

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
LABORATORIUM — AMSTERDAM

3996-30/301 et al.
130

BERICHT : 8975

TITEL : Physikalisch-chemisches
Verhalten einer Anzahl
Kohlenwasserstoffe mit
mehr als zwanzig Kohlen-
stoffatomen.

VERFASSER : Dr. W. M. Mazee.

DATUM : 9. Januar 1943.

3 Ex. B.P.M. Haag RD
2 Ex. Rhenania.

S C H L Ü S S E L

Seite

ZUSAMMENFASSUNG

EINLEITUNG

ERSTES KAPITEL

BEREITUNGSWEISE DER KOHLENWASSERSTOFFE

I. Normale Kohlenwasserstoffe

II. Verzweigte Kohlenwasserstoffe

III. Cyclische Kohlenwasserstoffe

ZWEITES KAPITEL

1. Bestimmung des Schmelzpunktes und des Siedepunktes der Kohlenwasserstoffe und Berechnung der Verdampfungswärme aus den Siedepunkten bei verschiedenem Druck

2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Brechungsindex der Kohlenwasserstoffe in flüssigem Zustande

3. Bestimmung der Viskosität der Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Temperaturen

4. Anilinpunkte verschiedener Kohlenwasserstoffe

5. Bestimmung der Schmelzwärme, der Transformationswärme und der spezifischen Wärme der Kohlenwasserstoffe

6. Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe in festem Zustand

7. Bestimmung der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen

DRITTES KAPITEL

MISCHUNGEN VON KOHLENWASSERSTOFFEN

A. Bestimmung der Viskosität von Mischungen von Kohlenwasserstoffen

B. Das Verhalten einiger binären Systeme

=====

TITEL: Physikalisch-chemisches Verhalten einer Anzahl Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwanzig Kohlenstoffatomen.

VERFASSEN: Dr. W. M. Mazee

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wurden synthetisch verschiedene Kohlenwasserstoffe, worunter gesättigte mit einer normalen Kette und gesättigte mit einer verzweigten Kette, sowie einige cyclische, bereitet. Die meisten wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. H. J. Backer in Groningen, einige im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. P. Wibaut in Amsterdam und einige im Laboratorium der Bataafsche Petroleum Maatschappij hergestellt.

Bei der Bereitung wurde sehr viel Sorgfalt auf die Reinheit der Produkte verwendet. Danach sind die Produkte von uns einer wiederholten Umkristallisierung unterworfen. Es wurden von uns die folgenden Konstanten an einer Anzahl dieser Kohlenwasserstoffe bestimmt: Schmelzpunkt, Siedepunkt, Brechungsindex, spezifisches Gewicht in flüssigem und festem Zustande, Viskosität, spezifische Wärme, Transformationswärme, Schmelzwärme und Anilinpunkt.

Von zwei Kohlenwasserstoffen, dem normalen Heneikosan und dem normalen Tetrakosan, wurde auf unserm Wunsch durch Prof. Dr. J. M. Bijvoet eine Anzahl Röntgenaufnahmen gemacht.

Auch wurde die Löslichkeit bestimmt von: n. Heneikosan in 2.2.4-Trimethylpentan, n. Trikosan in 2.2.4-Trimethylpentan, n. Tetrakosan in Aceton, Athanol, Chloroform, 2.2.4-Trimethylpentan und Toluol, n. Hentriakontan in 2.2.4-Trimethylpentan.

Angefangen wurde mit dem Studium des Verhaltens einiger binären Mischungen, nämlich: n. Heneikosan-n. Trikosan, n. Heneikosan-n. Hentriakontan und n. Tetrakosan-13-Methylpentakosan. Im ersten Falle trat Mischkristallbildung zwischen den Komponenten auf, in den zwei letztgenannten Fällen ein Eutektikum.

Auch wurden die Viskositäten der Mischungen dieser Kohlenwasserstoffe gemessen. Der gemessene Wert wurde mit den nach einer logarithmischen Gleichung und nach einer Fluiditätsgleichung berechneten Werten verglichen. Die logarithmische Gleichung ergab für die untersuchten Fälle die kleinsten Abweichungen.

EINLEITUNG.

In diesem Bericht sind die Ergebnisse der Messungen einer Anzahl Konstanten von reinen Kohlenwasserstoffen mit mehr als zwanzig Kohlenstoffatomen zusammengestellt. Diese Messungen wurden im Laufe einiger Jahre durchgeführt. Wie sich an verschiedenen Stellen herausstellt, sind die Messungen noch nicht beendet worden. Infolgedessen müssen ab und zu unsichere Schlussfolgerungen gezogen werden.

Erweiterung der Messungen entweder an noch nicht untersuchten Fällen oder an bereits untersuchten Fällen, wobei an der Richtigkeit der Ergebnisse gezweifelt wird, würde in diesem Zusammenhang sehr wünschenswert sein.

ERSTES KAPITEL.

BEREITUNGSWEISE DER KOHLENWASSERSTOFFE.

Da die Bereitungsweise der meisten für uns hergestellten Kohlenwasserstoffe in der Literatur beschrieben ist, wird im vorliegenden Bericht von diesen Kohlenwasserstoffen nur die von uns angewendete Nachbehandlung erwähnt werden. Von den übrigen Kohlenwasserstoffen wird auch eine kurze Beschreibung der Bereitungsweise gegeben werden.

1. NORMALE KOHLENWASSERSTOFFE.

n.Henekosan, C₂₁H₄₄:

Die Bereitung ist im Rec.Trav.Chim. 55, 903 (1936) beschrieben. Das Produkt wurde von uns fünfmal aus einer sehr grossen Menge Athanol und danach noch dreimal aus Ather umkristallisiert. Der Schmelzpunkt, bestimmt in einer Kapillare, betrug dann 40.3 - 40.4 ° C.

n.Trikosan, C₂₃H₄₈:

Die Bereitung wurde gleichfalls im Rec.Trav.Chim. 55, 903 (1936) beschrieben. Von uns ist das Produkt noch fünfmal aus Ather und dreimal aus Aceton umkristallisiert worden. Der Schmelzpunkt betrug dann 47.3 - 47.4 ° C.

n.Tetrakosan, C₂₄H₅₀:

Dodecylbromid wurde aus Dodecylalkohol, HBr und Schwefelsäure bereitet. Nach Reinigung wurde der Stoff in Natrium enthaltendes kochendes Toluol eingetroppt. Nach Umkristallisierung des entstandenen Kohlenwasserstoffes aus Toluol wurde noch achtmal aus Butanon, sechsmal aus Benzen und fünfmal aus Ather umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war dann 50.7 - 50.8 ° C.

n.Oktakosan, C₂₈H₅₈:

Tetradecylalkohol wurde mittels des essig-sauren Esters gereinigt. Dieser wurde wiederum verseift und der reine Alkohol mit HBr und Schwefelsäure in das Bromid umgesetzt. Dasselbe wurde in kochendes Toluol, in dem sich Natrium befand eingetroppt. Nach Abfiltrieren des gebildeten NaBr ist das Präparat erst aus einer Mischung von Toluol und Athanol und danach neunmal aus Athanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war dann 61.25 - 61.3 ° C.

n.Triakontan, C₃₀H₆₂:

Durch Elektrolyse von Kaliumpalmitat wurde ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 66° C erhalten. Nachdem das Produkt fünfmal aus Ether und fünfmal aus Aceton umkristallisiert worden war, betrug der Schmelzpunkt 65.8 - 65.95 ° C.

n.Hentriakontan, C₃₁H₆₄:

Dieser Stoff ist durch Erhitzung von Calciumpalmitat, das hinwiederum aus gereinigter Palmitinsäure (Schmelzpunkt 62.3 - 62.6 ° C) hergestellt worden war, bereitet worden. Das durch Destillation aus Calciumpalmitat erhaltene Palmiton wurde nach der Methode von Clemmensen reduziert. Der Kohlenwasserstoff wurde danach fünfmal aus Benzen, sechsmal aus Ether und nochmals sechsmal aus Benzen umkristallisiert. Der Schmelzpunkt betrug dann 67.2 - 67.3 ° C.

n.Tetratriakontan, C₃₄H₇₀:

Der Kohlenwasserstoff ist durch Elektrolyse von Kaliumstearat bereitet. Nach einmaliger Umkristallisierung aus Ether betrug der Schmelzpunkt 72 - 73 ° C. Die weitere Reinigung erfolgte durch fünfzehnmaliger Umkristallisierung aus Ether. Der Schmelzpunkt war sodann 72.6 - 72.7 ° C.

n.Pentatriakontan, C₃₅H₇₂:

Für die Bereitung kann auf Rec.Trav.Chim. 59, 933 (1940) verwiesen werden. Das Produkt wurde noch dreimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, wonach der Schmelzpunkt 74.4 - 74.5 ° C betrug.

n.Hexatriakontan, C₃₆H₇₄:

Die Bereitung ist im Rec.Trav.Chim. 59, 933 (1940) beschrieben. Nach Destillation in Vakuum und nach achtzehnmaliger Umkristallisierung betrug der Schmelzpunkt 75.8 - 75.85 ° C.

n.Tetrakontan, C₄₀H₈₂:

Im Rec.Trav.Chim. 59, 933 (1940) ist die Bereitung erwähnt. Eine weitere Reinigung wurde von uns noch nicht vorgenommen.

n.Tritetrakontan, C₄₃H₈₈:

Auch diese Bereitungsweise ist im Rec.Trav. Chim. 59, 933 (1940) beschrieben. Danach wurde der Stoff zwanzigmal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Der Schmelzpunkt betrug dann 85.25 - 85.35 ° C.

II. VERZWEIGTE KOHLENWASSERSTOFFE.

2-Methyltrikosan, C₂₄H₅₀:

Die Bereitungsmethode ist im Rec.Trav.Chim. 55, 903 (1936) zu finden. Die weitere Reinigung erfolgte indem fünfmal aus Äther, dreimal aus Äthanol, wieder einmal aus Äther und nochmals achtmal aus Äthanol umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt betrug danach 37.6 - 37.65 ° C.

2.2-Dimethyldokosan, C₂₄H₅₀:

Die Bereitungsweise ist im Rec.Trav.Chim. 55, 903 (1936) beschrieben. Schliesslich wurde das Präparat viermal aus Äther umkristallisiert; danach betrug der Schmelzpunkt 34.8 - 34.95 ° C.

13-Methylpentakosan, C₂₆H₅₄:

Im Rec.Trav.Chim. 55, 903 (1936) ist die vollständige Bereitungsmethode beschrieben; die weitere Reinigung erfolgte durch fünfmalige Umkristallisierung aus Äthanol und fünfmalige Umkristallisierung aus Aceton. Schmelzpunkt 22.85 - 22.95 ° C.

10.Nonylnonadekan, C₂₈H₅₈:

Auch die Bereitungsweise dieses Stoffes ist im Rec.Trav.Chim. 55, 903 (1936) zu finden. Es wurde keine weitere Reinigungsmethode angewendet.

7.12-Dimethyl-9,10-Dihexyloktadekan C₃₂H₆₆:

Der Stoff wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Wibaut nach einer Vorschrift von Lerer in "Ann. de l'Office Nat. des Combustibles Liquides" 1933, Seite 712, bereitet. Oktanol-2 wurde zu Dikaprylalkohol (Ber. 34, 3247) kondensiert. Der Alkohol wurde in Jodid umgesetzt und mit Natrium und Toluol behandelt. Daraus wurde der Kohlenwasserstoff erhalten. Das hellgelb gefärbte Präparat wurde

in Ather gelöst und mit Norit und Terrana behandelt
bis kein geruchloser, farbloser Stoff erhalten wurde.
Der Erstarrungspunkt lag bei etwa - 78° C.

22-Methyltritetrakontan (Methyldihenkosylmethan) C₄₄H₉₀

Die Bereitungsmethode ist im Rec.Trav.Chim.
59, 933 (1940) beschrieben. Nach dreimaliger Umkristal-
lisierung aus Tetrachlorkohlenstoff betrug die stabile
Schmelztrecke 66.6 - 66.7 ° C. Laut der Beschreibung
in der obengenannten Zeitschrift hat der Stoff auch
einen metastabilen Schmelzpunkt bei 61.5 - 62° C.

III. CYCLISCHE KOHLENWASSERSTOFFE.

1-Cyclohexyloktadekan, C₂₄H₄₈

Man findet die Bereitungsweise dieses Kohlen-
wasserstoffes im Rec.Trav.Chim. 55, 903 (1936)
beschrieben.

Nachdem der Stoff noch zwölf Male aus
Aceton umkristallisiert worden war, betrug der Schmelz-
punkt 41.5 ° C - 41.6° C.

1-Cyclohexyl-2-Hexahydrobenzylheptadekan, C₃₀H₅₈

Dieser Kohlenwasserstoff wurde im Laboratorium
des Herrn Prof. Wibaut nach einer Vorschrift von
S.Landau & J.Cech (Coll.Trav.Chim. Tschechoslovaquie
(1934) VI, 427) bereitet.

Palmitinsäure wurde in den Athylester umge-
setzt. Benzylchlorid wurde mit Essigester und dem
Athylester behandelt und danach mit Wasser in ein
Karbinol umgesetzt (1-Phenyl-2-Benzyl-Heptadekan-2-cl).
Dieses Karbinol wurde dehydratiert und der ungesät-
tigte Kohlenwasserstoff wurde zu 1-Phenyl-2-Benzyl-
heptadecen-2 hydriert.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff 1-Cyclo-
hexyl-2-Hexahydrobenzylheptadekan hatte einen Erstar-
rungspunkt von 3.4° C. Der Schmelzpunkt betrug
4.8 - 7.0 ° C. Der Stoff wurde von uns noch dreimal
aus Ather umkristallisiert.

ZWEITES KAPITEL.

1) BESTIMMUNG DES SCHMELZPUNKTES UND DES SIEDEPUNKTES
DER KOHLENWASSERSTOFFE UND BERECHNUNG DER VERDAMPFUNG-
WÄRME AUS DEN SIEDEPUNKTEN BEI VERSCHIEDENEM DRUCK.

Der Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffe
wurde bestimmt indem eine kleine Menge des gereinig-
ten Präparates in eine Kapillare eingebracht wurde.

Die Kapillare wurde darauf neben einem Thermometerreservoir in ein Becherglas mit konzentrierter Schwefelsäure gestellt. Die Schwefelsäure wurde kräftig gerührt und gleichzeitig äusserst langsam aufgewärmt. Mit einer Lupe wurde das Präparat in der Kapillare beobachtet. Sowohl der Anfangsschmelzpunkt wie der Endschmelzpunkt wurden notiert. Unter Anfangsschmelzpunkt versteht man die Temperatur, bei der sich die erste Spur Flüssigkeit in der Kapillare bildet, und unter Endschmelzpunkt die Temperatur, bei der die letzte Spur feste Substanz verschwindet.

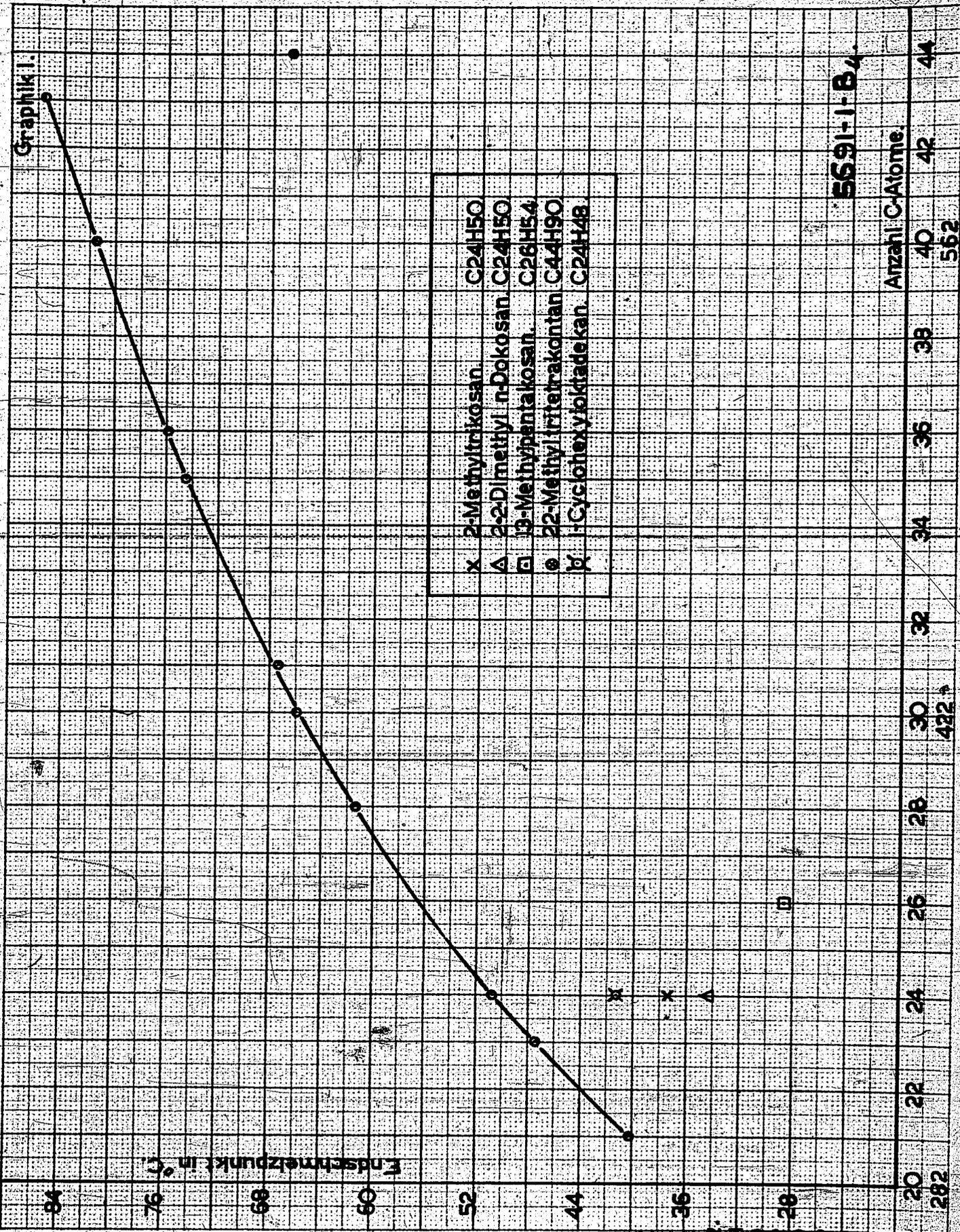
Der Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe wurde immer unter erniedrigtem Druck bestimmt. Etwa 5 g des Präparates wurden in einem eigens dazu konstruierten Apparat unter erniedrigtem Druck zum Sieden gebracht, der Dampf wurde in einem Rückflusskühler kondensiert. Wenn die Einstellung der Dampftemperatur bei einem bestimmten Druck konstant geworden war, wurde diese Temperatur als die richtige angenommen. Es stellte sich heraus, dass die auf diese Weise bestimmte Temperatur unabhängig war von der Flammhöhe, also von der Siedegeschwindigkeit; was bei einer richtigen Ablesung erwartet werden darf. Der Siedepunkt ist bei zwischen 1 - 7 mm variierenden Drucken bestimmt. Aus der Gleichung von Clapeyron :

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

in der p der Dampfdruck bei der absoluten Temperatur T darstellt, kann die molekulare Verdampfungswärme Q berechnet werden. Falls Q nicht oder praktisch nicht von der Temperatur abhängig ist, soll $\log p$ gegen $\frac{1}{T}$ ausgesetzt eine gerade Linie ergeben, was bei den Kohlenwasserstoffen im untersuchten Gebiet der Fall war.

In Zahlentafel I sind die Werte der gefundenen Schmelzpunkte zusammengestellt.

Für Zahlentafel I siehe Seite 6.



5591-1-B4

Anzahl C-Atome

20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44

Molekulargewicht

002512

TAFEL I.

C-Atome	Typus	Name des Kohlenwasserstoffes	Schmelzstrecke ° C in der Kapillare
21	Normaler $C_n H_{2n+2}$	Heptakosen	40.3 - 40.4
23		Triakosen	47.3 - 47.4
24		Tetrakosen	50.7 - 50.8
28		Oktaakosen	61.25 - 61.3
30		Triakontan	65.8 - 65.95
31		Heptatriakontan	67.2 - 67.3
34		Tetratriakontan	72.6 - 72.7
35		Pentatriakontan	74.4 - 74.5
36		Hexatriakontan	75.8 - 75.85
40		Tetrakontan	81.35 - 81.45 1)
43	n	Tritetrakontan	85.25 - 85.35
24	Verzweigtes $C_n H_{2n+2}$	2-Methyltriakosen	37.60 - 37.65
24		2,2-Dimethyl-n-dakosen	34.80 - 34.95
26		13-Methylpentakosen	20.85 - 20.95
28		10-Nonylnonadekan	- 5 a - 6 2)
32		7,12-Dimethyl-9,10-Di-n-hexyloktadekan	oa. - 78 3)
44		22-Methyltritetrakontan	66.6 - 66.7
24		$C_n H_{2n}$ $C_n H_{2n-2}$	1-Cyclohexyloktadekan
30	1-Cyclohexyl-2-Hexahydrobenzylheptadekan		4.8 - 7.0 2)

- 1) Das P. Parat ist wahrscheinlich noch nicht ganz rein.
- 2) Nicht in einer Kapillare bestimmt.
- 3) Erstarrungspunkt, nicht in einer Kapillare bestimmt.

In Graphik I sind die gefundenen Endschmelzpunkte als Funktion der Anzahl Kohlenstoffatome bzw. Molekulargewicht (der gesättigten Kohlenwasserstoffe) ausgesetzt. Wie man sieht, liegen die Schmelzpunkte der normalen Kohlenwasserstoffe auf einer fließenden Kurve. Der Schmelzpunkt eines verzweigten Kohlenwasserstoffes liegt immer niedriger als der Schmelzpunkt des normalen mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome. Die Anzahl untersuchter verzweigter Kohlenwasserstoffe ist jedoch zu gering um einen näheren Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Verzweigung nachweisen zu können.

