. 3 und 4

I: Trimethyl-pentaerythritäther      II: Dimethyl-pentaerythritäther  
 III: Symmetrische Pentaerythritäther

Analog Abb. 1 und 2 wurden die  $T_1$ -Werte bzw. die „Steilheiten“  $n$  der Pentaerythritäther über der Kettengliederzahl  $Z$  aufgetragen ( $Z$  = Summe aller Kohlenstoff- und Sauerstoffatome). Von den  $T_1$ -Werten der unsymmetrischen Pentaerythritäther ausgehend, wird in Abb. 3 der Kurve der symmetrischen Äther die „effektive Kettengliederzahl“ entnommen. Bei dieser Kettengliederzahl wird in Abb. 4 die „Steilheit“  $n$  der unsymmetrischen Äther eingetragen. Alle „Steilheiten“ und  $T_1$ -Werte stammen aus Tab. 2, lfd. Nr. 37–43.

mäßig groß. Auch die  $T_1$ -Werte liegen höher als bei den *n*-Hexylalkylglykoläthern (vgl. Abb. 1 und 2). Diese Anomalien können nicht durch den Benzolring allein verursacht werden, da sie dann auch bei den Kohlenwasserstoffen auftreten müßten, was nicht der Fall ist. Auch die Äthergruppen sind nicht dafür verantwortlich, da sonst der Übergang von den *n*-Hexylalkyl- zu den Cyclohexylalkylglykoläthern anomal verlaufen müßte, was auch nicht zutrifft. Die Effekte können nur durch das kombinierte Wirken von Phenyl- und Äthergruppe(n) erklärt werden.

Durch eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen O-Atomen und den Benzolkernen erfolgt Assoziation der Moleküle. Der dadurch erlangte Zustand erhöhter Ordnung, der durch gerichtete Moleküle bedingt ist, kann durch Temperaturerhöhung leicht zerstört werden. Deshalb sind die zwischenmolekularen Kräfte hier stark temperaturabhängig, was die großen *n*-Werte erklärt. Die etwas kleineren *n*-Werte der Benzylalkylglykoläther werden dadurch verursacht, daß die Assoziation auf Grund weniger günstiger Konstellationen eingeschränkt ist. Die große Abnahme der *n*-Werte innerhalb der homologen Reihe läßt sich so erklären, daß Assoziation mit wachsender Kettenlänge immer unwahrscheinlicher wird. Die Erhöhung der  $T_1$ -Werte ist auch auf Assoziation zurückzuführen. Diese theoretischen Überlegungen werden dadurch gestützt, daß Verbindungen mit ähnlichem Bau wie unsere Äther, z. B. Glykol-bis-(*p*-hydroxyphenyl)-äther, das Verhalten „flüssiger Kristalle“ zeigen, die ja durch erhöhte Ordnung und starke zwischenmolekulare Kräfte ausgezeichnet sind. Weiterhin zeigen Phenyläther, z. B. Phenetol ( $\Delta S_s = 24,2 \text{ cal/}^\circ\text{K}$ ), eine erhöhte Siedentropie<sup>7</sup>, was auf Assoziation hindeutet.

Zum Schluß seien die Wirkungen der einzelnen Strukturmerkmale auf die „Steilheiten“ und die  $T_1$ -Werte in Tabellenform unter Verwendung der *n*-Paraffine als Bezugssubstanzen zusammengefaßt. Die Spalten der Tab. 1 bedeuten:

$n - n_{\text{Par}}$  = durchschnittliche Differenz der *n*-Werte von Stoff und *n*-Paraffin gleicher „Kettenlänge“.

Tabelle 1

Homologe Reihe	$n - n_{\text{Par}}$	$T_1 - T_{1,\text{Par}}$
<i>n</i> -Alkylcyclopentane . . . . .	— 0,23	+ 16
Olefine . . . . .	— 0,04	+ 7
<i>n</i> -Paraffine . . . . .	0	0
<i>n</i> -Alkylcyclohexane . . . . .	0	+ 17
<i>n</i> -Alkylbenzole . . . . .	0	0
<i>n</i> -Hexylglykoläther . . . . .	+ 0,15	— 17
Cyclohexylglykoläther . . . . .	+ 0,13	0
Benzylglykoläther . . . . .	+ 0,31	— 13
Phenylglykoläther . . . . .	+ 0,74	— 8

$T_1 - T_{1\text{Par}}$  = durchschnittliche Differenz der  $T_1$ -Werte von Stoff und  $n$ -Paraffin gleicher „Kettenlänge“.

