

## Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern, 9. Mitt.<sup>1</sup>:

Über die Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge bei  
Äther-Estern des Äthylenglykols im Vergleich zu anderen  
homologen Reihen

Von

**R. Riemschneider und J. Sickfeld**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem<sup>2</sup>

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1962)\*

Es wird eine mathematische Beziehung für die Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge und der Temperatur bei verschiedenen homologen Reihen gefunden. Unter der Voraussetzung linearer Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur in dem untersuchten Temperaturintervall von 20—100<sup>o</sup><sup>3</sup> wird aus dieser Beziehung eine Gleichung abgeleitet, welche die Abhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten von der Kettenlänge angibt.

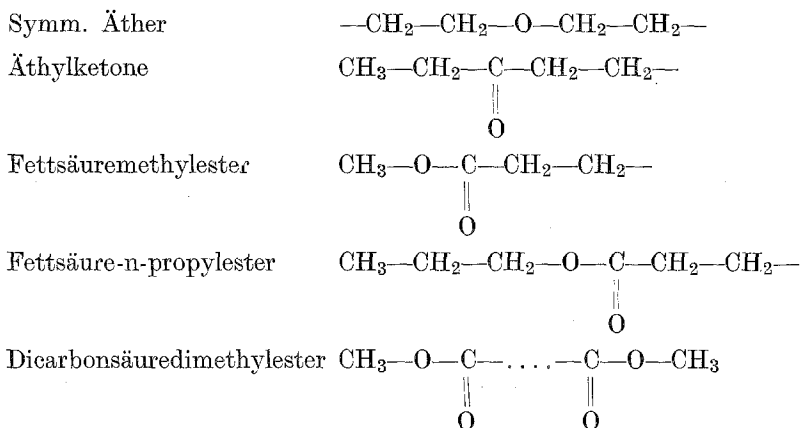
Im Rahmen von Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution und den physikalischen Eigenschaften von Äthern wurde das Dichte—Temperaturverhalten einiger neu synthetisierter gemischter Äther-Ester sowie einiger Diäther des Äthylenglykols untersucht (Tab. 1) und zu anderen homologen Reihen in Beziehung gesetzt. Außer den Paraffinen zogen wir folgende homologe Reihen zum Vergleich heran:

\* Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Abhandlung zusammen mit der 7. und 8. Mitt.

<sup>1</sup> 6. Mitt. dieser Reihe: Mh. Chem. **91**, 48 (1960); 7. und 8. Mitt.: Mh. Chem. **93**, 911 und 922 (1962).

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

<sup>3</sup> Sämtliche Temperaturen in Celsius-Graden.



Diese Reihen sind dadurch gekennzeichnet, daß bei ihnen die bei den Paraffinen ungestörte Kohlenwasserstoffkette durch eine oder mehrere „Fremdgruppen“ verschieden großer Polarität unterbrochen wird und daß die Ketten weder Verzweigungen noch freie funktionelle Gruppen aufweisen.

#### *Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge*

Um vergleichende Aussagen machen zu können, definierten wir als Kettenlänge (Kettengliederzahl  $Z$ ) die Summe der C-Atome und der Kettensauerstoffatome. Eine Ausnahme bildeten die Dicarbonsäurediester, bei denen ein Kettensauerstoffatom unberücksichtigt blieb. Stellt man unter diesen Voraussetzungen die Dichtewerte für bestimmte, übereinstimmende Temperaturen  $t$  — wir wählten die Temperaturen von 20, 50 und 100° — gegen den Kehrwert der Kettengliederzahl  $Z$  graphisch dar (vgl. Abb. 1 und 2\*), so erhält man Gerade, für die als mathematische Beziehung folgende allgemeine Gleichung gilt,

$$D_4^t = D_Z^t = \infty + \frac{a_t}{Z} \quad (1)$$

wenn  $Z$  größer als 8 ist. Die Dichtewerte für 20, 50 und 100° wurden entweder direkt der Literatur<sup>6, 7, 8</sup> entnommen oder rechnerisch mit

\* Bei 50° ergeben sich ähnliche Geraden.

<sup>6</sup> Dichtewerte für Paraffine aus *Beilstein*, Hdb. org. Chem. III. Erg. Wk., Bd. 1, 1958 und aus *F. D. Rossini*, Selected Values of Physic. and Thermodyn. Prop. of Hydrocarbons and rel. Compounds, Pittsburgh 1953.