In den nachstehenden Zahlentafeln sind die Werte der gefundenen Siedepunkte bei den verschiedenen Drucken zusammengestellt.

TAFEL 2.

 n C₁₄H₃₀ - Heptakosan.

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0,00
1.595	0.200	167.1	440.1	2272
2.02	0.305	172.4	445.4	2245
2.55	0.407	176.6	449.6	2224
3.45	0.538	183.2	456.2	2192
4.31	0.634	187.4	460.4	2172
5.38	0.731	192.6	466.6	2148
6.17	0.790	195.6	468.6	2134

TAFEL 3.

 n C₂₃H₄₈ - Trikosan.

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0,00
2.75	0.440	197.8	470.8	2124
3.52	0.547	203.4	476.4	2099
3.89	0.590	205.5	478.5	2090
5.09	0.707	211.5	484.5	2064
6.18	0.791	215.8	488.5	2046
7.18	0.866	219.4	492.4	2031

TAFEL 4.

 n C₂₄H₅₀ - Tetrakosan.

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0,00
1.995	0.300	200.0	473.0	2114
3.03	0.482	209.2	482.2	2074
3.43	0.535	212.0	485.0	2062
4.24	0.627	218.2	489.2	2044
4.99	0.698	220.1	493.1	2036
6.49	0.812	225.8	498.8	2005

TAFEL 5.

n C₈H₁₆, Oktokosan.

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0,00
1.15	0.060	220.8	493.8	2025
1.41	0.150	225.8	498.8	2005
1.76	0.245	230.0	503.0	1988
2.09	0.321	233.6	506.6	1974
2.44	0.388	237.1	510.1	1958
3.44	0.536	245.1	518.1	1928
3.97	0.599	248.3	521.3	1916

TAFEL 6.

n C₉H₁₈, Triakontan.

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0,00
2.08	0.319	250.3	523.3	1911
2.74	0.437	256.7	529.7	1888
3.17	0.501	259.8	532.8	1877
3.86	0.587	264.9	537.9	1859
4.52	0.655	268.7	541.7	1846
5.22	0.718	272.0	545.0	1835
5.81	0.764	274.8	547.8	1826

TAFEL 7.

n C₁₀H₂₀, Hextriakontan.

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0,00
1.14	0.058	244.6	517.6	1932
1.47	0.167	250.6	523.6	1910
2.28	0.357	260.3	533.3	1875
3.01	0.479	266.7	539.7	1853
3.75	0.572	271.7	544.7	1836
4.52	0.655	275.9	548.9	1822
5.37	0.730	280.1	553.1	1808

TAFEL 8.

n C₄H₁₀ Tetratriakontan.
34-70

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
0,70	0,847-1	253,0	526,0	1902
1,21	0,084	263,9	535,9	1862
1,66	0,221	271,4	544,4	1835
2,11	0,324	276,4	549,4	1820
2,38	0,377	279,35	552,35	1810
2,72	0,434	282,8	555,8	1800
3,13	0,496	285,9	558,9	1768

TAFEL 9.

n C₅H₁₂ Pentatriakontan.
35-72

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
1,02	0,010	267,8	540,8	1849
1,75	0,243	279,7	552,7	1809
2,09	0,320	283,7	556,7	1796
2,61	0,417	288,7	561,7	1780
2,85	0,455	290,7	563,7	1774
3,20	0,505	294,0	567,0	1764
3,69	0,567	297,3	570,3	1753

TAFEL 10.

n C₆H₁₄ Hexatriakontan.
36-74

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
0,67	0,174	265,3	530,3	1859
1,22	0,086	277,4	550,4	1817
1,41	0,149	280,8	553,8	1806
1,60	0,204	284,3	557,3	1794
1,83	0,262	287,3	560,3	1785
2,11	0,324	290,4	563,4	1775
2,59	0,413	294,7	567,7	1762

TAFEL 11.

n C₄₃H₈₈ Tritetraoksan

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0.00
1.02	0.009	308.0	581.0	1722
1.47	0.167	316.5	589.5	1697
1.89	0.275	321.4	594.4	1662
2.46	0.385	326.4	599.4	1668
2.97	0.473	330.9	603.9	1655
3.55	0.550	336.0	609.0	1642
3.90	0.591	338.5	611.5	1636

TAFEL 12.

2-Methyltrikosan C₂₄H₅₀

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0.00
2.07	0.317	197.1	470.1	2127
2.79	0.446	203.9	476.9	2097
3.39	0.530	207.3	480.3	2082
4.14	0.617	212.7	485.7	2059
4.82	0.683	215.8	488.8	2046
5.60	0.748	219.1	492.1	2032
7.33	0.865	224.8	497.8	2009

TAFEL 13.

C₂₄H₅₀ 2,2-Dimethyldoksan.

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0.00
1.28	0.107	183.8	456.8	2189
2.31	0.363	195.4	468.4	2135
3.26	0.515	205.9	478.9	2098
3.89	0.590	207.5	480.5	2081
4.97	0.696	212.9	485.9	2058
6.11	0.786	217.4	490.4	2039
7.03	0.847	221.1	494.1	2024

TAFEL 14.

13-Methylpentanon, $C_6H_{14}O$
25-54°

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0.00
1.12	0.050	200.5	473.3	2113
1.88	0.275	210.3	463.3	2069
2.94	0.468	219.4	492.4	2051
3.54	0.549	223.0	496.0	2016
4.32	0.635	228.0	501.0	1996
6.13	0.791	235.7	503.7	1966
7.41	0.870	239.8	512.8	1950

TAFEL 15.

10-Nylinonadkan, $C_{10}H_{20}O$
28-58°

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0.00
1.19	0.075	208.7	481.7	2076
1.69	0.228	216.2	489.2	2074
2.62	0.418	225.3	493.3	2037
3.29	0.517	230.5	503.5	1986
4.47	0.650	237.7	510.7	1958
5.08	0.706	240.3	513.3	1946
5.89	0.770	243.8	516.8	1935

TAFEL 16.

7-12-Dimethyl-9-10-Di-n-Hexyloktadekan.

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0.00
0.83	0.92-1	199.5	472.5	2116
1.09	0.036	204.6	476.6	2093
1.40	0.148	210.9	483.9	2063
1.95	0.290	217.6	490.6	2042
2.27	0.356	220.7	493.7	2027
2.56	0.408	222.6	495.6	2019
2.68	0.429	223.9	496.9	2014
3.20	0.505	227.4	500.4	2000
3.50	0.546	230.0	503.0	1988

TAFEL 17.

1-Cyclohexyloktadecan, C₂₄H₄₈

p in mm Hg	log p	t ° C	t ° K	1/T
				0.00
1.60	0.203	202.3	475.3	2104
2.16	0.335	208.5	481.5	2077
2.68	0.429	212.9	485.9	2056
3.18	0.502	216.5	489.5	2043
3.91	0.592	221.1	494.1	2024
4.20	0.623	222.5	495.5	2018
5.13	0.710	227.8	500.8	1997
6.71	0.827	234.1	507.1	1972

TAFEL 18.

1-Cyclohexyl-2-Hexahydrobenzyl-
heptadecan, C₃₀H₅₈

p in mm Hg	log p	t ° C	T ° K	1/T
				0.00
1.92	0.282	244.5	517.5	1932
2.56	0.408	250.9	523.9	1908
2.81	0.449	253.0	526.0	1901
3.19	0.504	255.8	528.8	1890
3.74	0.573	259.5	532.5	1877
3.96	0.598	260.9	533.9	1872
4.50	0.654	263.0	536.9	1862

TAFEL 19.

Kohlenwasserstoff	Name	Siedepunkt in ° C bei 3 mm Hg	Verdampfungswärme in g kal.		$\frac{d}{d'} \log p$ $\frac{1}{T}$
			Mol.	Spez.	
n C ₂₁ H ₄₄	Henoikosan	179.8	19450	65.7	4250
n C ₂₃ H ₄₈	Trikosan	199.5	20950	64.6	4585
n C ₂₄ H ₅₀	Tetrakosan	207.6	21550	63.8	4715
n C ₂₈ H ₅₈	Oktakosan	242.0	22400	56.9	4900
n C ₃₀ H ₆₂	Triakontan	258.5	23900	56.6	5235
n C ₃₁ H ₆₄	Hentriakontan	256.2	25100	57.6	5490
n C ₃₄ H ₇₀	Tettriakontan	285.4	28600	54.0	5645
n C ₃₅ H ₇₂	Pentatriakontan	292.3	26650	54.1	5825
n C ₃₆ H ₇₄	Hexatriakontan	298.4	27450	54.2	6000
n C ₄₃ H ₈₈	Tritetrakontan	332.0	31400	52.0	6870
C ₂₄ H ₅₀	2-Methyltrikosen	205.0	20950	62.0	4585
C ₂₄ H ₅₀	2-2-Dimethyl-n-d-kosen	201.5	20500	60.6	4485
C ₂₆ H ₅₄	13-Methylpentakosan	219.9	23200	63.4	5070
C ₂₉ H ₅₈	10-Nonylnonadakan	228.3	22400	56.8	4910
C ₃₂ H ₆₄	7-12-Dimethyl-9-10-Di-n-Hexyl- Oktadeken	226.0	22700	50.4	4995
C ₂₄ H ₄₈	1-Cyclohexyloktadeken	215.3	21400	63.7	4575
C ₃₀ H ₅₈	1-Cyclohexyl-2-Hexahydrobenzyl- heptadeken	254.9	23495	56.2	5140

In Graphik 2 sind die Werte von $\log p$ gegen $\frac{1}{T}$ ausgesetzt. Man sieht, dass die erhaltenen Punkte gut mittels einer geraden Linie vereinigt werden können.

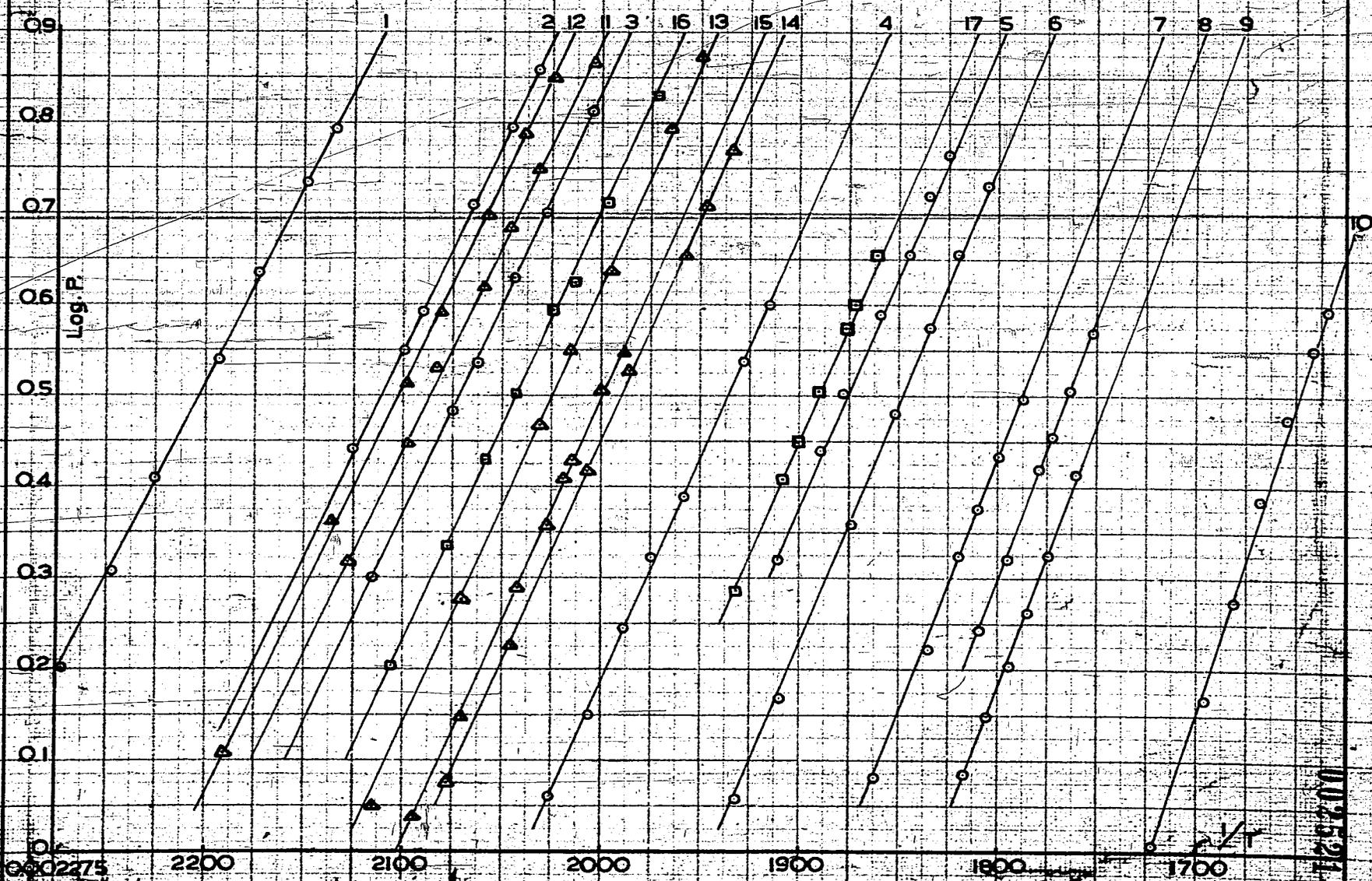
Die Verdampfungswärme ist also nicht abhängig von der Temperatur im untersuchten Gebiet. Die Werte für die Verdampfungswärme, berechnet aus der Neigung der genannten Linien, findet man in Zahlentafel 19 zusammengestellt. Sowohl die spezifische wie die molekulare Verdampfungswärme sind berechnet. Zum Vergleich der Siedepunkte der verschiedenen Kohlenwasserstoffe sind deren Werte bei 3 mm Quecksilberdruck gleichfalls in Zahlentafel 19 zusammengestellt, während sie in Graphik 3 gegen die Anzahl Kohlenstoffatome bzw. das Molekulargewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe ausgesetzt sind. Die Siedepunkte der normalen Kohlenwasserstoffe liegen auf einer fließenden Linie. Die Siedepunkte der untersuchten verzweigten Kohlenwasserstoffe liegen bis auf eine Ausnahme, nämlich den des 1-Cyclohexyloktadekans, unterhalb des Siedepunktes des normalen Kohlenwasserstoffes mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome.

2) BESTIMMUNG DES SPEZIFISCHEN GEWICHTES UND DES BRECHUNGSINDEXES DER KOHLENWASSERSTOFFE IN FLÜSSIGEM ZUSTANDE.

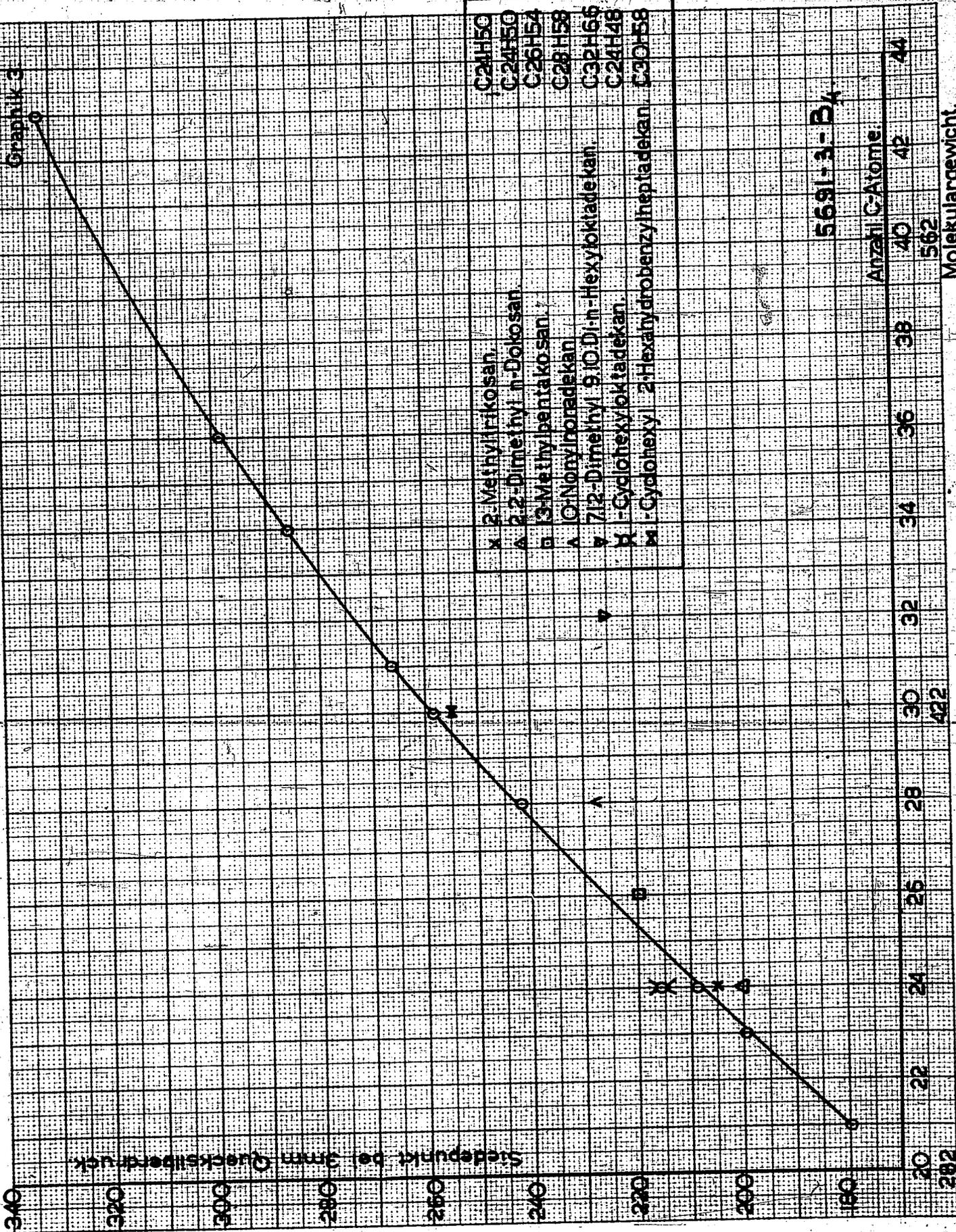
Das spezifische Gewicht wurde in einem

Graphik. 2.

- | | | |
|---|------|------|
| 1. n- Heptakosan | C 21 | H 44 |
| 2. n- Trikosan | C 23 | H 48 |
| 3. n- Tetrakosan | C 24 | H 50 |
| 4. n- Oktakosan | C 28 | H 58 |
| 5. n- Triakontan | C 30 | H 62 |
| 6. n- Hentriakontan | C 31 | H 64 |
| 7. n- Tetratriakontan | C 34 | H 70 |
| 8. n- Pentatriakontan | C 35 | H 72 |
| 9. n- Hexatriakontan | C 36 | H 74 |
| 10. n- Tritetrakontan | C 43 | H 88 |
| 11. 2-Methyltrikosan | C 24 | H 50 |
| 12. 2-2-Dimethyln-Dokosan | C 24 | H 50 |
| 13. 13-Methylpentakosan | C 26 | H 54 |
| 14. 10-Nonylnonadekan | C 28 | H 58 |
| 15. 7,12-Dimethyl-9-10-Di-n-Hexyloktadekan | C 32 | H 66 |
| 16. 1-Cyclohexyloktadekan | C 24 | H 48 |
| 17. 1-Cyclhexyl-2-Hexahydrobenzylheptadekan | C 30 | H 58 |



Graphik 3

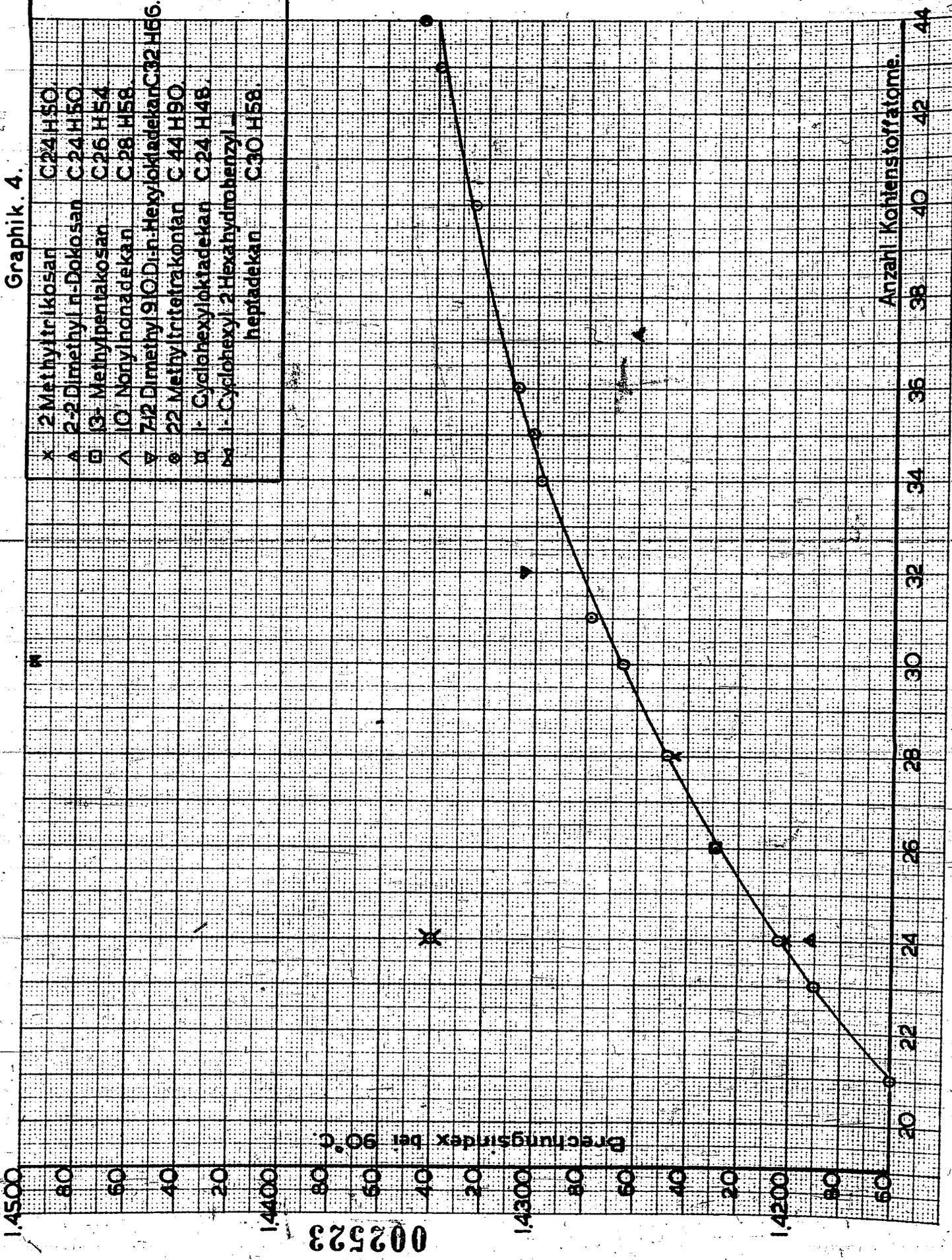


- x 2-Methyltrikosan. C24H50
- A 2,2-Dimethyl-n-Dokosan. C24H50
- 3-Methylpentakosan. C26H54
- △ C-Nonylheptadekan. C28H58
- ▽ 7,12-Dimethyl 9,10-Di-n-Hexyloktadekan. C32H66
- ⊕ 1-Cyclohexyloktadekan. C24H48
- ⊖ 1-Cyclohexyl 2-Hexyldrobenzylheptadekan. C30H58

5691-3-B_K

Anzahl C-Atome
562
Molekulargewicht

Graphik 4.