### Spezieller Teil

(mit *P. Gros*)

*Zur Berechnung der  $n$ - und  $T_1$ -Werte der Tab. 2:* Zur Auswertung wurde, wie oben bereits erwähnt, Gl. (1) benutzt. Für die Ermittlung der Konstanten  $n$  und  $T_1$  der Äther verwendeten wir jeweils die Wertepaare von Viskosität und Temperatur<sup>9</sup>, die 10 und 90° C entsprechen. Um die Anwendbarkeit der modifizierten *Umsätzer*-Gleichung zu prüfen, wurde nach der Berechnung von  $n$  und  $T_1$  die Viskosität bei 50° C berechnet und mit der gemessenen verglichen. Nur bei 2 Äthern, deren Viskosität bei 90° C unter 0,9 cSt lag, wurden dabei größere Abweichungen als 2% festgestellt. Bei diesen Äthern hat man aber den Bereich, in dem die Formel von *Umsätzer* gilt, bereits verlassen.

Die Konstanten  $n$  und  $T_1$  für die Kohlenwasserstoffe sind aus Meßwerten berechnet worden, die einem Forschungsprogramm des „American Petroleum Institute“ entstammen<sup>6</sup>. Teilweise werden hier Viskositäten bei 20 und 30° C zur Auswertung verwendet, da manche Kohlenwasserstoffe bei 10 bzw. 20° C bereits fest vorliegen. Abgesehen von diesen Ausnahmen wurden auch hier die  $\nu$ - $T$ -Wertepaare bei 10 und 90° C benutzt.

Die Rechnung kann in einfacher Weise in dekadischen Logarithmen unter Benutzung einer  $\log tg x$ -Tafel erfolgen<sup>10</sup>. Die  $n$ -Werte errechnen sich in üblicher Weise aus zwei Wertepaaren:

$$n = \frac{f(\nu_2) - f(\nu_3)}{\log T_3 - \log T_2} \quad (3)$$

Die andere Konstante  $T_1$  wird nach der folgenden Formel zweckmäßig aus dem Meßpunkt der höchsten Temperatur berechnet, weil man dann  $\frac{f(\nu_2)}{n}$  mit dem Rechenschieber genügend genau erhält:

$$\log T_1 = \log T_2 + \frac{f(\nu_2)}{n} \quad (4)$$

Hier soll noch ein Wort zur Berechnung der Funktionswerte  $f(\nu)$  gesagt werden, wenn  $\nu$  kleiner als 1 ist. Es ergeben sich dann negative Werte für  $f(\nu)$  und  $\ln \nu$ , so daß die Berechnung kompliziert und unübersichtlich wird. Man kann aber im Gebiet von  $\nu = 0,8$  bis  $\nu = 1,1$  mit durchaus hinreichender Genauigkeit schreiben:

$$f(\nu) = \log \nu \quad (5)$$

<sup>9</sup> Tab. 1 der 7. Mitt., 1. c. 1.

<sup>10</sup> Berechnungsbeispiel in Mitt. 6, 1. c. 4.