<sup>7</sup> Dichtewerte für symm. Äther, Äthylketone u. Dicarbonsäurediester aus *Beilstein* III. Erg. Wk., Bd. 1 u. 2 u. aus *A. J. Vogel*, J. Chem. Soc. [London] 1948, 616.

<sup>8</sup> Dichtewerte für Fettsäureester von *A. J. Vogel*, Loc. cit.<sup>7</sup> u. von *C. W. Bouhorst*, *P. M. Althouse* und *H. O. Triebold*, Ind. Engng. Chem. 40, 2379 (1948).

Tabelle 1. Dichte und Ausdehnungskoeffizienten von Äther-Estern und Diäthern des Äthylenglykols

Formel <sup>4</sup>	$D_4^{20}$	$D_4^{50}$	$D_4$ (bei °C)	$D_4^{100^5}$	$\gamma \cdot 10^{-4}$
$n-C_3H_7-O-CH_2-CH_2-OCO-n-C_7H_{15}$	0,9026	0,8776	0,8472 (86,2)	0,8356	8,37
$n-C_3H_7-O-CH_2-CH_2-OCO-n-C_8H_{17}$	0,9000	0,8759	0,8490 (82,4)	0,8345	8,17
$n-C_3H_7-O-CH_2-CH_2-OCO-n-C_9H_{19}$	0,8965	---	---	---	---
$n-C_3H_7-O-CH_2-CH_2-OCO-n-C_{11}H_{23}$	0,8917	0,8685	0,8433 (82,4)	0,8298	7,75
$n-C_3H_7-O-CH_2-CH_2-OCO-n-C_{13}H_{27}$	0,8868	0,8644	0,8375 (85,7)	0,8268	7,50
$n-C_6H_{13}-O-CH_2-CH_2-OCO-n-C_7H_{15}$	0,8927	0,8696	0,8449 (81,1)	0,8303	7,82
$n-C_6H_{13}-O-CH_2-CH_2-OCO-n-C_8H_{17}$	0,8911	0,8678	0,8438 (80,5)	0,8286	7,82
$n-C_6H_{13}-O-CH_2-CH_2-OCO-n-C_9H_{19}$	0,8881	0,8656	0,8416 (81,1)	0,8273	7,61
$n-C_6H_{13}-O-CH_2-CH_2-OCO-n-C_{11}H_{23}$	0,8853	0,8633	0,8414 (79,1)	0,8259	7,43
$n-C_6H_{13}-O-CH_2-CH_2-OCO-n-C_{13}H_{27}$	0,8818	0,8601	0,8370 (81,5)	0,8237	7,28
$n-C_6H_{13}-O-CH_2-CH_2-O-n-C_4H_9$	0,8449	0,8229	0,7990 (77,6)	0,7812	7,97
$n-C_6H_{13}-O-CH_2-CH_2-O-n-C_9H_{19}$	0,8451	0,8234	0,8021 (79,0)	0,7867	7,29
$n-C_6H_{13}-O-CH_2-CH_2-O-n-C_{11}H_{23}$	0,8453	0,8242	0,8011 (81,2)	0,7876	7,22

<sup>4</sup> Herstellungsvorschriften in der 10. Mitt. dieser Reihe (bisher nicht veröffentlicht).

<sup>5</sup> Diese Werte wurden extrapoliert.

Hilfe der Ausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  ermittelt. Aus Abb. 1—2 ist abzulesen, daß  $D_{Z=\infty}$  bei einer bestimmten Temperatur  $t$  für alle betrachteten homologen Reihen den gleichen Wert besitzt, und zwar bei