5691-4-B4.

weiten Hals und einem sorgfältig eingeschliffenen Stopfen, wodurch eine Kapillare hindurchging, bestimmt. Das Pyknometer mit geschmolzenem Kohlenwasserstoff wurde solange in Vakuum (0.1 mm Hg) gestellt bis während längerer Zeit keine Luft mehr entwich.

Der Brechungsindex ist in der Regel ebenso wie das spezifische Gewicht bei 70 und 90° C bestimmt. Es wurde ein Abbe Refraktometer von Zeiss benutzt. Es sei jedoch noch bemerkt, dass der Wert des Brechungsindex bei solchen hohen Temperaturen nicht mit derselben Genauigkeit bestimmt werden kann wie bei Temperaturen in der Nähe von Zimmertemperatur. Die Ungenauigkeit beträgt wahrscheinlich 2 oder 3 Einheiten in der vierten Dezimale.

In Zahlentafel 20 findet man die gefundenen Werte der spezifischen Gewichte bei 70° C und 90° C zusammengestellt.

ZAHLENTAFEL 20.

Kohlenwasserstoff	Name	Spez. Gewicht	
		d_{70}^{90}	d_{90}^{90}
normale Kohlenwasserstoffe	$\{ n C_{21} H_{44}$ Heneikosan	0.7587	0.7465
	$\{ n C_{23} H_{46}$ Trikosen	0.7654	0.7531
	$\{ n C_{24} H_{50}$ Tetrakosen	0.7682	0.7562
	$\{ n C_{28} H_{58}$ Oktakosen	0.7759	0.7639
	$\{ n C_{30} H_{62}$ Triakontan	0.7795	0.7676
	$\{ n C_{31} H_{64}$ Heptatriakontan	0.7827	0.7709
	$\{ n C_{34} H_{70}$ Tetratriakontan	-	0.7728
	$\{ n C_{35} H_{72}$ Pentatriakontan	-	0.7734
	$\{ n C_{36} H_{74}$ Hexatriakontan	-	0.7783
	$\{ n C_{38} H_{78}$ Tritetrakontan	-	0.7812
	$\{ C_{24} H_{50}$ 2-Methyltrikontan	0.7662	0.7539
	$\{ C_{24} H_{50}$ 2.2-Dimethyl-n-dokosan	0.7642	0.7536
	$\{ C_{26} H_{54}$ 13-Methylpentakosan	0.7720	0.7595
	$\{ C_{28} H_{58}$ 10-Nonylnonadekan	0.7770	0.7650
cycl. verzweigte Kohlenwasserstoffe	$\{ C_{32} H_{66}$ 7.12-Dimethyl-9.10-Di-n-hexyloktadekan	0.7891	0.7764
	$\{ C_{44} H_{90}$ 22-Methyltritetrakontan	0.7938	0.7816
	$\{ C_{24} H_{48}$ 1-Cyclohexyloktadekan	0.7997	0.7874
	$\{ C_{30} H_{56}$ 1-Cyclohexyl-2-Hexahydrobenzylheptadekan	0.8334	0.8221

1) d_{90}^{90} Präparat Prof. Wibaut : 0.7787.

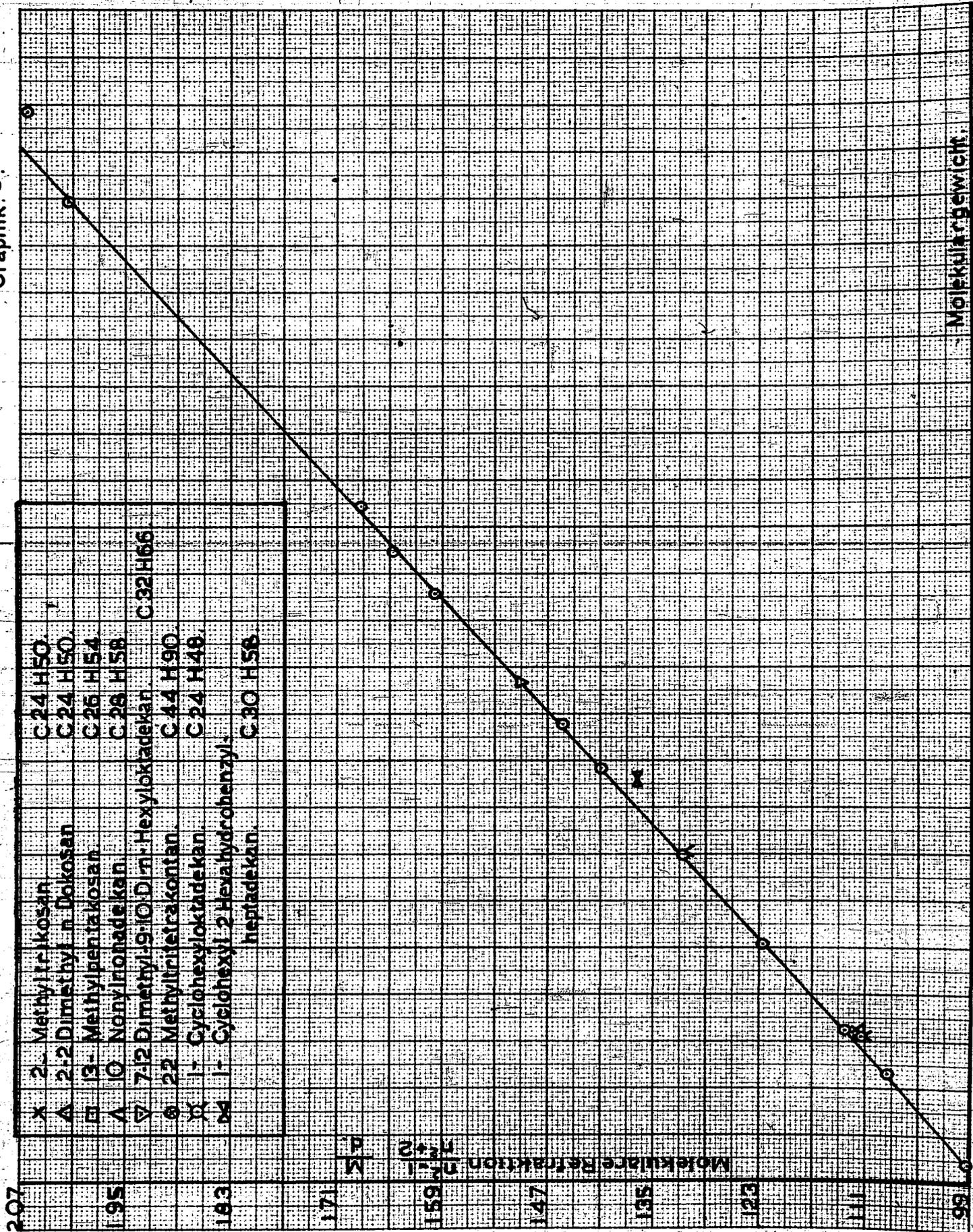
In Zahlentafel 21 sind die erhaltenen Werte der Brechungsindizes bei 70° C und 90° C dargestellt. Auch findet man in dieser Zahlentafel die berechneten Werte für die molekulare und spezifische Refraktion der verschiedenen Kohlenwasserstoffe. In Graphik 4 ist die Anzahl Kohlenstoffatome gegen den Brechungsindex bei 90° C, und in Graphik 5 die molekulare Refraktion

ZAHLENTAFEL 21.

Anzahl C-Atome	Typus	Name	M.G.	Brechungsindex bei		Komp. koeff.	$\frac{2}{n-1} \cdot \frac{1}{d}$		bol
				90° C	70° C		90° C	70° C	
21	normales C _n H _{2n+2}	Heptakosan	296	1.4160	1.4240	0.00033	89.47	89.38	0.3364
23	"	Triakosan	324	1.4190	1.4270	0.00040	103.64	103.60	0.3354
24	"	Tetrakosan	338	1.4205	1.4283	0.00039	113.23	113.21	0.3350
26	"	Öktakosan	394	1.4240	1.4324	0.00038	131.82	131.84	0.3350
30	"	Triakontan	422	1.4256	1.4342	0.00038	141.04	141.04	0.3342
31	"	Heptatriakontan	436	1.4270	1.4354	0.00038	145.45	145.47	0.3336
34	"	Tetratriakontan	470	1.4296	-	-	159.66	-	0.3340
35	"	Pentatriakontan	492	1.4301	-	-	164.37	-	0.3341
36	"	Hexatriakontan	506	1.4306	-	-	168.22	-	0.3325
40	"	Totriakontan	562	1.4325	-	-	-	-	-
43	"	Tritetrakontan	604	1.4340	-	-	201.35	-	0.3334
24	vorzweigt	2-Methyltrikosan	330	1.4201	1.4276	0.00038	113.49	113.40	0.3355
24	"	2,2-Dimethyl-n-dokosan	333	1.4192	1.4269	0.00039	113.31	113.50	0.3360
26	"	13-Methylpentakosan	566	1.4229	1.4303	0.00037	122.68	122.55	0.3340
28	"	10-Nonylnonadokan	591	1.4247	1.4322	0.00039	131.60	131.57	0.3339
32	"	7,12-Dimethyl-9,10-Di-n-Hexyl- dekan	480	1.4305	1.4380	0.00038	149.87	149.70	0.3331
44	"	22-Methyltritetradokan	618	1.4346	1.4417	0.00036	206.17	205.07	0.3336
24	C _n H _{2n}	1-Cyclohexyl- oktadokan	336	1.4339	1.4416	0.00039	111.09	111.08	0.3306
30	C _n H _{2n-2}	1-Cyclohexyl-2-Hexahydrobenzyl- tridekanden	418	1.4495	1.4566	0.00036	136.52	136.49	0.3266

1) Kohlenwasserstoff wahrscheinlich nicht ganz rein.

Graphik 5.



002526

5691-5-B4

gegen das Molekulargewicht ausgesetzt. Im letzteren Fall erhält man eine gerade Linie für die normalen Kohlenwasserstoffe.

3) BESTIMMUNG DER VISKOSITÄT DER KOHLENWASSERSTOFFE BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN.

Die Viskosität wurde in einem Ostwald Viskosimeter bestimmt. Da von manchen Kohlenwasserstoffen nur eine geringe Menge zur Verfügung stand, wurden die Abmessungen eines der Viskosimeter derart konstruiert, dass 5 cc Flüssigkeit für die Messung genügten. Das Viskosimeter wurde mit Wasser geeicht. Bei der genauen Messung der Viskosität soll man die Differenz in effektivem Druck, unter dem das Wasser bzw. der Kohlenwasserstoff ausströmt, berücksichtigen. Diese Differenz ist gering und wird durch die Differenz in der Oberflächenspannung zwischen dem Wasser und dem Kohlenwasserstoff bedingt. Da keine genauen Messungen der Oberflächenspannung der geschmolzenen Paraffine bekannt sind, wurde versucht den effektiven Druck für Wasser und für den Kohlenwasserstoff experimentell zu bestimmen. Für Wasser gelang dies auf zufriedenstellende Weise, für den Kohlenwasserstoff blieben die Versuche aus verschiedenen Gründen erfolglos. Dies war in der Hauptsache wohl darauf zurückzuführen, dass die Gleichgewichtseinstellung bei der Messung des Druckes beim Kohlenwasserstoff äusserst langsam vor sich geht. Nach einigen Tagen ist diese noch nicht erreicht. Aus diesem Grunde wurde der effektive Druck von Wasser dem des Kohlenwasserstoffes gleichgestellt. Die Viskosität wird jedoch unter verschiedenen Ueberdrücken und zwar von etwa 165, etwa 185 und 210 cm Wasser bestimmt.

Die kleinen Unterschiede in effektiven Druck zwischen Wasser und Kohlenwasserstoff kann man mit Rücksicht auf den grossen Ueberdruck vernachlässigen. Ausserdem gewährleistete die grosse Uebereinstimmung zwischen den Messungen bei diesen drei Drücken die grosse Reproduzierbarkeit der Messungen.

Eine Uebersicht der gefundenen Werte für die Viskosität der Kohlenwasserstoffe findet man in Zahlentafel 22.

ZAHLENTAFEL 22.

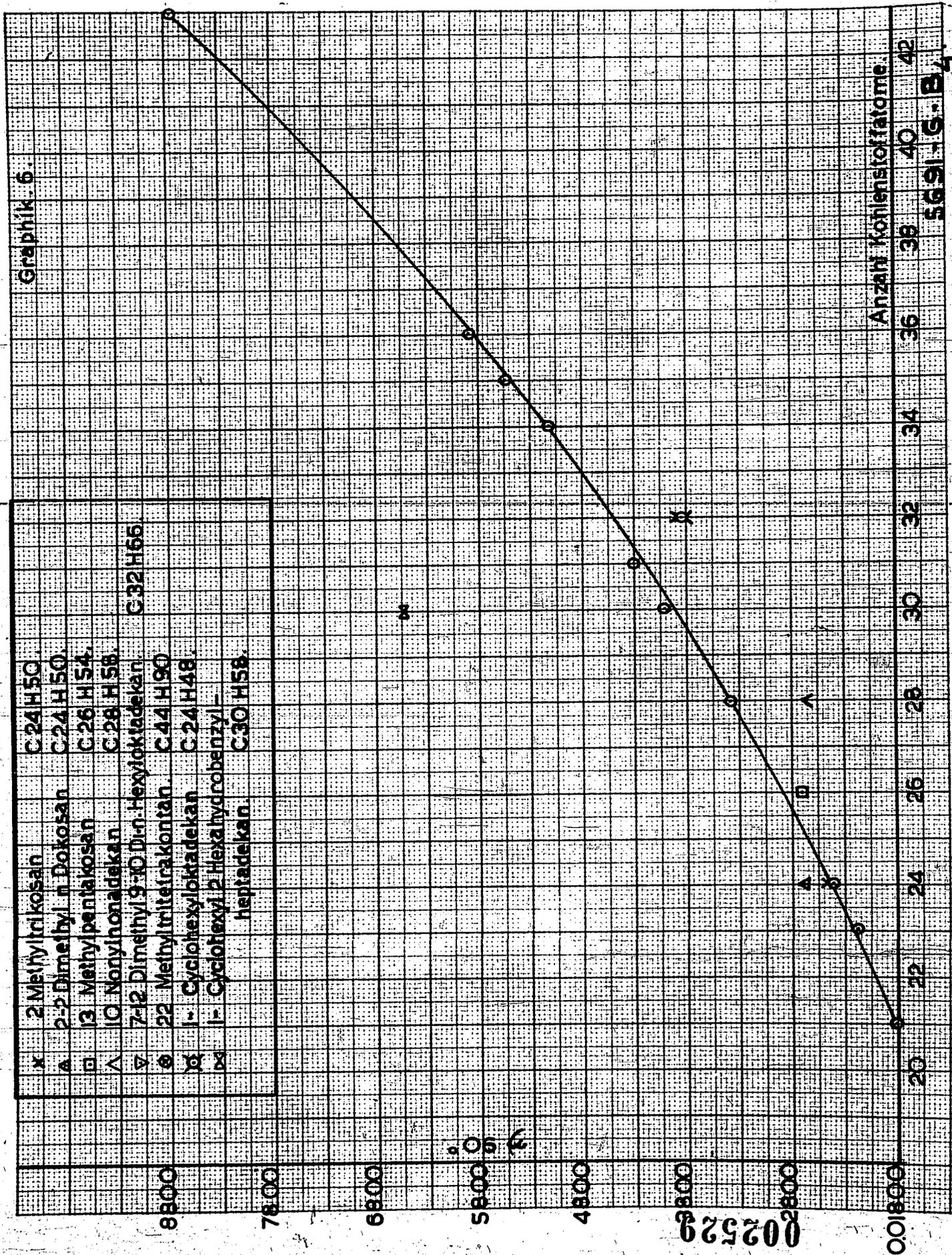
	Kohlenwasserstoff	Name	Viskosität in Poisen		
			90° C	80° C	70° C
normale	Kohlenwasserstoffe	(n C ₂₁ H ₄₄)	0.0181	0.0212	0.0252
		(n C ₂₃ H ₄₈)	0.0220	0.0261	0.0312
		(n C ₂₄ H ₅₀)	0.0243	0.0288	0.0346 1)
		((n C ₂₈ H ₅₈)	0.0340	0.0410	0.0501
		(n C ₃₀ H ₆₂)	0.0404	0.0487	0.0584
		(n C ₃₁ H ₆₄)	0.0437	0.0535	0.0660
		(n C ₃₄ H ₇₀)	0.0514	0.0633	-
		(n C ₃₅ H ₇₂)	0.0557 2)	0.0683	-
		(n C ₃₆ H ₇₄)	0.0589	0.0726	-
		(n C ₄₃ H ₈₈)	0.0872	-	-
verzweigte	Kohlenwasserstoffe	(C ₂₄ H ₅₀)	0.0248	0.0295	0.0356
		(C ₂₄ H ₅₀)	0.0271	0.0326	0.0399
		(C ₂₆ H ₅₄)	0.0271	0.0324	0.0393
		(C ₂₈ H ₅₈)	0.0266	0.0326	0.0403
		(C ₃₂ H ₆₆)	0.0389	0.0492	0.0630
		(C ₃₂ H ₆₆)	-	-	-
cyclische	Kohlenwasserstoffe	(C ₄₄ H ₉₀)	-	-	-
		(C ₂₄ H ₄₀)	0.0318	0.0383	0.0470
		(C ₃₀ H ₅₆)	0.0654	0.0855	0.1149

1) η von dem Prep. B. S. K. S.2) η von dem Prep. B. S. K. S.

Von einigen Kohlenwasserstoffen wurde die Viskosität, ausser bei den in der Zahlentafel genannten Temperaturen, noch bei mehreren Temperaturen bestimmt.

n-Hentriakontan	C ₃₁ H ₆₄	$\eta_{67^{\circ},4}$	=	0.0704	Poisen
		$\eta_{67^{\circ},5}$	=	0.0702	"
10-Nonylnonadekan	C ₂₈ H ₅₈	$\eta_{0^{\circ}}$	=	0.4380	"
		$\eta_{20^{\circ}}$	=	0.1770	"
		$\eta_{40^{\circ}}$	=	0.0875	"
		$\eta_{60^{\circ}}$	=	0.0503	"
7.12-Dimethyl-9.10-Di-n-hexyloktadekan	C ₃₂ H ₆₆	$\eta_{40^{\circ}}$	=	0.1646	"
		$\eta_{60^{\circ}}$	=	0.0831	"
1-Cyclohexyloktadekan	C ₂₄ H ₄₈	$\eta_{41^{\circ},7}$	=	0.0956	"
		$\eta_{42^{\circ}}$	=	0.0947	"
		$\eta_{42^{\circ},5}$	=	0.0934	"
		$\eta_{45^{\circ}}$	=	0.0870	"
		$\eta_{50^{\circ}}$	=	0.0753	"
		$\eta_{50^{\circ}}$	=	0.0588	"

Graphik 6.