Tabelle 2<sup>13</sup>

Lfd. Nr.	Verbindung	Z <sup>14</sup>	n <sup>15</sup>	T <sub>1</sub> [°K] <sup>15</sup>
1	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> —n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> <sup>16</sup> .....	13	3,99	369
2	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> —n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> .....	14	3,91	383
3	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> —n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> .....	15	3,85	396
4	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> —n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> .....	16	3,76	410
5	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> —n-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> .....	18	3,58	436
6	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> —n-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> .....	19	3,52	448
7	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> —n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> .....	20	3,53	458
8	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> —n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> .....	21	3,51	468
9	CH <sub>2</sub> =CH—n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> .....	14	4,06	362
10	CH <sub>2</sub> =CH—n-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> .....	16	3,98	387
11	CH <sub>2</sub> =CH—n-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> .....	19	3,77	424
12	n-C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> .....	14	4,08	371
13	n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> .....	16	4,02	395
14	n-C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> .....	19	3,87	428
15	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> —n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> .....	14	4,16	387
16	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> —n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> .....	16	4,01	412
17	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> —n-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> .....	19	3,84	445
18	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> —n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> .....	21	3,77	464
19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> .....	14	4,15	369
20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> .....	16	4,05	393
21	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —n-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> .....	19	3,84	428
22	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> .....	21	3,74	449
23	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ...	14	4,48	363,0
24	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ...	16	4,34	380,7
25	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ...	19	4,08	411,7
26	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	14	4,99	369,7
27	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .....	16	4,77	386,7
28	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> .....	19	4,44	414,6
29	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> .....	21	4,21	433,3
30	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	14	4,27	372,5
31	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> .....	16	4,21	396,1
32	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> .....	19	3,89	426,4
33	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> .....	21	3,73	448,5
34	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	14	4,24	352,7
35	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> .....	19	4,01	403,0
36	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ...	21	3,84	424,4
37	C(—CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> .....	17	5,38	359,9
38	C(—CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (—CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ...	17	5,24	365,5
39	C(—CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (—CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) ...	17	5,22	370,7
40	C(—CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> .....	21	4,87	388,2
41	C(—CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (—CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ...	21	4,78	398,6
42	C(—CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (—CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ) ...	21	4,67	407,2
43	C(—CH <sub>2</sub> O—n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> .....	25	4,37	417,2

<sup>13</sup> Meßwerte der Äther, lfd. Nr. 23—43 in Mitt. 7 und Mitt. 2 dieser Reihe<sup>1, 5</sup>.<sup>14</sup> Z = Summe aller C- und O-Atome.<sup>15</sup> Die n-Werte sind mit einem Fehler von 1% behaftet, die T<sub>1</sub>-Werte mit 0,3%.<sup>16</sup> C<sub>8</sub>H<sub>9</sub> = Cyclopentyl.



Die angegebene Beziehung beruht auf einer Reihenentwicklung der Funktion

$$g(v) = \operatorname{ar} \sinh \ln v = 2,3026 f(v) \quad (6)$$

an der Stelle  $v = 1$ , wobei man die *Taylorreihe* nach den ersten drei Gliedern abbricht. Es ist dann:

$$g(v) = g(1) + \frac{(v-1)}{1!} \cdot g'(1) + \frac{(v-1)^2}{2!} g''(1) \quad (7)$$

Nun ist aber, wie man durch Differenzieren der Funktion  $g(v) = \operatorname{ar} \sinh \ln v$  feststellt,  $g(1) = 0$ ,  $g'(1) = 1$ ,  $g''(1) = -1$ , mithin

$$2,3026 f(v) = (v-1) - \frac{(v-1)^2}{2} \quad (8)$$

Ferner lauten die ersten Glieder der *Taylorreihe*, entwickelt an der Stelle  $v = 1$  für  $\ln v$ :

$$\ln v = 2,3026 \log v = (v-1) - \frac{(v-1)^2}{2} \quad (9)$$

Es stimmen also beide Reihen in den ersten Gliedern überein. Durch Gleichsetzen erhält man sofort die angegebene Beziehung zur Berechnung von  $f(v)$  für Werte von  $v$  im Gebiet zwischen 0,8 bis 1,1 eSt.

Die  $T_1$ -Werte einer homologen Reihe lassen sich in Abhängigkeit von der Kettengliederzahl  $Z$  über einen weiten Bereich recht gut durch Interpolationsformeln vom Typ

$$T_1 = a \sqrt{Z-3} + b \quad (10)$$

darstellen, wobei  $a$  und  $b$  charakteristische Konstanten für jede Reihe sind. Die Abweichungen der berechneten  $T_1$ -Werte von den durch Messung der  $v$ - $T$ -Kurve erhaltenen betragen selten mehr als 1%. Als Kettengliederzahl wird jeweils die Summe aller C- und O-Atome gezählt.