$$20^\circ : D_{Z=\infty} = 0,848$$

$$50^\circ : D_{Z=\infty} = 0,832$$

$$100^\circ : D_{Z=\infty} = 0,805$$

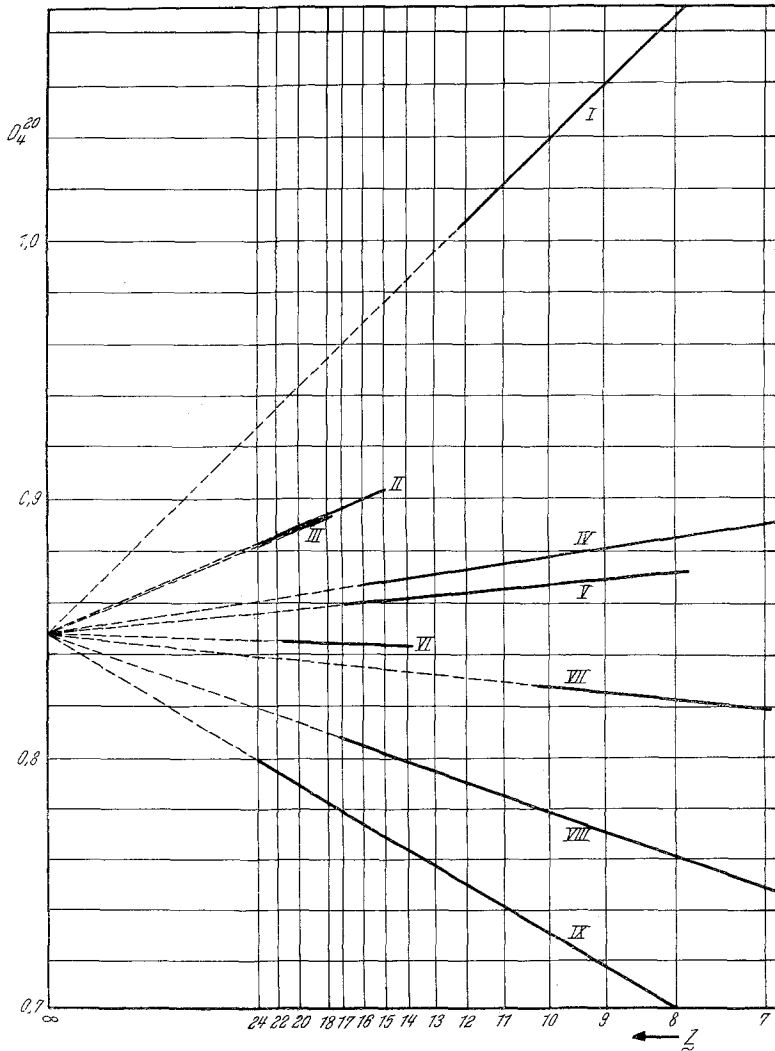


Abb. 1. Dichte bei  $20^\circ$  in Abhängigkeit vom Kehrwert der Kettengliederzahl  $Z$   
 I Dicarbonsäuredimethylester; II Propylglykolester; III Hexylglykolester; IV Fettsäuremethylester; V Fettsäurepropylester; VI Hexylglykoläther; VII Äthylketone; VIII symm. Äther; IX Paraffine

Diese Werte lassen sich durch die Gleichung

$$D_{Z=\infty} = 0,8588 - 0,000538 \cdot t \quad (2)$$

mathematisch darstellen, wodurch sich Gleichung (1) weiter verallgemeinern läßt:

$$D'_4 = 0,8588 - 0,000538 \cdot t + \frac{a_t}{Z} \quad (3)$$

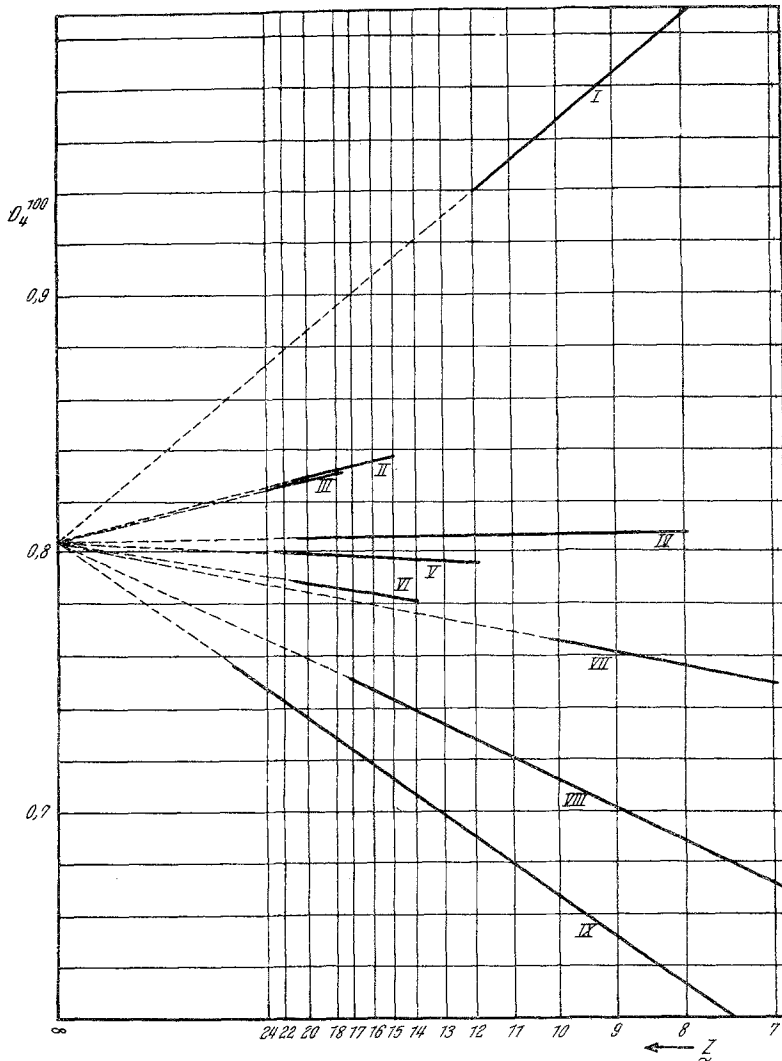


Abb. 2. Dichte bei 100° in Abhängigkeit vom Kehrwert der Kettengliederzahl  $Z$

I Dicarbonsäuredimethylester; II Propylglykolester; III Hexylglykolester; IV Pottsäuremethylester; V Fettsäurepropylester; VI Hexylglykoläther; VII Äthylketone; VIII symm. Äther; IX Paraffine

Der  $a_t$ -Wert, welcher eine homologe Reihe charakterisiert (vgl. Tab. 2), ist eine lineare Funktion der Temperatur und kann daher für jede beliebige Temperatur zwischen 20 und 100° leicht graphisch oder rechnerisch aus einer Gleichung 1. Grades bestimmt werden. Mit Hilfe von Gleichung 3 und dem auf diese Weise zu ermittelnden  $a_t$ -Wert kann die Dichte für jedes beliebige Glied der untersuchten homologen Reihen, welches aus mehr als 8 Kettengliedern besteht und sich im flüssigen Aggregatzustand befindet, bei jeder beliebigen Temperatur zwischen 20 und 100° rechnerisch ermittelt werden.

Tabelle 2.  $a_t$ -Werte

Homologe Reihe	$a_{20}$	$a_{50}$	$a_{100}$
Paraffine . . . . .	— 1,180	— 1,263	— 1,373
Symm. Äther . . . . .	— 0,704	— 0,787	— 0,920
Äthylketone . . . . .	— 0,214	— 0,275	— 0,392
Hexylglykoläther . . . . .	— 0,07	— 0,152	— 0,349
Fettsäuremethylester . . . . .	+ 0,299	+ 0,193	+ 0,012
Fettsäure-n-propylester . . . . .	+ 0,194	+ 0,088	— 0,092
Propylglykolester . . . . .	+ 0,82	+ 0,69	+ 0,465
Hexylglykolester . . . . .	+ 0,805	+ 0,678	+ 0,452
Dicarbonensäuredimethylester . . . . .	+ 1,92	+ 1,80	+ 1,625

Zur Überprüfung von Gl. (1) verglichen wir 166 von uns ermittelte oder der Literatur entnommene Dichtewerte bei 20, 50 und 100° von 57 Gliedern der 9 homologen Reihen mit den berechneten Werten und stellten fest, daß die berechneten Werte in 88 Fällen (53,4%) in einem Fehlerbereich von 0—0,05% der gefundenen Werte lagen, in 35 Fällen (21,2%) in einem Fehlerbereich von 0,05—0,1%, in 24 Fällen (14,5%) in einem Fehlerbereich von 0,1—0,15% und daß sie in 18 Fällen (10,9%) über 0,15% von den in der Literatur angegebenen Werten abwichen. Abweichungen über 0,1% dürften teilweise darauf zurückzuführen sein, daß in der Literatur angegebene Werte, besonders von höheren Gliedern homologer Reihen, manchmal nicht ganz zuverlässig sind, was durch die Tatsache unterstützt wird, daß von verschiedenen Autoren angegebene Dichtewerte eines Stoffes oft um mehr als 0,1% voneinander abweichen. Die Gleichungen (1) bzw (3) bieten in solchen Fällen die Möglichkeit, aus einer Anzahl voneinander abweichender Literaturwerte durch Vergleich mit dem berechneten Wert den wahrscheinlichsten Literaturwert zu erkennen. Sie machen es weiterhin möglich, das Dichte—Temperaturverhalten von noch nicht dargestellten Zwischengliedern der untersuchten homologen Reihen mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1\%$  vorherzusagen.

*Ausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit von der Kettenlänge*

Da die Dichte der von uns untersuchten Substanzen in dem beobachteten Temperaturintervall eine lineare Funktion der Temperatur ist,

konnten wir die Ausdehnungskoeffizienten rechnerisch aus den Dichtewerten bei zwei genügend weit entfernten Temperaturen ermitteln (Tab. 1, letzte Spalte).

Indem wir die Voraussetzung linearer Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur auf Gleichung 3 anwandten, gelangten wir zu folgender

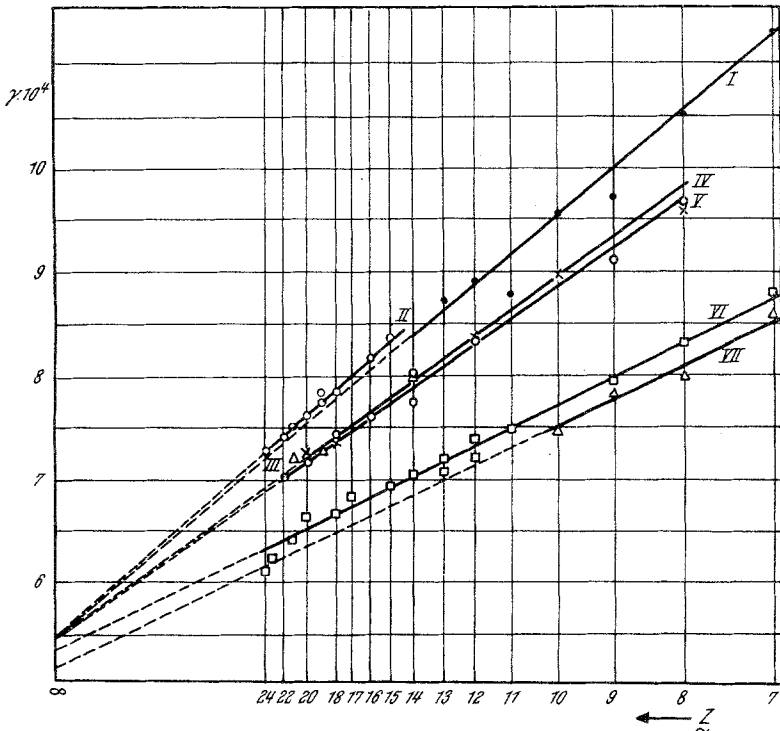


Abb. 3. Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Kehrwert der Kettenlänge  
 I Dicarbonsäuredimethylester ●; II und III Hexylglykolester ○; IV Fettsäuremethylester × und Hexylglykoläther △; V Fettsäurepropylester ○; VI Paraffine □; VII Äthylketone △

Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und der Kettengliederzahl  $Z$ :

$$\frac{D^{t_1} - D^{t_2}}{t_2 - t_1} = \gamma = 0,538 \cdot 10^{-3} + \frac{a_{t_1} - a_{t_2}}{(t_2 - t_1) \cdot Z} \quad (4)$$

Nach dieser Gleichung müßte die graphische Darstellung der Ausdehnungskoeffizienten gegen  $1/Z$  bei allen homologen Reihen Gerade ergeben, welche die Ordinate bei  $0,538 \cdot 10^{-3}$  schneiden. Abb. 3 zeigt, daß bei dieser Darstellungsweise Ausgleichsgerade erhalten werden, welche die Ordinate im Bereich  $0,52-0,55 \cdot 10^{-3}$  schneiden, was als befriedigende Bestätigung für Gl. (4) angesehen werden kann. Nur für

die homologe Reihe der symm. Äther ist die Übereinstimmung nicht so gut. Die Ursache dafür wird noch untersucht.

Es ist festzustellen, daß die Beziehungen zwischen Dichte, Kettenlänge und Temperatur von der Anzahl und der Polarität der in die Kohlenwasserstoffkette eingebauten „Fremdgruppen“ abhängig sind. So ist der Anstieg der  $\gamma(1/Z)$ -Geraden bei den Dicarbonsäurediestern größer als bei Fettsäureestern, der Anstieg der  $\gamma(1/Z)$ -Geraden bei Fettsäureestern größer als bei Paraffinen. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Beobachtungen, welche bei der Untersuchung der Steilheiten der Viskosität in Abhängigkeit von der Kettenlänge bei verschiedenen homologen Reihen gemacht worden sind<sup>1</sup>. Weitere Untersuchungen über die Abhängigkeit anderer physikalischer Eigenschaften vom Aufbau homologer Reihen sind im Gange.