Anzahl Kohlenstoffatome.
38 36 34 32 30 28 26 24 22 20

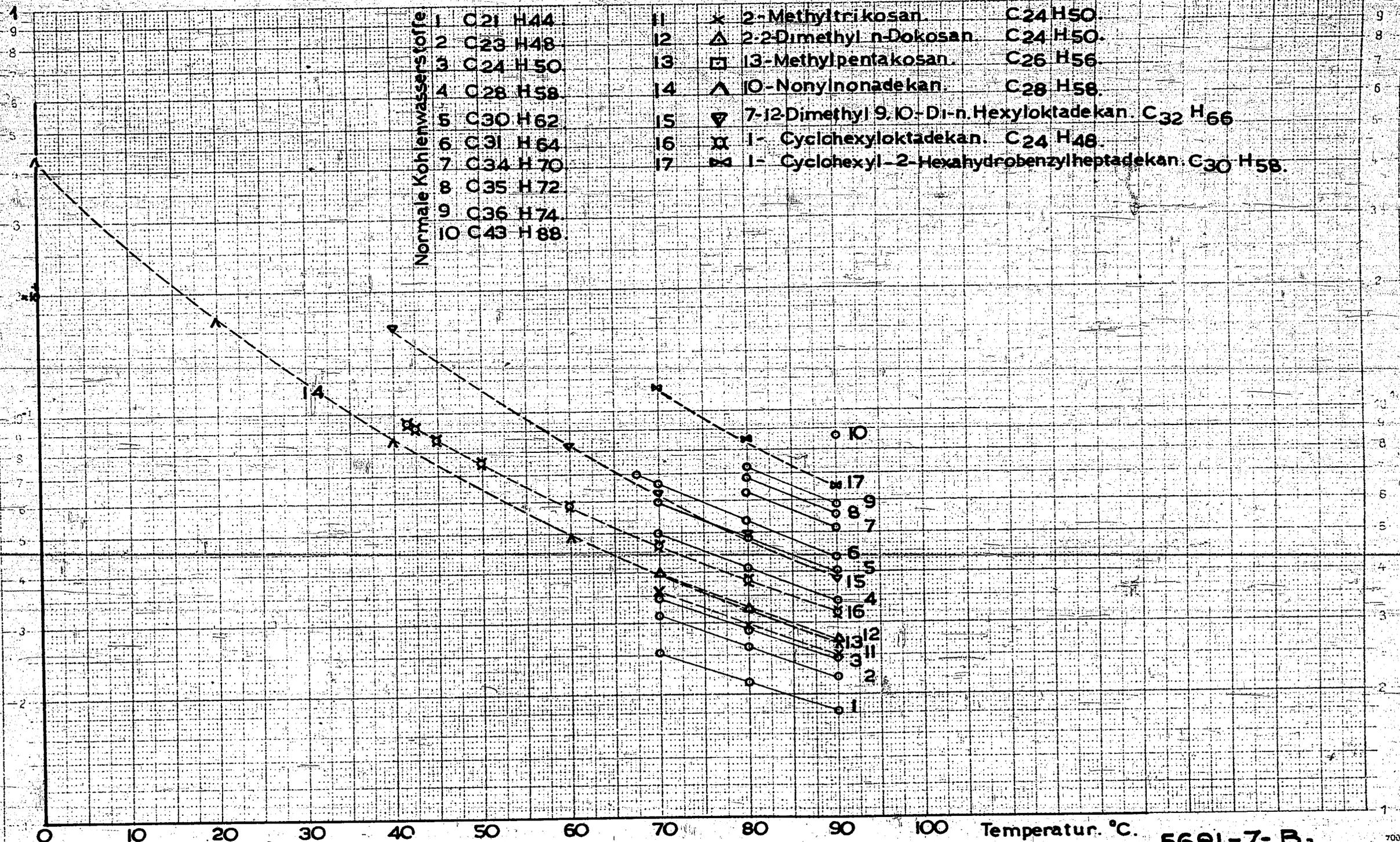
5691-6-B

002529
002529

Normale Kohlenwasserstoffe

1	C ₂₁ H ₄₄
2	C ₂₃ H ₄₈
3	C ₂₄ H ₅₀
4	C ₂₈ H ₅₈
5	C ₃₀ H ₆₂
6	C ₃₁ H ₆₄
7	C ₃₄ H ₇₀
8	C ₃₅ H ₇₂
9	C ₃₆ H ₇₄
10	C ₄₃ H ₈₈

11	x	2-Methyltrikosan.	C ₂₄ H ₅₀ .
12	Δ	2,2-Dimethyl n-Dokosan.	C ₂₄ H ₅₀ .
13	□	13-Methylpentakosan.	C ₂₆ H ₅₆ .
14	△	10-Nonylnonadekan.	C ₂₈ H ₅₈ .
15	▽	7-12-Dimethyl 9,10-Di-n-Hexyloktadekan.	C ₃₂ H ₆₆ .
16	α	1-Cyclohexyloktadekan.	C ₂₄ H ₄₈ .
17	⊗	1-Cyclohexyl-2-Hexahydrobenzylheptadekan.	C ₃₀ H ₅₈ .



5691-7-B₃

In Graphik 6 findet man die Viskosität der Kohlenwasserstoffe bei 90° C als Funktion der Anzahl Kohlenstoffatome ausgesetzt. Die normalen Kohlenwasserstoffe liegen wieder auf einer fließenden Kurve, während die verzweigten und die cyclischen bald oberhalb, bald unterhalb dieser Linie liegen.

In Graphik 7 ist auf semilogarithmischem Papier der $\log \eta$ gegen die Temperatur ausgesetzt.

Besonders zu beachten sind die Kohlenwasserstoffe Hentriakontan und 1-Cyclohexyltadekan, bei denen die Viskositäten bis sehr dicht über dem Schmelzpunkt gemessen sind.

Die $\log \eta$ -Temperaturlinie läuft bis gleich über dem Schmelzpunkt normal weiter. Die wohl geäußerte Annahme, dass Paraffinmoleküle dicht über dem Schmelzpunkt zu Schwambildung übergehen sollen, wird wenigstens durch die Viskosität nicht bestätigt.

4) ANILINPUNKTE VERSCHIEDENER KOHLENWASSERSTOFFE.

Von einigen Kohlenwasserstoffen wurde bereits ein Anilinpunkt bestimmt. Es wurde immer soviel Kohlenwasserstoff und soviel Anilin abgewogen, dass die Volumina der beiden Stoffe bei 90° C gleich waren. Eine Uebersicht der gefundenen Werte findet man in Zahlentafel 23.

ZAHLENTAFEL 23

	Kohlenwasserstoff	Name	Anilinpunkt in ° C
normale Kohlenwasserstoffe	(n C ₂₁ H ₄₄	Heneikosan	107.3 ° C
	(n C ₂₃ H ₄₈	Trikosan	111.4
	(n C ₂₄ H ₅₀	Tetrakosan	113.7
	(n C ₂₈ H ₅₈	Oktakosan	120.6
	(n C ₃₀ H ₆₂	Triakontan	122.6
	(n C ₃₁ H ₆₄	Hentriakontan	117.2
	(n C ₃₄ H ₇₀	Tetratriakontan	128.8
	(n C ₃₅ H ₇₂	Pentatriakontan	130.4
	(n C ₃₆ H ₇₄	Hoxatriakontan	129.4
	(n C ₄₃ H ₈₈	Tritetrakontan	138.7
	(C ₂₄ H ₅₀	2-Methyltrikosan	113.7
	(C ₂₄ H ₅₀	2,2-Dimethyl-n-Dokosan	115.0
	(C ₂₆ H ₅₄	13-Methylpentakosan	116.0
	(C ₄₄ H ₉₀	22-Methyltritetrakontan	139.0
	(C ₂₄ H ₄₈	1-Cyclohexyltadekan	106.5

In Graphik 8 ist die Anzahl Kohlenstoffatome als Funktion des Anilinpunktes ausgesetzt. Durch die Punkte einer Anzahl normaler Kohlenwasserstoffe kann eine fließende Linie gezogen werden. Einige normale Kohlenwasserstoffe liegen nicht auf dieser Linie, nämlich $n.C_{30}H_{62}$; $n.C_{31}H_{64}$; $n.C_{36}H_{74}$. Worauf diese Abweichungen zurückzuführen sind, ist nicht bekannt. Was die übrigen Eigenschaften betrifft, z. B. Schmelzpunkt oder Brechungsindex, passen diese Kohlenwasserstoffe in der normalen Reihe. Vielleicht ist anzunehmen, dass Spuren Beimischungen, die keinen oder praktisch keinen Einfluss auf die übrigen Eigenschaften haben, den Anilinpunkt stark beeinflussen. Eine nähere diesbezügliche Untersuchung wäre erwünscht.

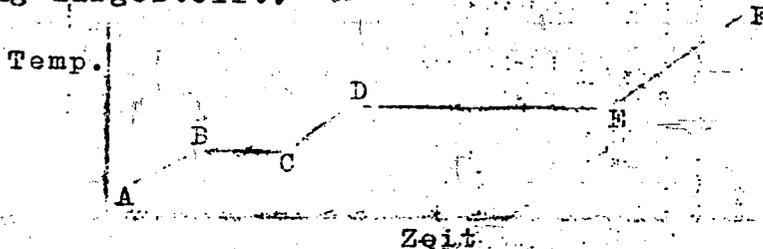
Von den verzweigten Kohlenwasserstoffen liegt nur das 2-Methyltrikosan auf der Linie, das 2,2-Dimethyl n-Dokosan liegt oberhalb, das 13-Methylpentakosan, das Methyläthencikosylmethan und das 1-Cyclohexyloktadekan liegen unterhalb der Linie.

5) BESTIMMUNG DER SCHMELZWÄRME, DER TRANSFORMATIONS- WÄRME UND DER SPEZIFISCHEN WÄRME DER KOHLENWASSERSTOFFE.

Zur Bestimmung der in der Überschrift genannten thermischen Grössen wurde die nachfolgende Methode angewendet:

a. Grundsatz der Methode.

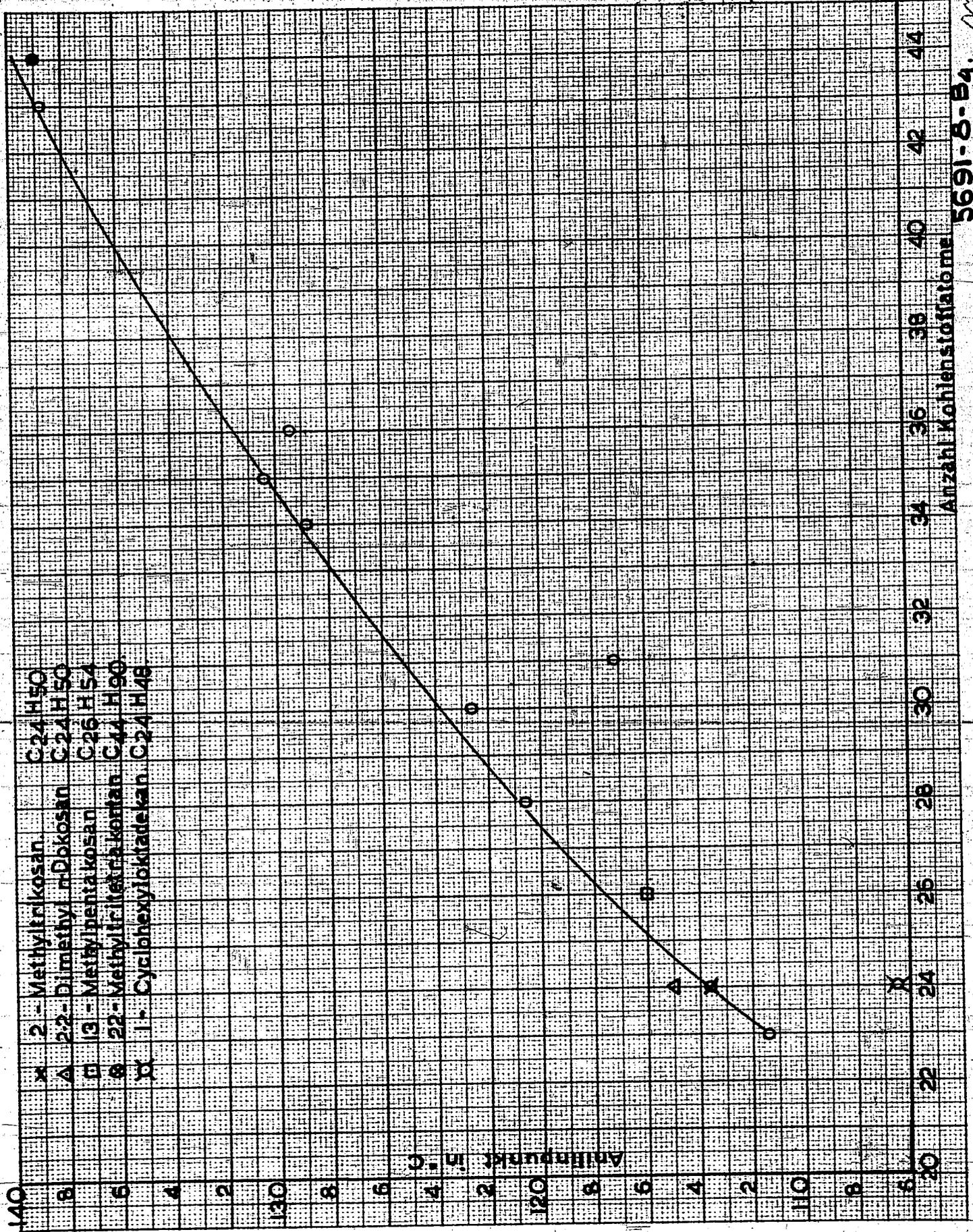
Bei Zufuhr von Wärme zu einem festen Stoff wird die Temperatur ansteigen bis der Schmelzpunkt oder ein Übergangspunkt erreicht ist. Die Temperatur wird konstant bleiben solange der Schmelz- oder Transformationsvorgang im Gange ist und wird wieder ansteigen sobald derselbe beendet ist. Setzt man die Temperatur gegen die Zeit aus, so erhält man eine Linie wie in untenstehender Abbildung dargestellt.



AB stellt die Aufwärmungskurve des festen Stoffes in der ersten Modifikation vor, BC die Transformation der ersten in die zweite Modifikation, CD die Aufwärmungskurve der zweiten Modifikation, DE der Schmelzvorgang und EF die Aufwärmungskurve der Flüssigkeit.

Graphik 8.

002533



5691-8-B4. *mf*

Ist die Wärmezufuhr pro Zeiteinheit bekannt, so können aus den Neigungen, bzw. der Länge der Linien die spezifische Wärme, die Transformationswärme und die Schmelzwärme des Stoffes berechnet werden.

b. Ausführung der Methode.

Ein zylindrisches silbernes Gefäss mit einem Durchmesser von etwa 1.8 cm und einer Höhe von etwa 2 cm enthält dicht zusammengedrängtes vergoldetes Nickeldrahtnetz. In der Mitte des Gefässes ist ein Raum gelassen in dem sich das Reservoir eines Thermometers befindet.

Das Gefäss wird in einen Kolben gestellt, der sich in einem Wasserbad befindet. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Gefäss und dem Thermostat wird während des ganzen Versuches auf einem konstanten Wert gehalten. Gewöhnlich wird dazu 10° C gewählt. Durch Eichung mit Naphtalin war für verschiedene Temperaturstrecken die Anzahl Kalorien, die pro Minute dem Gefäss zugeführt wurden, bekannt. Da das Prinzip dieser Methode ausführlich von Straub & Malotaux ¹⁾ beschrieben worden ist, unterbleibt hier eine nähere Beschreibung. Allerdings wurden von uns einige Verbesserungen angebracht.

Bestimmung der genannten thermischen Grössen mit Hilfe eines Kalorimeters würde genauere Resultate ergeben haben. Trotzdem wurde die erstgenannte Methode bevorzugt, und zwar weil der Apparat billig und einfach ist und weil die Werte vieler Grössen in einigen Stunden erhalten werden. Ausserdem ermöglicht die Methode Beobachtungen über eine grosse Temperaturstrecke.

Die geringere Genauigkeit von einigen Prozenten, die bei der Methode erhalten wird, wiegt für den gestellten Zweck, nämlich die Gewinnung einer Einsicht in das Verhalten von Paraffinkohlenwasserstoffen, reichlich die Nachteile der sehr zeitraubende kalorimetrische Methode auf.

Die Bestimmung der Grössen wurde, falls das Präparat möglichst gereinigt war, wenigstens in duplo, meistens sogar in triplo oder quadriplo ausgeführt.

Die Durchschnittswerte für die Transformationswärme, insofern die Kohlenwasserstoffe einen Uebergangspunkt besitzen, und für die Gesamtschmelzwärme findet man in Zahlentafel 24.

¹⁾ Rec.Trav.Chim. 52, 275 (1933).

Zu bemerken ist, dass die Transformationswärme im Vergleich zu der Schmelzwärme sehr hoch ist. Man sieht, dass die Werte für die Gesamtschmelzwärme, also die Schmelzwärme der bei niedriger Temperatur stabilen Modifikation der verschiedenen normalen Kohlenwasserstoffe, wenig von einander abweichen.

ZAHLENTAFEL 24.

	Kohlenwasserstoff	Name	Transformationswärme		Gesamtschmelzwärme	
			in cal/g	bei	in cal/g	bei
normale Kohlenwasserstoffe	(C ₂₁ H ₄₄)	Heptakosan	12.3	32° 0	57.1	40° 4
	(C ₂₃ H ₄₈)	Triakosan	16.6	40° 6	59.8	47° 4
	(C ₂₄ H ₅₀)	Tetrakosan	21.0	47° 4	60.8	50° 8 1)
	(C ₂₈ H ₅₈)	Oktakosan	21.1	50° 6	60.3	50° 8 2)
	(C ₃₀ H ₆₂)	Triakontan	15.4	54° 2	57.7	61° 3
	(C ₃₁ H ₆₄)	Henntriakontan	14.4	59° 2	56.7	65° 9
	(C ₃₄ H ₇₀)	Tetratriakontan	15.4	61° 8	57.7	67° 3
	(C ₃₅ H ₇₂)	Pentatriakontan	-	-	-	-
	(C ₃₆ H ₇₄)	Hexatriakontan	14.9	71° 6	57.5	74° 5 1)
	(C ₄₀ H ₈₂)	Tetrakontan	14.2	73° 5	55.6	75° 8 2)
	(C ₄₃ H ₈₈)	Tritetrakontan	14.1	73° 4	-	- 3)
	(C ₂₄ H ₅₀)	2-Methyltrikosan	-	-	56.0	81° 5
	(C ₂₄ H ₅₀)	2,2-Dimethyl n-Dokosan	-	-	56.8	85° 4
	(C ₂₆ H ₅₄)	13-Methylpentakosan	-	-	48.8	37° 7
(C ₂₈ H ₅₈)	10-Nonylnonadekan	-	-	47.0	35° 0	
(C ₄₄ H ₉₀)	Methyldihensitylmethan	-	-	46.7	29° 0	
(C ₂₄ H ₄₈)	1-Cyclohexyloktadekan	-	-	52.3	41° 5	

1) Präparat Prof. Backer.

2) " Prof. Wibaut.

3) Wahrscheinlich ist das Präparat nicht ganz rein.

Die spezifische Wärme der verschiedenen Kohlenwasserstoffe ist immer zwischen verschiedenen Temperaturgrenzen, abhängig von den Versuchsbedingungen bestimmt. Die bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen als Durchschnitt von wenigstens zwei Versuchen gefundenen Werte folgen in Zahlentafel 25.

ZAHLENTAFEL 25.

n C ₂₁ H ₄₄			n C ₂₃ H ₄₆			n C ₂₄ H ₅₀			n C ₂₈ H ₅₈		
Temp. Strecke	Spez. Wärme		Temp. Strecke	Spez. Wärme		Temp. Strecke	Spez. Wärme		Temp. Strecke	Spez. Wärme	
15° - 21°	0.45	S ₂	25° - 35°	0.47	S ₂	25° - 35°	0.43	S ₂	25° - 35°	0.48	S ₂
21° - 32°	0.47	S ₂	43° - 47°	1.12	S ₂	35° - 45°	0.46	S ₂	35° - 45°	0.54	S ₂
34° - 39°	1.36	S ₁	55° - 65°	0.60	S ₁	45° - 50°	0.97	S ₂	45° - 53°	0.63	S ₂
45° - 55°	0.57	L			L	52° - 61°	0.58	L	54° - 60°	1.01	S ₁
									62° - 75°	0.61	L
n C ₃₀ H ₆₂			n C ₃₁ H ₆₄			n C ₃₅ H ₇₂			n C ₃₆ H ₇₄		
Temp. Strecke	Spez. Wärme		Temp. Strecke	Spez. Wärme		Temp. Strecke	Spez. Wärme		Temp. Strecke	Spez. Wärme	
25° - 35°	0.47	S ₂	25° - 35°	0.46	S ₂	25° - 35°	0.44	S ₂	25° - 35°	0.45 ¹⁾ 0.41 ²⁾	S ₂
35° - 45°	0.52	S ₂	35° - 45°	0.50	S ₂	35° - 45°	0.50	S ₂	35° - 45°	0.50	S ₂
45° - 57°	0.60	S ₂	45° - 55°	0.58	S ₂	45° - 55°	0.54	S ₂	45° - 55°	0.46	S ₂
60° - 65°	0.98	S ₁	63° - 66°	1.04	S ₁	55° - 65°	0.65	S ₂	45° - 55°	0.56	S ₂
67° - 77°	0.61	L	75° - 85°	0.60	L	65° - 70°	0.83	S ₂	55° - 65°	0.55	S ₂
						72° - 73°	1.13	S ₁	55° - 65°	0.76	S ₂
						75° - 80°	0.63	L	65° - 72°	0.72	S ₂
									65° - 72°	0.93	S ₂
									74° - 75°	0.89	S ₂
									74° - 75°	1.08	S ₁
									77° - 86°	1.36	S ₁
									77° - 86°	0.61	L
									77° - 86°	0.61	L
n C ₄₀ H ₈₂			n C ₄₅ H ₈₈			1) Preparat Prof. Backer. 2) " " " Wibaut.					
Temp. Strecke	Spez. Wärme		Temp. Strecke	Spez. Wärme							
30° - 40°	0.41	S	43° - 50°	0.50	S						
40° - 50°	0.45	S	50° - 60°	0.56	S						
50° - 60°	0.53	S	60° - 70°	0.62	S						
60° - 70°	0.80	S	70° - 76°	0.74	S						
70° - 80°	0.98	S	76° - 83°	0.92	S						
82° - 90°	0.60	L	86° - 91°	0.63	L						
n C ₂₄ H ₅₀ 2-Methyltrikosan			C ₂₄ H ₅₀ 2,2-Dimethyldekosan			C ₂₆ H ₅₄ 13-Methylpentadekan			C ₂₄ H ₄₈ 1-cyclohexylotadokan		
Temp. Strecke	Spez. Wärme		Temp. Strecke	Spez. Wärme		Temp. Strecke	Spez. Wärme		Temp. Strecke	Spez. Wärme	
15° - 23°	0.44	S	15° - 25°	0.47	S	15° - 25°	0.43	S	15° - 25°	0.43	
30° - 48°	0.55	L	25° - 33°	0.48	S	35° - 45°	0.55	L	25° - 35°	0.42	
			37° - 45°	0.55	L				45° - 55°	0.57	

Alle untersuchten normalen Kohlenwasserstoffe ab 21 bis einschl. 36 Kohlenstoffatome haben einen Uebergangspunkt, der einige Grade unter dem Schmelzpunkt liegt; Dies widerspricht den Beobachtungen von A. Müller¹⁾, der bei den normalen $C_{21}H_{44}$ und $C_{23}H_{48}$ keinen Uebergangspunkt, sondern eine kontinuierliche Veränderung der Struktur bis zum Schmelzpunkt fand. Vermutlich waren Müller's Präparate nicht ganz rein. Die in Zahlentafel 24 aufgenommenen verzweigten Kohlenwasserstoffe besitzen im untersuchten Temperaturgebiet keinen stabilen Uebergangspunkt. Vom Kohlenwasserstoff 22-Methyltritetrakontan wurde durch Packer und Strating²⁾ ein metastabiler Schmelzpunkt gefunden.