Mit Hilfe dieser Formel gelingt die Darstellung der  $T_1$ -Werte in dem Bereich von 8 bis zu 20 Kettengliedern für alle von uns ausgewerteten homologen Kohlenwasserstoffreihen. Auch die  $T_1$ -Werte der Glykoläther lassen sich auf diese Weise darstellen.

Die Beziehung kann ferner dazu benutzt werden, um in einer homologen Reihe unbekannte  $T_1$ -Werte zu berechnen, wenn wenigstens zwei, nicht zu sehr benachbarte  $T_1$ -Werte der Reihe bekannt sind. Ist von dem Stoff mit unbekanntem  $T_1$ -Wert dann wenigstens ein Meßpunkt ( $v$ - $T$ ) bekannt, so ist auch die „Steilheit“ berechenbar:

$$n = \frac{f(v)}{\log T_1 - \log \bar{T}} \quad (11)$$

In Tab. 3 sind für die von uns ausgewerteten homologen Reihen die Konstanten  $a$  und  $b$  angegeben.

Tabelle 3

Homologe Reihe	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>n</i> -Alkylcyclohexane . . . . .	83,2	111
<i>n</i> -Alkylbenzole . . . . .	86,7	79
<i>n</i> -Alkylcyclopentane . . . . .	92,7	76
Olefine . . . . .	92,2	55
Paraffine . . . . .	86,3	83
Cyclohexylglykoläther . . . . .	82,1	100
Phenylglykoläther . . . . .	68,7	142
Benzylglykoläther . . . . .	71,3	126
<i>n</i> -Hexylglykoläther . . . . .	88,2	50
Symm. Pentaerythritäther	59,8	136

Zur Berechnung einiger Siedeentropien: Es wurde vermutet<sup>11</sup>, daß dem abnormalen Viskositäts—Temperatur-Verhalten der Phenyläther auch ein höherer Wert der Siedeentropie entspricht. Nach der Troutonschen Regel sind die molaren Siedeentropien aller unassozierten Flüssigkeiten einander gleich. Assoziierte Flüssigkeiten, z. B. Alkohole und Wasser, zeigen größere Abweichungen vom Normalwert nach oben. Es wurden nun aus Dampfdruckmessungen, die in der Literatur<sup>12</sup> aufgefunden wurden, für die unten aufgeführten Äther, Kohlenwasserstoffe und Alkohole

die Troutonschen Konstanten  $\frac{L}{T_s}$  in cal/°K berechnet. Um die Vergleichbarkeit der Werte zu gewährleisten, hatten wir Stoffe gleicher „Kettenlänge“ und also auch fast gleichen Molekulargewichts ausgewählt, ferner wurden stets die Sättigungsdampfdrucke 100 mm und 760 mm mit den dazugehörigen absoluten Temperaturen zur Berechnung benutzt. Aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung leitet man dann leicht für die Berechnung der molaren Siedeentropie ab:

$$\frac{L}{T_{760}} = \frac{4,573 \log 7,6}{\frac{T_{760}}{T_{100}} - 1} \text{ cal/°K} \quad (12)$$

Daraus ergaben sich folgende Werte für  $\frac{L}{T_{760}} = \frac{L}{T_s}$  in cal/°K:

n-Nonan	23,1	n-Propylbenzol	22,7
Di-n-butyläther	23,2	Phenetol	24,2
n-Octanol(1)	27,4	β-Phenyläthanol	26,0

<sup>11</sup> Vgl. S. 927, Ende Absatz 2.

<sup>12</sup> Landolt-Börnstein, 2. Bd., Tab. 2, 6. Aufl. 1960, S. 89; R. R. Dreisbach und S. A. Shrader, Ind. Engng. Chem. 41, 2879 (1949).

Man stellt also fest, daß sich der Wert für den Phenyläther wesentlich vom Wert des zugehörigen Kohlenwasserstoffs entfernt und sich dem Wert des entsprechenden, assoziierten Alkohols nähert, während im Fall des Dialkyläthers die Werte von Kohlenwasserstoff und Äther übereinstimmen und nur der Alkohol den höheren Wert zeigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sei für die Förderung dieser 1958 bis 1960 durchgeführten Untersuchungen bestens gedankt.