Bemerkenswert ist die starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der normalen Kohlenwasserstoffe. Sehr auffallend ist die hohe spezifische Wärme; diese beträgt von der dicht unter dem Schmelzpunkt stabilen Modifikation der normalen Paraffine etwa eins. Die spezifische Wärme der normalen Kohlenwasserstoffe, die keinen Uebergangspunkt besitzen, nämlich das $C_{40}H_{82}$ und das $C_{43}H_{88}$, wird gleich unter dem Schmelzpunkt auch hoch; sie erreicht nämlich einen Wert, der zwischen 0.9 und 1 liegt.

6) EIGENSCHAFTEN DER KOHLENWASSERSTOFFE IN FESTEM ZUSTAND.

Von zwei Kohlenwasserstoffen, nämlich von Heptakosan ($C_{21}H_{44}$) und n-Tetrakosan ($C_{24}H_{50}$) wurden auf unserem Wunsch unter Leitung des Herrn Prof. Dr. J. M. Bijvoet damals im Laboratorium für Kristallographie der Amsterdamer Universität bei verschiedenen Temperaturen einige Röntgenanalysen ausgeführt. Wie als bekannt angenommen werden kann, ist es möglich mit Hilfe der Röntgenanalyse die Abmessungen der Zelle des Gitters eines Kristalls genau zu bestimmen. Ein Uebergangspunkt wird sich in eine plötzliche Veränderung dieser Abmessungen ausprägen. Eine sich allmählich vollziehende Veränderung, wie das in Drehung Geraten von Kohlenwasserstoffketten dicht unter dem Schmelzpunkt, hat zur Folge, dass die Zellenabmessungen sich nach und nach ändern. Auch eine pyknometrisch bestimmte Dichte verändert auf analoge Weise. Jedoch geben die drei Längenabmessungen einer rhombischen Zelle mehr Aufschluss als die einfache Volumenmessung und zwar nicht nur weil dabei Zellenverformungen bei ungefähr gleichem Zellenvolumen ans Licht kommen, sondern auch weil die Formveränderung der Kristallzelle eine Andeutung über die Art der Struk-

1) Proc. Royal Soc. London A. 120, 437 (1928);

A. 137, 417 (1930).

2) Rec. trav. chim. LIX, 942, 1940.

Graphik 9.

790

780

770

760

750

740

a - Achse.

20°

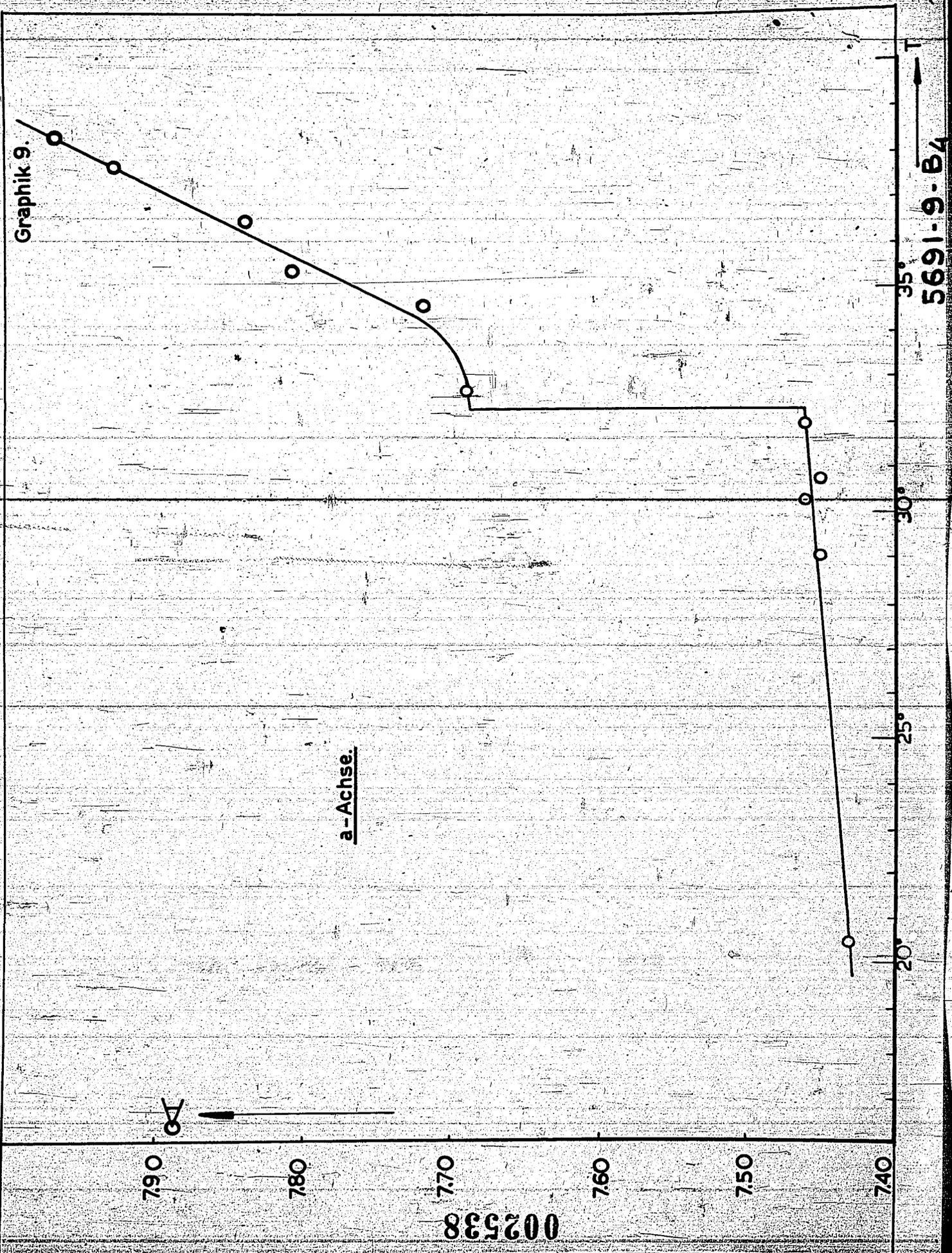
25°

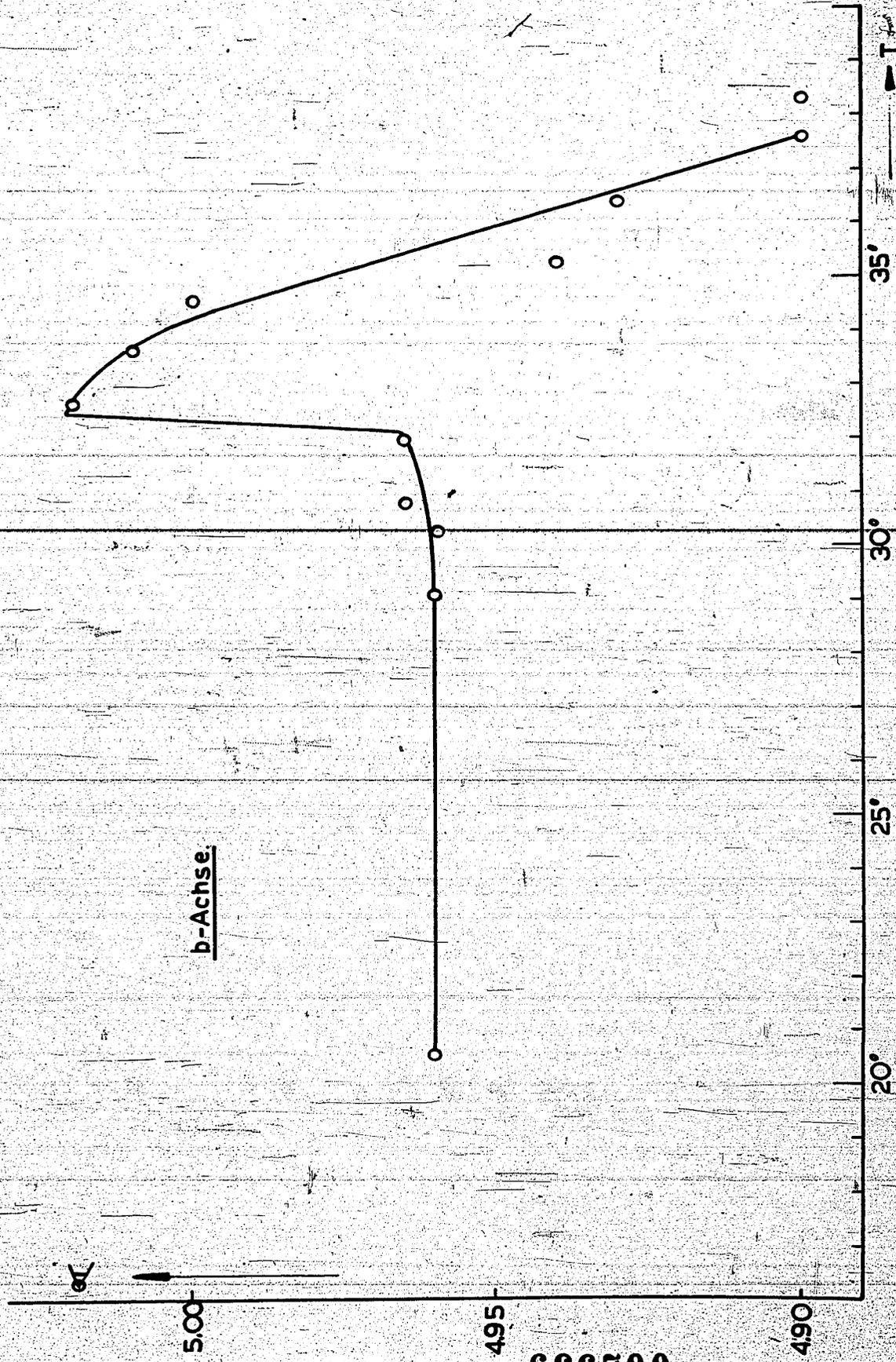
30°

35°

5691-9-B4

002538





002539

Graphik 11.

165

160

155

150

a/b

20°

25°

30°

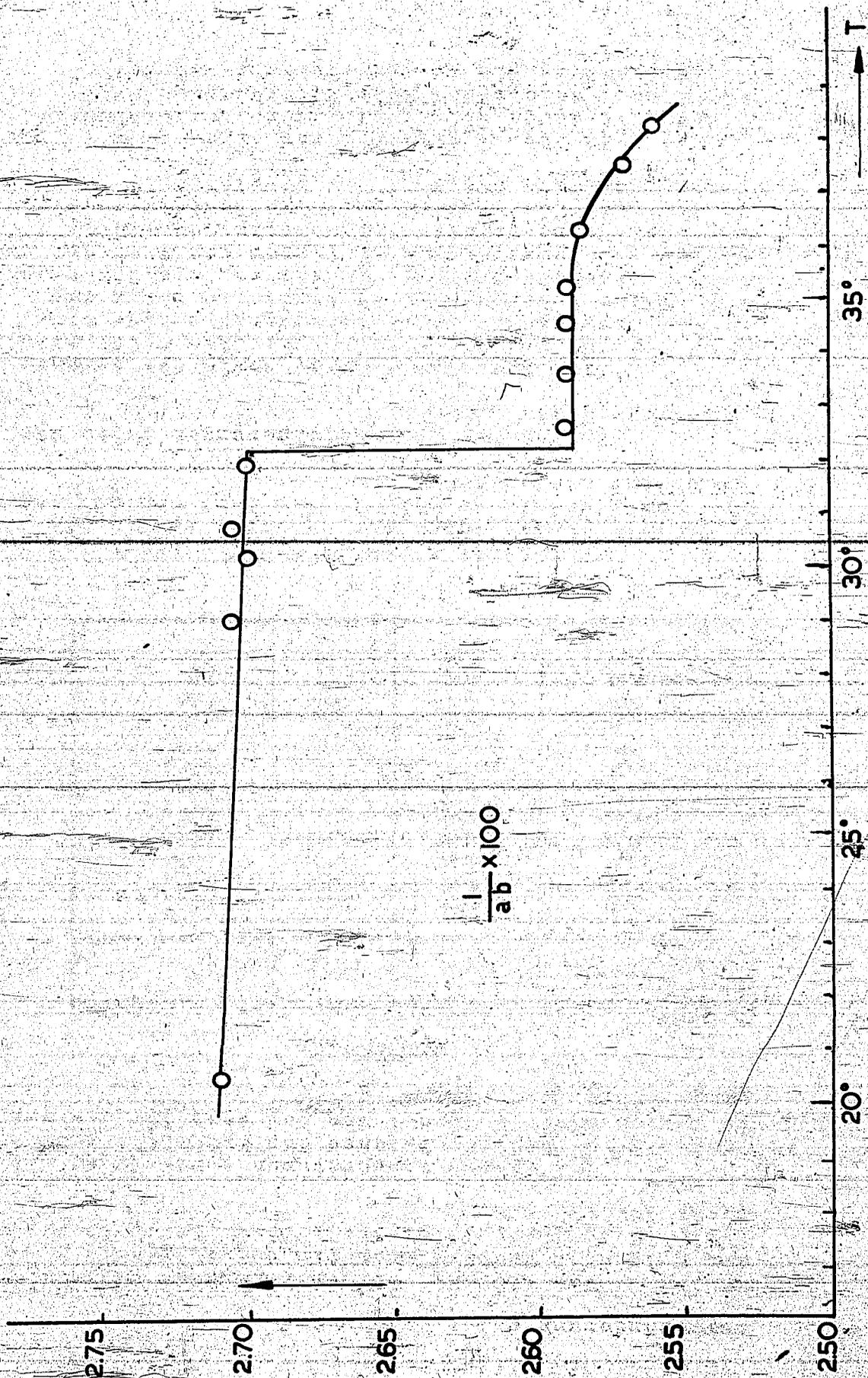
35°



002540

5691-11-B4

Graphik 13.



002541

5691-13-B4

turveränderung geben kann.

Vom n.C.₂₁H₄₄ wurden Aufnahmen gemacht bei den folgenden Temperaturen (in Celsiusgrad): 20.5; 29.1; 30.3; 30.8; 32.0; 32.7; 33.7; 34.6; 35.3; 36.4; 37.6; 38.3.

Bei diesen Temperaturen wurde immer die Länge der a- und der b-Achse des Kristalls gemessen. In Zahlentafel 26 findet man den Wert für die a-Achse, die b-Achse, $100 \times \frac{1}{ab}$ und $\frac{a}{b}$.

ZAHLENTAFEL 26.

Tempo in °C	a in Å	b in Å	$100 \cdot \frac{1}{ab}$	a/b
20.5	7.43	4.96	2.71	1.50
29.1	7.45	4.96	2.705	1.50
30.3	7.46	4.96	2.70	1.505
30.8	7.45	4.965	2.705	1.50
32	7.46	4.965	2.70	1.50
32.7	7.71	5.02	2.585	1.53
33.7	7.71	5.01	2.59	1.54
34.6	7.72	5.00	2.59	1.545
35.3	7.81	4.94	2.59	1.58
36.4	7.84	4.93	2.585	1.59
37.6	7.93	4.90	2.57	1.62
38.3	7.97	4.90	2.56	1.63

In Graphik 9 findet man die Länge der a-Achse, in Graphik 10 die Länge der b-Achse, in Graphik 11 den Wert von $\frac{a}{b}$ und in Graphik 13 den Wert von $\frac{100}{ab}$ gegen die Temperatur ausgesetzt.

Zu welchen Schlussfolgerungen geben die gefundenen Werte nun Anlass?

Die Länge der a-Achse sowie der b-Achse nimmt bei gut 32° C plötzlich zu; dies weist also auf die Anwesenheit eines Uebergangspunktes hin. Nach diesem Uebergangspunkt nimmt die Länge der a-Achse regelmässig immer weiter zu, die der b-Achse dagegen ab. Dementsprechend findet man über dem Uebergangspunkt eine fortwährende Zunahme der Werte von a/b. (Zahlentafel 26, Graphik 11). Die Bedeutung dieser Erscheinung wäre wie folgt zu bezeichnen:

In Abb. 1 a findet man einen senkrechten Querschnitt durch die Packung der Paraffinketten, die Fläche, welche die Kohlenstoffketten deckt, geht in die Richtung wie in der Abbildung angegeben.

Die Vorzugsrichtung der Moleküle ABCD ist also eine andere als die der Moleküle E und F. Falls die Molekülketten anfangen um ihre Längsachse zu rotieren, so wird ein entsprechender Querschnitt, wie in Abb. 1 a, gegeben in Abb. 1 b. Die Molekulpunkte A, B, E usw. liegen dann auf einem Gitter von gleichseitigen Dreiecken. Bei dieser hexagonalen Form ist das Verhältnis der a-Achse zur b-Achse = $\sqrt{3} : 1 = 1.73$.

Aus dem Verhältnis des Wertes $\frac{a}{b}$ ist ersichtlich, dass beim Übergangspunkt, der bei gut 32° C beobachtet wird, noch keine hexagonale Form vorliegt; dieser Übergangspunkt beruht also nicht darauf, dass die Molekülketten in Drehung geraten. Ueber diesem Übergangspunkt jedoch ändern sich, wie wir bereits feststellten, die a- und die b-Achse in dem Sinne, dass das Verhältnis a/b sich immer mehr dem Wert $\sqrt{3} : 1 = 1.73$ nähert. Dicht unter dem Schmelzpunkt ist die Rotation der Moleküle im Kristall also noch unvollständig, wenn auch bereits partielle Drehung auftritt.

Das Eintreten des Übergangspunktes bei gut 32° C hatte sich auch bereits aus Messungen des spezifischen Gewichtes ergeben. In Zahlentafel 27 und Graphik 12 findet man die Werte für das spezifische Gewicht als Funktion der Temperatur dargestellt. Zur Ueberprüfung des in einem Pyknometer bestimmten spezifischen Gewichtes wurde auch das spezifische Gewicht aus einer Dilatometerfüllung berechnet.

ZAHLENTAFEL 27.

Temp. in $^\circ \text{C}$	d_{40}^t	
	Pyknometer	Dilatometer
20	0.9316	
23	0.9306	0.9304
25	0.9290	0.9295
26	0.9291	
27	0.9285	
28	0.9279	
30	0.9265	0.9265
32	0.9237	
32.5	0.8838	0.8830
33	0.8821	
34	0.8800	
35	0.8777	
36	0.8738	
37	0.8704	
38	0.8686	

FIG. 1^a

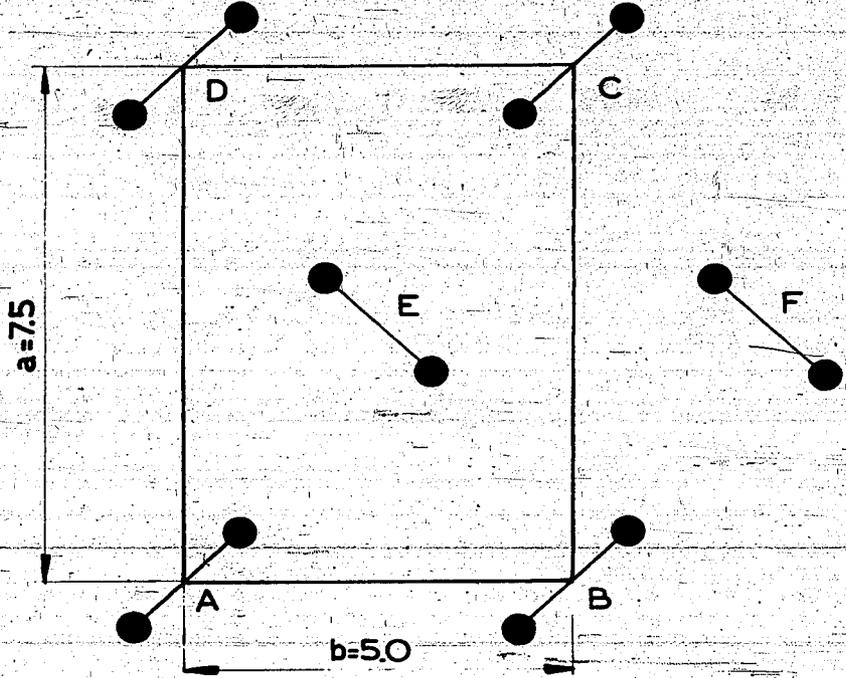
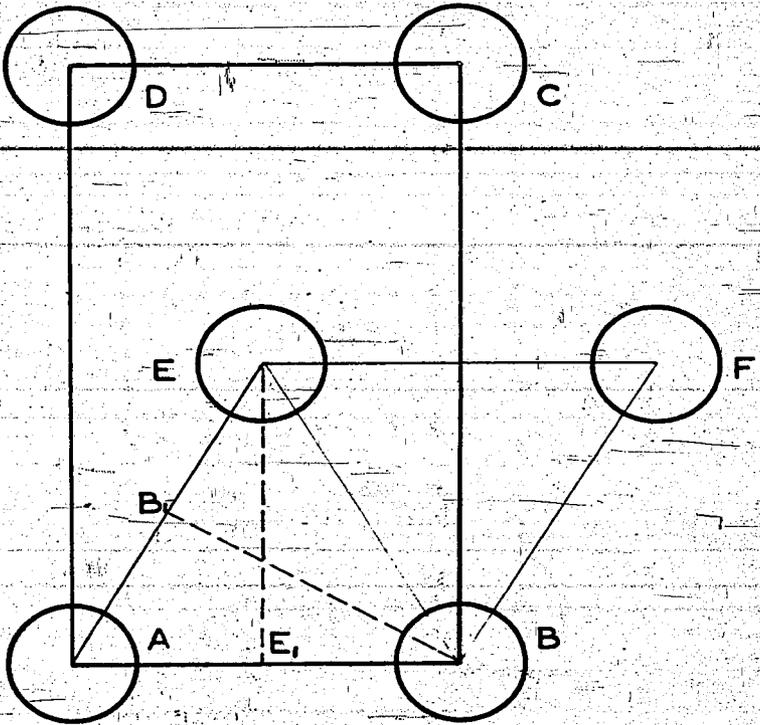


FIG. 1^b



002545

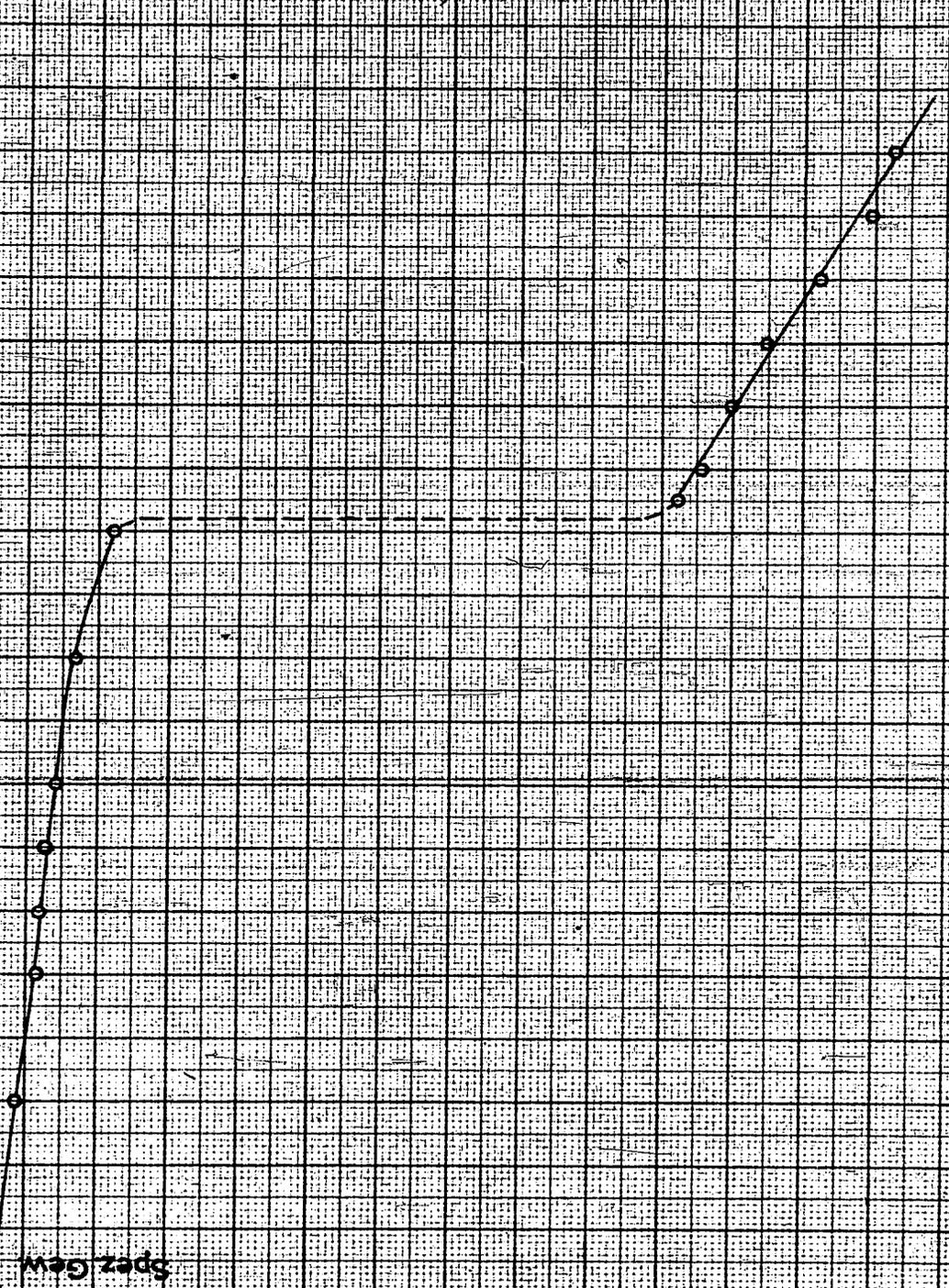
5691-12-B4

Spez. Gew.

Temperatur in °C

09500
09300
09100
09000
08900
08800
08700
08500

20 25 30 35 40



Zwischen 32 und 32.5° tritt eine plötzliche Veränderung im spezifischen Gewicht ein; wenn man den Wert von 0.9237 bei 32° C mit dem von 0.8838 bei 32.5° C vergleicht, findet man eine Veränderung von 4.3 %.

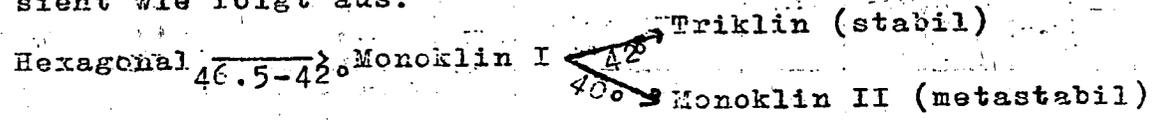
Auch der Wert $\frac{1}{\rho}$, der aus den Röntgenaufnahmen abgeleitet ist, weist eine plötzliche Veränderung auf, wenn er als Funktion der Temperatur ausgesetzt wird (Graphik 13). Der Wert $\frac{1}{\rho}$ stellt ein Mass für die Dichte des Kohlenwasserstoffes dar. Berechnet man die Veränderung im Wert $\frac{1}{\rho}$ zwischen einer Temperatur von 32° C und 32.7° C, wobei dieser Wert 2.70 bzw. 2.585 beträgt, so findet man einen Sprung von 4.1 %. Die Uebereinstimmung zwischen dem auf röntgenographischem Wege und dem auf pyknometrischem Wege gefundenen Wert ist also befriedigend.

Hiermit ist wohl endgültig nachgewiesen, dass die Beobachtungen von A. Müller 1) nicht mit einem reinen Präparat gemacht sind. Dieser sagt nämlich: " $C_{21}H_{44}$ behaves in the same way as $C_{23}H_{48}$ " und betreffend $C_{23}H_{48}$: "The transition from the less symmetrical form into the hexagonal close packing is a continuous function of the temperature".

Bei unserem Präparat wurde also ein scharfer Uebergangspunkt bei gut 32° C gefunden, der nicht mit dem Anfang der Rotation der langen Molekülketten zusammenfällt. Der Verlauf der $\frac{a}{b}$ - Kurve lässt jedoch ersehen, dass das hexagonale Verhältnis $\sqrt{3} : 1$ unter den Schmelzpunkt annähernd, aber nicht ganz erreicht wird; die Rotation wird also vor dem Erreichen des Schmelzpunktes nicht vollkommen.

Eine analoge Röntgenuntersuchung wurde mit dem normalen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{50}$ durchgeführt. In der Literatur wird angegeben, dass bei Zimmertemperatur die Modifikation Monoklin II beständig ist und bei 40° C in Monoklin I übergeht, wobei dann zwischen 40 und 44° ein allmählicher Uebergang in die hexagonale Form stattfinden sollte. Aus dieser Untersuchung ging jedoch ein kompliziertes Verhalten des Kohlenwasserstoffes hervor. Es werden jetzt die wesentlichsten Punkte, die sich bei dieser Untersuchung ergeben haben, behandelt werden.

Das Schema der verschiedenen Modifikationen sieht wie folgt aus:



1) Proc. Roy. Soc. London A 138, 514 (1932).

2) A. Müller, Proc. Roy. Soc. London A 138 (1932).

Die in diesem Uebergangsschema genannten Temperaturen beziehen sich auf die Abkühlung des Kohlenwasserstoffes, bei Anwärmen findet der Uebergang Triklin \rightarrow Monoklin erst bei ungefähr 45°C statt; auf diese Erscheinung kommen wir später zurück.

Für die Zellenabmessungen wurden die nachfolgenden Werte festgestellt:

Triklone Modifikation bei Zimmertemperatur:

$$\begin{aligned} a &= 7.42 \text{ \AA} & \alpha &= \angle (b, c) = 102^\circ \\ b &= 5.35 \text{ \AA} & \beta &= \angle (c, a) = 99.5^\circ \\ c &= 32.5 \text{ \AA} & \gamma &= \angle (a, b) = 99^\circ \end{aligned}$$

Monokline II Modifikation bei Zimmertemperatur:

$$\begin{aligned} a &= 7.50 \\ b &= 4.99 \\ c &= 32.7 \end{aligned} \quad \beta = 94^\circ$$

Monokline Modifikation bei 42° :

$$\begin{aligned} a &= 7.94 \\ b &= 4.95 \\ c &= 33.2 \end{aligned} \quad \beta = 94^\circ$$

Hexagonale Modifikation bei 46.5°C :

$$\begin{aligned} a &= 4.77 \\ c &= 33.3 \end{aligned}$$

In untenstehender Zahlentafel 28 sind bei verschiedenen Temperaturen die Oberfläche des senkrechten Querschnittes der Zelle, die Länge der c-Achse und das daraus berechnete Zellenvolumen v gegeben. Hieraus ist durch Multiplizierung mit der Zahl von Avogadro ($0.603 \cdot 10^{24}$) und Dividieren durch 2 (die Anzahl Moleküle pro Zelle) das Molekularvolumen der Substanz berechnet.

ZAHLENTAFEL 28.

Modifikation	T in $^\circ \text{C}$	Oberfläche des senkrechten Querschnittes	c-Achse	v	V in cm^3
Triklin	20.0	37.5 \AA^2	32.5 \AA	$1.22 \cdot 10^3$	368
	30.5	37.6 \AA^2		1.22 "	
	35.7	37.8 \AA^2		1.23 "	
	36.5	37.6 \AA^2		1.22 "	
	41.0	37.9 \AA^2	32.5 \AA	1.23 "	
Monoklin I	42°C	38.9 \AA^2	33.2 \AA	1.29 "	371
	44.2	39.6 \AA^2		1.32 "	399
Hexagonal	46.6	39.4 \AA^2	33.3 \AA	1.31	395
Metastabil					
Monoklin II	20.0	36.6 \AA^2	32.7 \AA	1.20	367

In Zahlentafel 29 folgen die auf pyknometrischem Wege bestimmten Werte für das spezifische Gewicht und die daraus berechneten Werte für das Molekularvolumen. Diese Werte wurden bestimmt anfangend bei Zimmertemperatur und ansteigend zu höheren Temperaturen.

ZAHLENTAFEL 29.

Temp. in °C	$d_{4^{\circ}}$	Mol.Volumen in cm ³	Temp. in °C	$d_{4^{\circ}}$	Mol.Volumen in cm ³
20	0.9395	360.2	45	0.9280	364.6
25	0.9378	360.9	46	0.9200	367.8
30	0.9361	361.5	46.4	0.9112	371.4
			47	0.8798	--
35	0.9343	362.2	47.2	0.8750	386.7
38	0.9337	362.4	47.4	0.8706	388.7
				0.8689	--
40	0.9326	362.8	47.5	0.8683	389.7
			47.8	0.8677	--
42	0.9322	363.0	48	0.8674	390.1
			48.3	0.8672	--
43.5	0.9319	363.1	48.5	0.8669	390.3
			49.0	0.8661	--
44.5	0.9311	363.4	49.5	0.8656	390.8

In Graphik 14 ist das spezifische Gewicht als Funktion der Temperatur ausgesetzt; auch sieht man darin das aus Pyknometerwahrnehmungen berechnete Molekularvolumen und das auf röntgenographischem Wege berechnete Molekularvolumen ausgetragen.

Da die erstgenannten Werte bei Aufwärmung und die letztgenannten bei Abkühlung des Stoffes erhalten sind, sind die Uebergangstemperaturen nicht gleich. Auch der absolute Wert des auf röntgenographischem Wege erhaltenen Molekularvolumens liegt höher als das andere, was nicht zu besonderen Bemerkungen Anlass zu geben braucht, da dieser absolute Wert im günstigsten Fall auf 1% genau berechnet werden kann. Die Differenz in Molekularvolumen zwischen den zwei Modifikationen beträgt auf röntgenographischem Wege zwischen 41 und 46° etwa 6.5%, auf pyknometrischem Wege zwischen 44.5 und 47.5 ° C gut 7%. Diese Übereinstimmung ist also zufriedenstellend.

In Graphik 14 sind das spezifische Gewicht und das Molekularvolumen, auf pyknometrischem und röntgenographischem Wege bestimmt, gegen die Temperatur ausgesetzt.

In Graphik 15 ist das spezifische Gewicht des normalen C₂₄H₅₀ nochmals als Funktion der Temperatur

ausgesetzt, wobei sowohl Messungen bei ansteigender wie bei abnehmender Temperatur ausgeführt wurden. Sehr deutlich ist daraus ersichtlich, dass die Übergangstemperatur bei Aufwärmen und bei Abkühlen des Stoffes nicht gleich ist.

An verschiedenen Punkten in der Graphik ist auch die Zeit angegeben, während der das Präparat vor der spezifischen Gewichtsbestimmung auf einer bestimmten Temperatur gehalten wurde. Vollständigkeitshalber sind diese Werte auch in Zahlentafel 30 aufgenommen.

ZAHLENTAFEL 30.

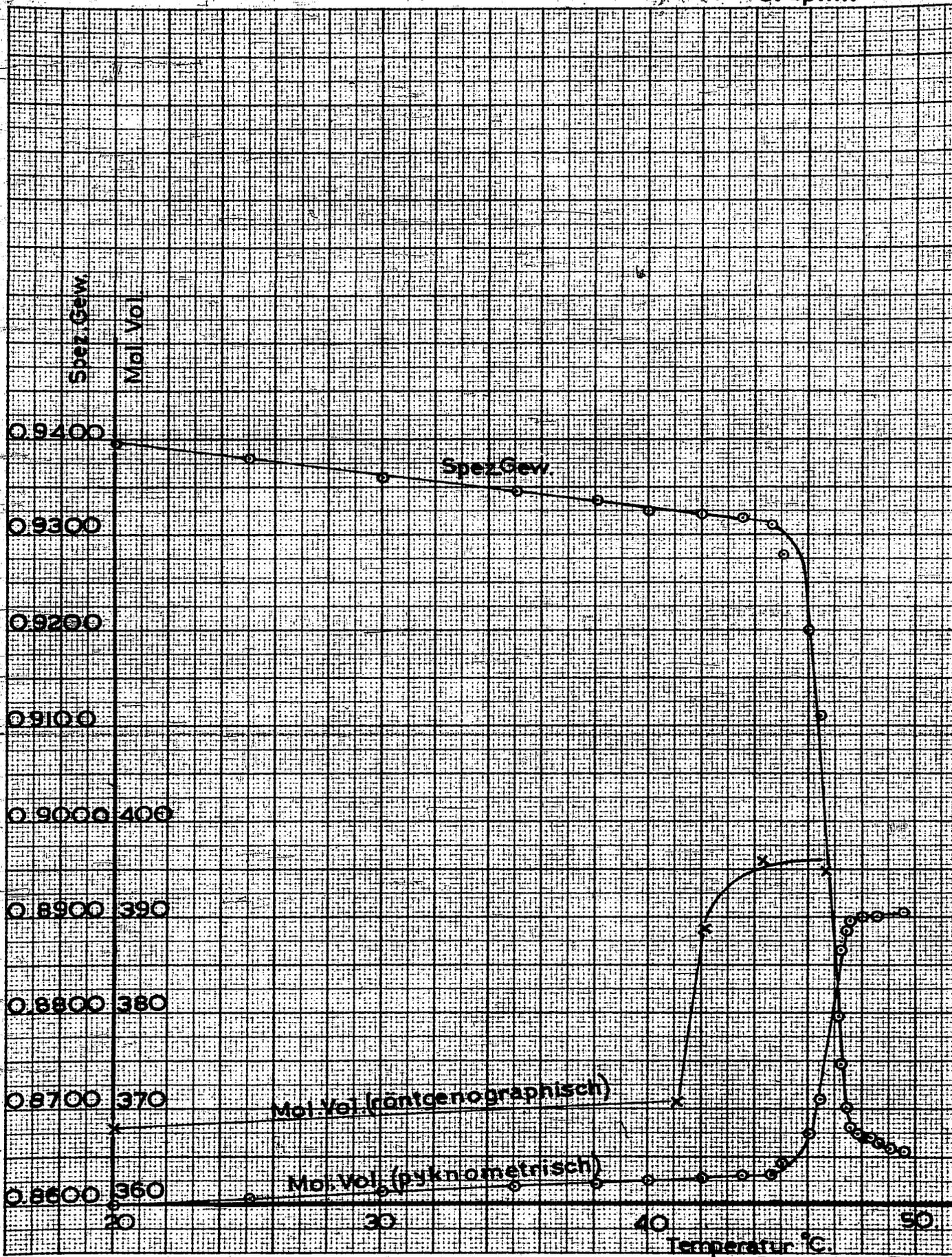
Spezifisches Gewicht von $C_{24}H_{50}$, ausgehend von hoher Temperatur und absteigend zu niedriger Temperatur.

t in ° C	$d_{40}^{t_0}$	St. auf der Messtemperatur	t in ° C	$d_{40}^{t_0}$	St. auf der Messtemperatur
48	0.8674		43.5	0.9037	68
47.4	0.8684		43.0	0.8782	14
46.4	0.8695	4 und 15	43.0	0.9169	40
45.0	0.8712	4 und 15	42.5	0.8837	5
44.5	0.8733	4	42.5	0.8917	15
43.5	0.8766	4	42.5	0.9323	24

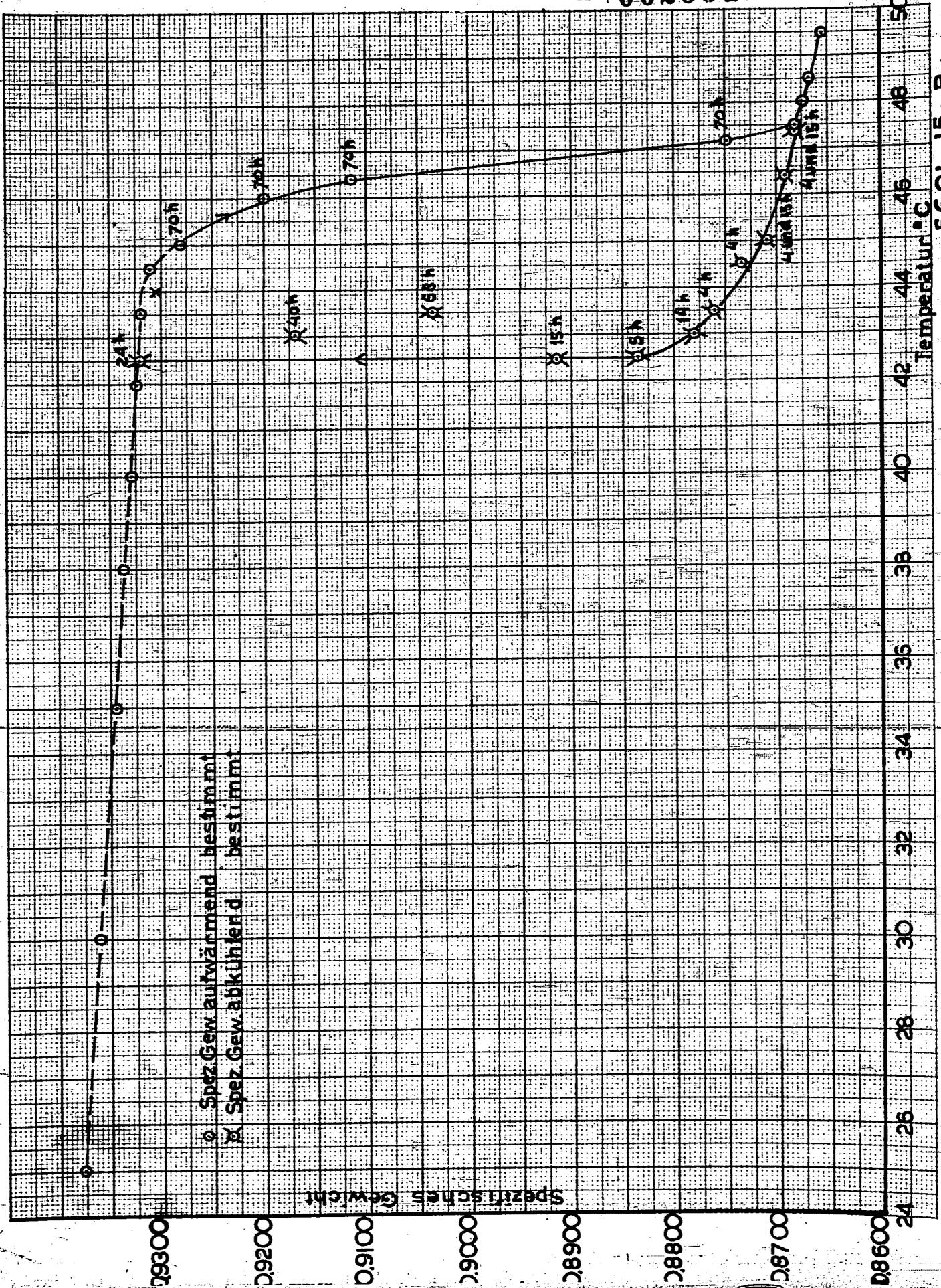
Aus den Wahrnehmungen bei $43.5^{\circ} C$, bei $43.0^{\circ} C$ und bei $42.5^{\circ} C$ ist deutlich ersichtlich, dass das gefundene spezifische Gewicht abhängig ist von der Zeit, während der das Präparat auf der Messtemperatur gehalten worden ist. Die Umsetzung in die bei niedriger Temperatur stabilen Modifikationen findet sehr langsam statt. Die Hysteresisschlinge, die man erhalten kann, ist also ganz von der thermischen Vorgeschichte des Stoffes abhängig.

Von verschiedenen anderen Kohlenwasserstoffen wurde das spezifische Gewicht in festem Zustande bei mehreren Temperaturen bestimmt. Von diesen Paraffinen wurden keine Röntgenanalysen ausgeführt.

Die Resultate sind in untenstehenden Zahlentafeln zusammengestellt.



Graphik 15.



002551

5691-15-B4.

- 30 -

ZAHLENTAFEL 31.

Spezifisches Gewicht von n. C₂₃H₄₈, Trikosan

Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.	Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.
20	0.9370		38	0.9268	0.9272
25	0.9351		40	0.8812	0.8807
30	0.9326	0.9327	42.5	0.8723	
35	0.9295	0.9298	45	0.8647	

ZAHLENTAFEL 32.

Spezifisches Gewicht von n. C₂₈H₅₈, Oktakosan

Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.	Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.
			50	0.9245	0.9265
25	0.9400		52.5	0.9217	
30	0.9370	0.9379	53.5	0.9208	
35	0.9341	0.9352	55	0.8777	
40	0.9317	0.9330	57.5	0.8723	
45	0.9281	0.9301	60	0.8673	0.8634

ZAHLENTAFEL 33.

Spezifisches Gewicht von n. C₃₀H₆₂, Triakontan

Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.	Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.
20	0.9405		47.5	0.9252	
25	0.9385		48.5	0.9245	
30	0.9358	0.9358	50	0.9232	
35	0.9328	0.9328	55	0.9184	
38	0.9314		57.5	0.9151	
40	0.9304	0.9297	59	0.8777	
42.5	0.9289		60	0.8763	0.8752
45	0.9268	0.9278	62.5	0.8708	0.8692
46	0.9266				

ZAHLENTAFEL 34.

Spezifisches Gewicht von n. C₃₁H₆₄, Heptatriakontan

Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.	Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.
20	0.9434		47.5	0.9292	
25	0.9418		48.5	0.9288	
30	0.9385		50	0.9274	0.9286
35	0.9357		55	0.9233	0.9247
38	0.9348		57.5	0.9206	
40	0.9342		60	0.9154	
42.5	0.9324		61	0.8807	
45	0.9310	0.9317	62.5	0.8786	
46	0.9304		66	0.8707	

ZAHLENTAFEL 35.

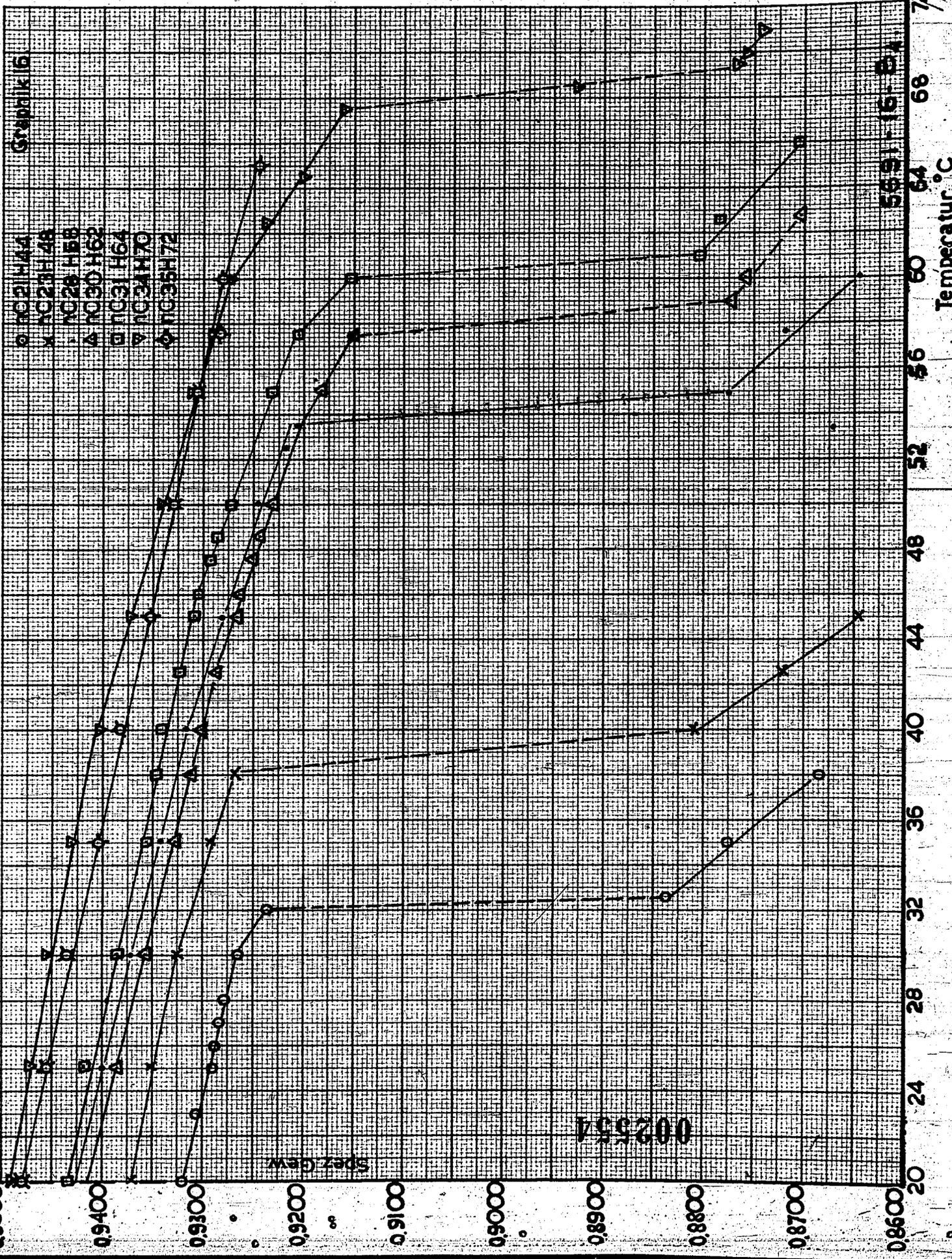
Spezifisches Gewicht von n. C₃₄H₇₀, Tetratriakontan

Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.	Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.
20	0.9486		60	0.9272	0.9268
25	0.9471		62.5	0.9238	
30	0.9455		64.5	0.9200	
35	0.9432		67.5	0.9160	
40	0.9405	0.9399	68.5	0.8926	
45	0.9374	0.9375	69.5	0.8769	0.8763
50	0.9343	0.9343	70	0.8760	
55	0.9312	0.9308	71	0.8743	
57.5	0.9291				

ZAHLENTAFEL 36.

Spezifisches Gewicht von n. C₃₅H₇₂, Pentatriakontan

Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.	Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.
20	0.9475		50	0.9330	0.9338
25	0.9457		55	0.9307	0.9310
30	0.9436	0.9435	57.5	0.9287	
35	0.9405	0.9413	60	0.9277	0.9277
40	0.9233	0.9389	65	0.9245	
45		0.9365			



ZAHLENTAFEL 37.

Spezifisches Gewicht von n. C₄₃H₈₈ Tritetrakontan

Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.	Temp. in ° C	pyknometr.	dilatometr.
20	0.9569		55	0.9418	0.9422
25	0.9570		57.5	0.9395	
30	0.9552	0.9548	60	0.9381	0.9391
35	0.9530	0.9525	62.5	0.9361	
40	0.9507	0.9500	64.5	0.9350	
45	0.9480	0.9479	67.5	0.9323	
50	0.9451	0.9452	70	0.9296	0.9293
55	0.9418	0.9422	75	0.9227	0.9228

In Graphik 16 sind die spezifischen Gewichte als Funktion der Temperatur dargestellt. Sehr deutlich ist in allen Fällen die plötzliche Veränderung im spezifischen Gewicht bei einer bestimmten Temperatur. Das Vorhandensein eines scharfen Uebergangspunktes wird hiermit also auf anderem Wege nochmals nachgewiesen.

Bemerkenswert ist, dass, wenn man die spezifischen Gewichte des festen Stoffes bei z.B. 30° C vergleicht, das n. C₃₀H₆₂ ein niedrigeres spezifisches Gewicht hat als das n. C₂₈H₅₈ und auch das n. C₃₅H₇₂ ein niedrigeres spezifisches Gewicht hat als das n. C₃₄H₇₀.

Will man sicher gehen, dass die Erscheinung reell ist, so wäre eine nähere Untersuchung notwendig.

Eine Schwierigkeit bei den spezifischen Gewichtsbestimmungen aller Kohlenwasserstoffe mit einem Uebergangspunkt ist das Nachfolgende: Damit der Kohlenwasserstoff sich vollkommen luftfrei im Pyknometer befindet, ist es notwendig den geschmolzenen Stoff im Pyknometer zu entlüften. Ist dies erfolgt, so wird entlüftetes Wasser in Vakuum eingelassen. Der geschmolzene Stoff wird beim Abkühlen fest und geht nach einiger Zeit in die bei niedrigerer Temperatur stabile Modifikation über, was eine bedeutende Volumenveränderung mit sich bringt. Es ist sehr gut denkbar, dass dabei Hohlräume in das Paraffin entstehen, die nicht für Wasser erreichbar sind, was eine unrichtige Messung des spezifischen Gewichtes zur Folge hat.

7) BESTIMMUNG DER LÖSLICHKEIT VON KOHLENWASSERSTOFFEN.

1°. Die Löslichkeit von n.Heneikosan in 2.2.4-Trimethylpentan ("Isooktan").

Verschiedene Mengen n.C₂₁H₄₄ wurden in ein gläsernes Rohr eingebracht, in dem sich reines 2.2.4-Trimethylpentan befand. Das Rohr wurde danach zugeschmolzen und in einem Wasserbad unter fortwährendem Schütteln aufgewärmt. Die Aufwärmung erfolgte sehr langsam. Der Moment, in dem die letzten Spuren Kohlenwasserstoff sich lösten, wurde beobachtet. Die Ergebnisse dieser Bestimmung sind in Zahlentafel 38 zusammengestellt.

ZAHLENTAFEL 38.

Löslichkeit von n.C₂₁H₄₄ in 2.2.4-Trimethylpentan

Menge C ₂₁ H ₄₄ in mol.% x	Temp. in °C	log x	$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$
6.88	10.2	0.8373	- 3393 x 10 ⁻⁷
11.62	15.0	1.0652	- 2809 x 10 ⁻⁷
20.75	20.7	1.3170	- 2133 x 10 ⁻⁷
40.61	27.7	1.6086	- 1339 x 10 ⁻⁷
64.07	33.0	1.8067	- 762 x 10 ⁻⁷

Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Löslichkeit wird in einem idealen Fall (wenn also beim Mischen der Komponenten Mischwärme und Volumenänderung null sind) gegeben durch die Beziehung:

$$\ln x = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T} \right)$$

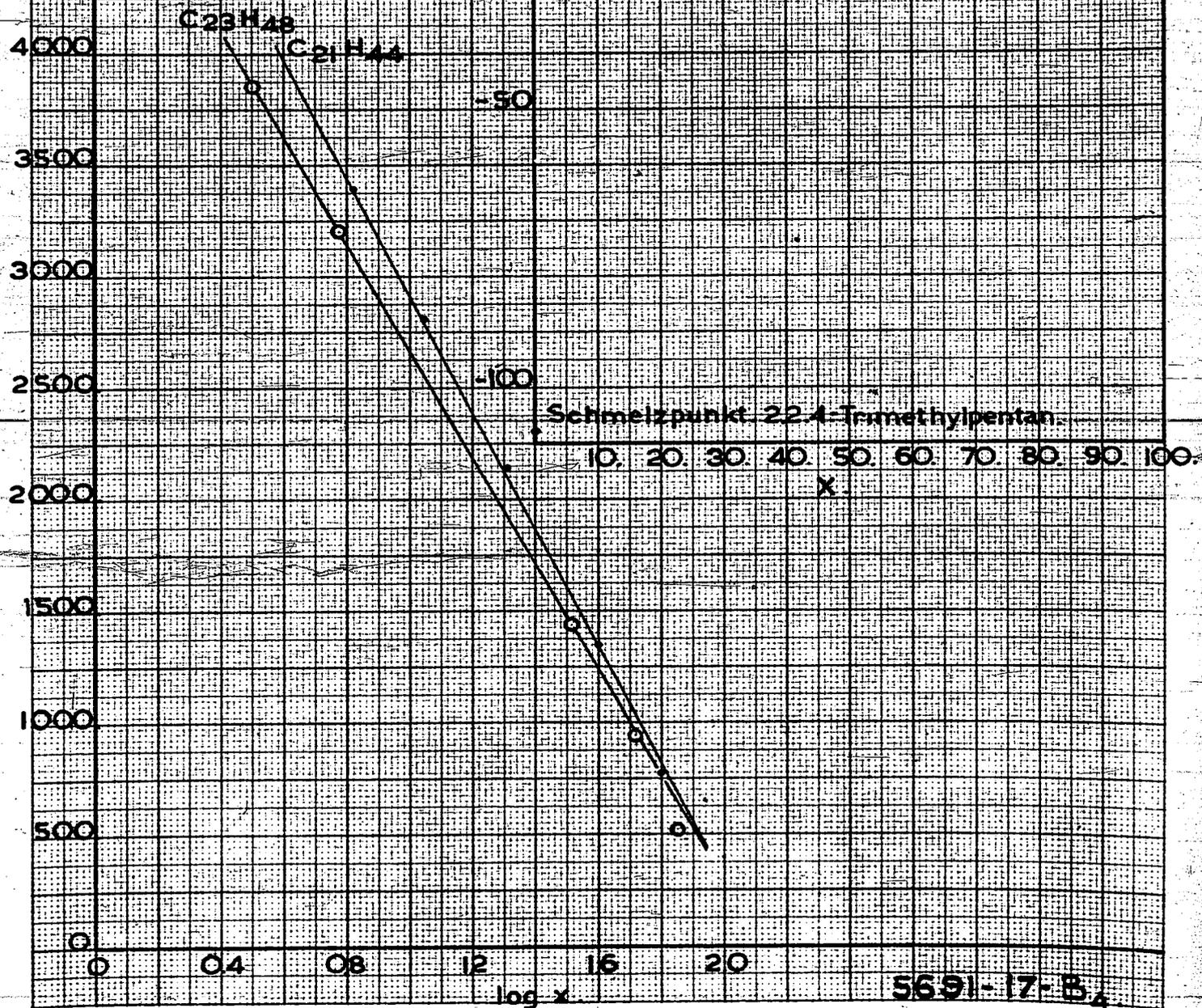
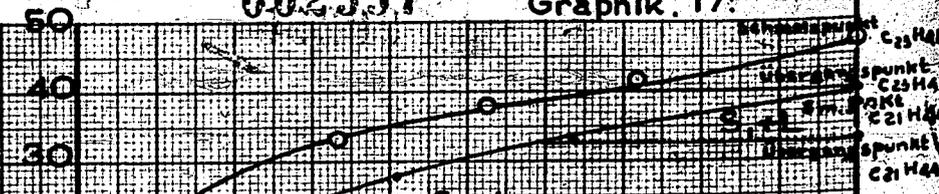
Hierin ist x = die Konzentration in Mol.% des Kohlenwasserstoffes, T_s die Schmelztemperatur in abs. Graden und T die Temperatur bei der der Stoff gelöst ist.

Setzt man ln x gegen $\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$ graphisch aus, so soll man also eine gerade Linie erhalten. Aus Graphik 17 ist ersichtlich, dass es möglich ist durch einen grossen Teil des untersuchten Gebietes eine gerade Linie zu ziehen. Die Gleichung von Clapeyron ist also über ein grosses Konzentrationsgebiet anwendbar. In Graphik 17 ist auch die T-x Figur des normalen Heneikosans mit 2.2.4-Trimethylpentan eingezeichnet. Wie daraus ersichtlich soll der bei der höchsten Konzentration bestimmte Punkt gerade auf der Schmelzlinie der bei hoher Temperatur stabilen Modifikation liegen.

002557

Graphik. 17.

LÖSLICHKEIT VON
 $n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$ - $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$
 in 2,2,4-Trimethylpentan



5691-17-B₄

2°. Die Löslichkeit von n.Trikosan in 2.2.4-Trimethylpentan.

Die Werte der Löslichkeit des normalen Trikosans findet man in Zahlentafel 39.

ZAHLENTAFEL 39.

Löslichkeit von n.Trikosan in 2.2.4-Trimethylpentan

Menge n.C. in Mol. %	²³ H ₄₈	Temp. in ° C	log x	$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$
3.26		12.2	0.5130	$- 3849 \times 10^{-7}$
6.10		17.5	0.7855	$- 3201 \times 10^{-7}$
32.99		33.3	1.5182	$- 1435 \times 10^{-7}$
52.38		38.0	1.7192	$- 934 \times 10^{-7}$
71.77		42.1	1.6560	$- 523 \times 10^{-7}$

Auch in diesem Fall geht aus Graphik 17 hervor, dass die Gleichung von Clapeyron über ein grosses Konzentrationsgebiet zutrifft. Der bei der höchsten Konzentration bestimmte Punkt liegt auf der Schmelzlinie der unter dem Schmelzpunkt stabilen Modifikation, wie aus der T x Figur in Graphik 17 ersichtlich.

3°. Die Löslichkeit von n.Tetrakosan in Aceton, Chloroform, Athanol, 2.2.4-Trimethylpentan und Toluol.

a. Die Löslichkeit in Aceton.

Reines Aceton wurde zweimal mit ausgeglühtem Kaliumkarbonat während einiger Stunden gekocht. Danach wurde das Aceton abdestilliert und in eine Vorratsflasche aufgefangen, unter Ausschluss feuchter Luft.

Die gefundenen Werte für die Löslichkeit sind in Zahlentafel 40 zusammengefasst. Es stellt sich heraus, dass bei einer Konzentration von 4.60 Mol. % n.Tetrakosan und einer Temperatur von 44.7° C zwei Flüssigkeitsphasen auftreten. Zwischen den Temperaturen 44.7° C und 54.3° C herrscht ein Gleichgewicht zwischen diesen zwei Flüssigkeitsphasen, über 54.3° C werden diese Phasen wieder identisch. Andere Punkte im Entmischungsgebiet wurden nicht untersucht. In Graphik 18 sieht man, dass die Gleichung von Clapeyron über ein sehr kleines Konzentrationsgebiet zutrifft. Es entsteht schnell eine Abweichung infolge der Näherung des Entmischungsgebietes.

ZAHLENTAFEL 40.

Löslichkeit von n-Tetrakosan in Aceton.

Menge n.C ₂₄ H ₅₀ in Mol.-%	Temp. in °C	log x	$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$	Menge n.C ₂₄ H ₅₀ in Mol.-%	Temp. in °C	log x	$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$
0.00145	4.4	-2.9373	-5152×10^{-7}	0.0552	26.1	-1.2581	-2355×10^{-7}
0.00183	5.7	-2.7367	-4934×10^{-7}	0.114	30.5	-0.9433	-2051×10^{-7}
0.00287	9.4	-2.5415	-4511×10^{-7}	0.223	34.4	-0.6522	-1634×10^{-7}
0.00602	13.7	-2.2205	-3988×10^{-7}	0.420	37.0	-0.3771	-1361×10^{-7}
0.0147	19.7	-1.8321	-3273×10^{-7}	0.910	41.9	-0.0409	-864×10^{-7}
0.0166	20.3	-1.7797	-3193×10^{-7}	1.84	44.4	0.2635	-612×10^{-7}
0.0307	23.1	-1.5126	-2876×10^{-7}	4.61	54.3	0.6633	-343×10^{-7}
0.0308	23.2	-1.5116	-2869×10^{-7}				

1) Temperatur, bei der gerade die Entmischung verschwand.

Weiter ist in Graphik 18 eine T-x Figur mit der möglichen Lage des Anfanges des Entmischungsgebietes eingezeichnet. Da nur ein Punkt bestimmt wurde, kann die Lage nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

b. Die Löslichkeit in Äthanol.

Absolutes Äthanol wurde mit Kalziumschuppen während einiger Stunden erhitzt, danach wurde der Alkohol abdestilliert. Der überdestillierte Alkohol wurde mit getrockneter Weinstein-säure behandelt, um eventuell vorhandenes Ammoniak (aus Calciumnitrid und Wasser) zu binden. Der Alkohol ist danach nochmals destilliert. Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen sind in Zahlentafel 41 zusammengefasst.

ZAHLENTAFEL 41.

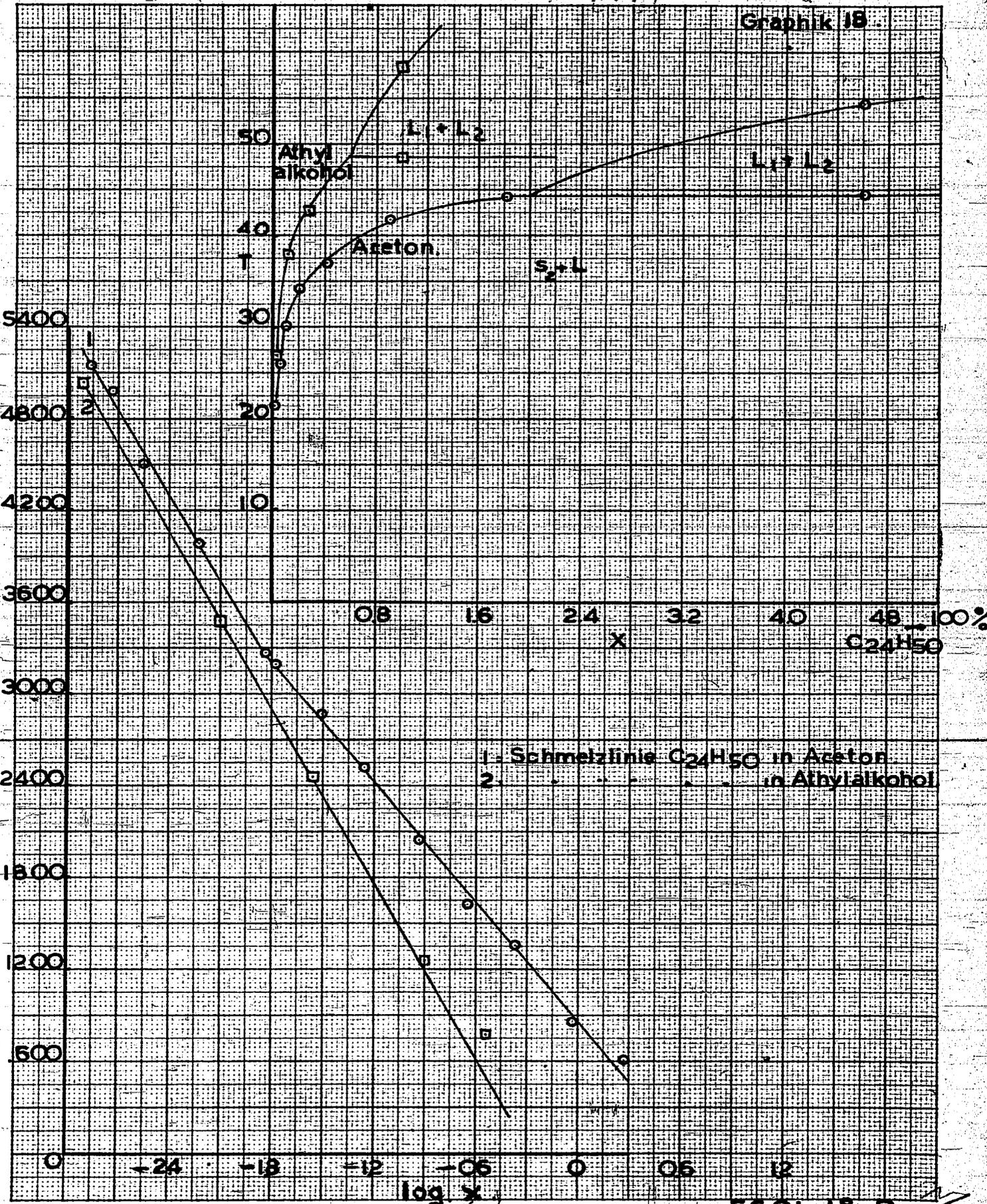
Löslichkeit von n-Tetrakosan in Äthanol.

Menge n.C ₂₄ H ₅₀ in Mol.-%	Temp. in °C	log x	$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$
0.00128	5.2	-2.8933	-5043×10^{-7}
0.00793	17.9	-2.1022	-3455×10^{-7}
0.0230	26.8	-1.5523	-2462×10^{-7}
0.125	38.0	-0.9045	-1265×10^{-7}
0.293	42.7	-0.5331	-779×10^{-7}
1.042 1)	58.5	0.0178	-729×10^{-7}

1) Bei dieser Temperatur wurden die zwei koexistierenden Flüssigkeitsphasen identisch.

Graphik 18

$$-\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T}\right) \times 10^7$$



Zu bemerken ist noch, dass bei einer Konzentration von 1.04 Mol. % Kohlenwasserstoff und einer Temperatur von 48.9° C zwei Flüssigkeitsphasen eintreten, die bei 58.5° C identisch würden. Aus Graphik 18 ist ersichtlich, dass die Gleichung von Clapeyron nur über ein kleines Gebiet gültig ist. Die Entmischung stört den Lauf der Schmelzlinie. In der T-x Figur ist der vermutliche Lauf des Anfangs des Entmischungsgebietes dargestellt.

c. Die Löslichkeit in Chloroform.

Chemisch reines Chloroform wurde kurz vor den Löslichkeitsbestimmungen destilliert. Die Resultate der Bestimmungen findet man in Zahlentafel 42.

ZAHLENTAFEL 42.

Löslichkeit von n-Tetrakosan in Chloroform.

Menge n.C ₂₄ H ₅₀ in Mol. %	Temp. in °C	log x	$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$
0.0295	- 11.1	- 1.5298	- 7275 × 10 ⁻⁷
0.174	- 0.3	- 0.7605	- 5772 × 10 ⁻⁷
0.940	10.7	- 0.0268	- 4343 × 10 ⁻⁷
1.73	14.7	0.2373	- 3854 × 10 ⁻⁷
3.69	20.9	0.5671	- 3223 × 10 ⁻⁷
14.13	30.1	1.1503	- 2095 × 10 ⁻⁷
36.52	39.1	1.5625	- 1148 × 10 ⁻⁷

In Graphik 19 sieht man, dass die Gleichung von Clapeyron über ein grosses Konzentrationsgebiet gilt. Die T-x Figur ist auch in Graphik 19 gezeichnet, im Gebiet der höheren Konzentrationen sind keine Punkte ermittelt, so dass der vermutliche Lauf der T-x Figur darin punktiert angegeben ist.

d. Die Löslichkeit in 2.2.4-Trimethylpentan.

Reines 2.2.4-Trimethylpentan wurde für diese Bestimmungen unter erniedrigtem Druck destilliert. Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen findet man in Zahlentafel 43 zusammengestellt.

ZAHLENTAFEL 43.

Löslichkeit von n-Tetrakosen in 2,2,4-Trimethylpentan.

Menge n-C ₂₄ H ₅₀ in Mol. %	Temp. in ° C	log x	$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$	Menge n-C ₂₄ H ₅₀ in Mol. %	Temp. in ° C	log x	$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$
0.0815	-9.6	-1.0886	-7060 × 10 ⁻⁷	26.68	36.2	1.4262	-1450 × 10 ⁻⁷
0.406	2.0	-0.3926	-5480 × 10 ⁻⁷	38.55	39.9	1.5360	-1069 × 10 ⁻⁷
1.360	11.1	0.1336	-4303 × 10 ⁻⁷	52.13	43.0	1.7171	-754 × 10 ⁻⁷
3.332	18.1	0.5227	-3454 × 10 ⁻⁷	67.06	45.6	1.8264	-494 × 10 ⁻⁷
9.533	26.9	0.9792	-2453 × 10 ⁻⁷	91.85	49.2	1.9631	-142 × 10 ⁻⁷
19.44	33.3	1.2886	-1767 × 10 ⁻⁷				

Aus Graphik 20 geht hervor, dass $\log x$ gegen $\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$ ausgesetzt über ein grosses Konzentrationsgebiet durch eine gerade Linie dargestellt werden kann, womit nachgewiesen ist, dass die Gleichung von Clapeyron über ein grosses Konzentrationsgebiet gültig ist. Die T-x Figur weist den normalen Verlauf der Schmelzlinie auf.

e. Die Löslichkeit in Toluol.

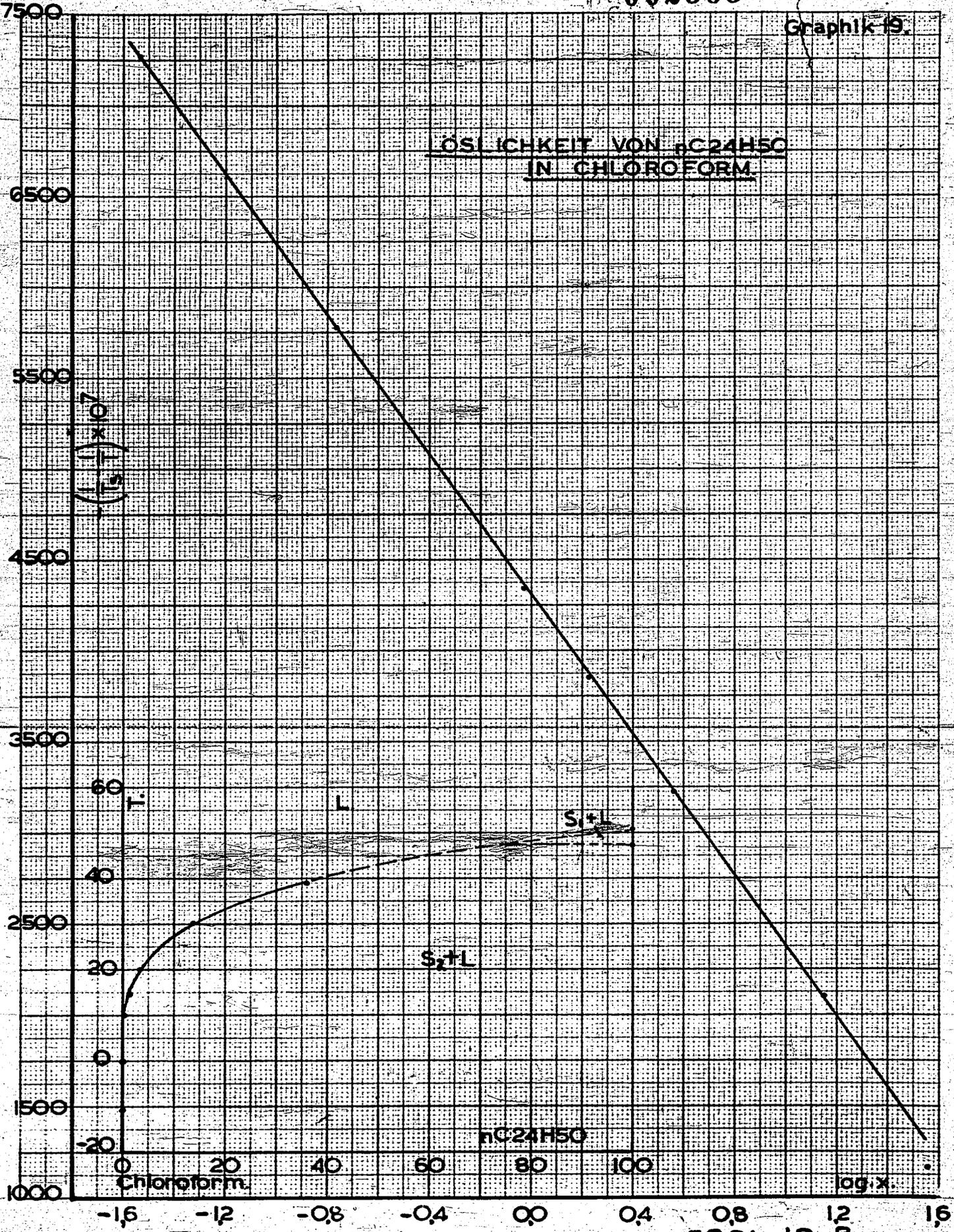
Reines Toluol wurde unter erniedrigtem Druck destilliert; danach wurde der Stoff für die Löslichkeitsbestimmungen verwendet. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in Zahlentafel 44 zusammengestellt.

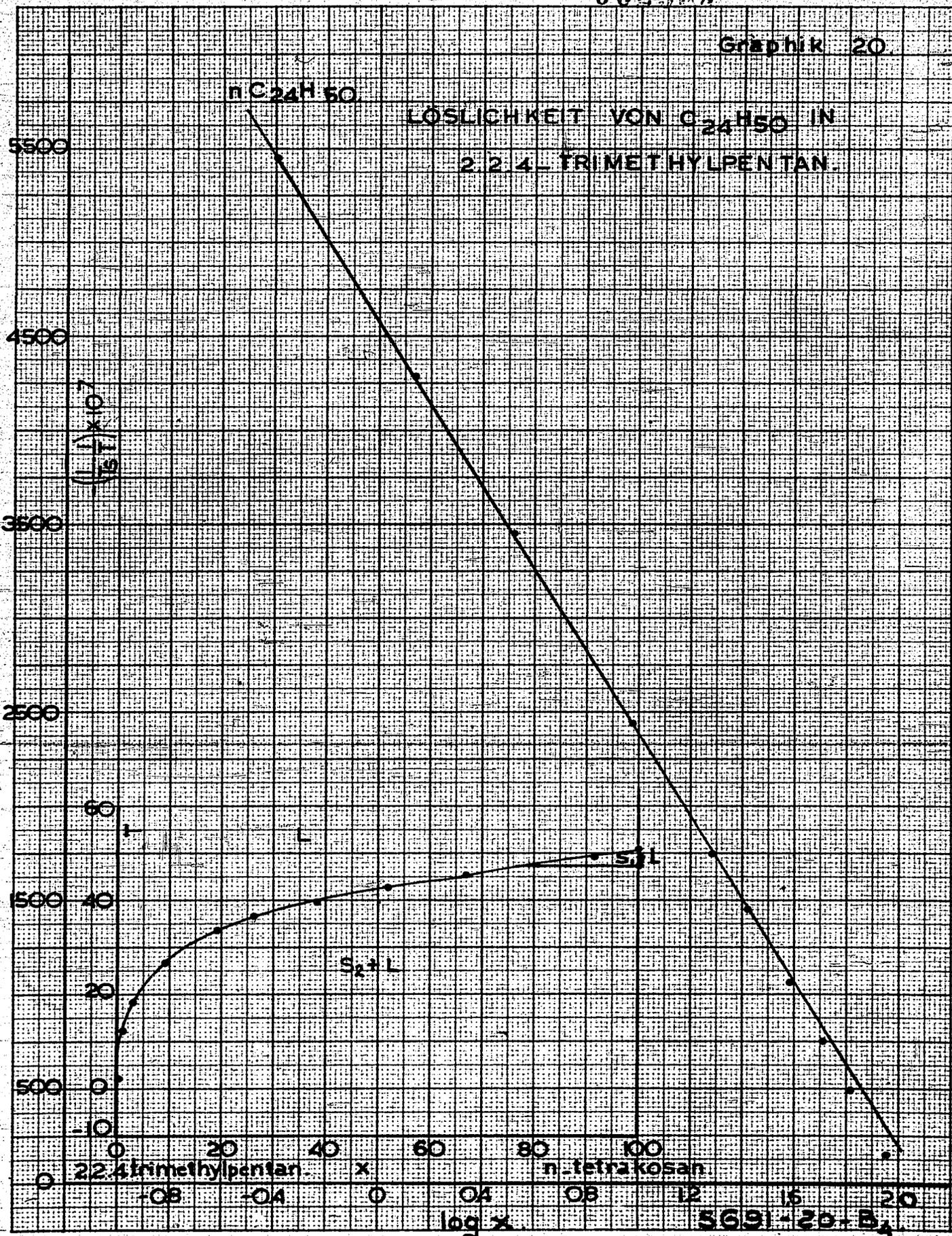
ZAHLENTAFEL 44.

Löslichkeit von n-Tetrakosen in Toluol.

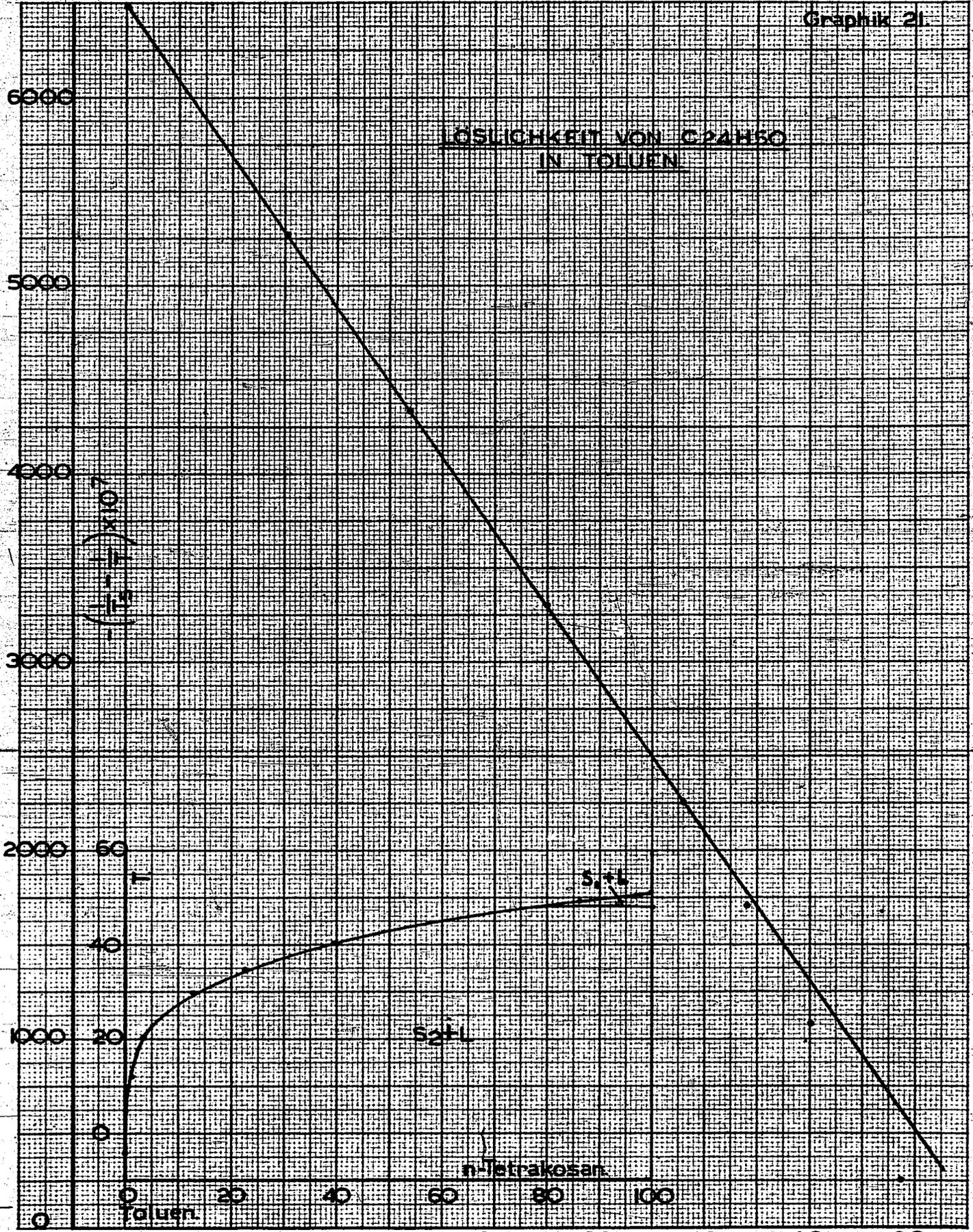
Menge n-C ₂₄ H ₅₀ in Mol. %	Temp. in ° C	log x	$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$
0.103	-5.5	-0.9885	-6493 × 10 ⁻⁷
0.409	3.4	-0.3885	-5280 × 10 ⁻⁷
1.196	10.8	0.0777	-4340 × 10 ⁻⁷
3.944	19.3	0.5960	-3310 × 10 ⁻⁷
13.11	28.8	1.1175	-2238 × 10 ⁻⁷
22.43	33.8	1.3508	-1697 × 10 ⁻⁷
39.75	39.7	1.5993	-1074 × 10 ⁻⁷
86.1	48.3	1.9349	-233 × 10 ⁻⁷

Aus Graphik 21 ist ersichtlich, dass die Gleichung von Clapeyron über ein ziemlich grosses Konzentrationsgebiet gilt, nämlich zwischen 0.1 und 13 Mol. % Kohlenwasserstoff. Auch könnte man eine Gerade ziehen durch die Punkte, die das Konzentrationsgebiet von 13





LOSlichkeit VON C₂₄H₅₀
IN TOLUEN



bis einschl. 86 Mol. umfassen. Hier würde also für ein bestimmtes Gebiet die Gleichung wieder zutreffen. Ueber das ganze Konzentrationsgebiet gilt die Gleichung jedoch nicht.

In Zahlentafel 45 sind die Werte für die Löslichkeit von n.Hentriakontan in 2.2.4-Trimethylpentan zusammengestellt.

ZAHLENTAFEL 45.

Löslichkeit von n.C₃₁H₆₄ in 2.2.4-Trimethylpentan.

Menge n.C ₃₁ H ₆₄ in Mol. %	Temp. in °C	log x	$\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$
4.32	39.3	0.6356	- 2631 × 10 ⁻⁷
8.17	44.1	0.9123	- 2147 × 10 ⁻⁷
14.72	48.4	1.1680	- 1725 × 10 ⁻⁷
32.17	54.4	1.5066	- 1156 × 10 ⁻⁷
54.31	59.7	1.7349	- 670 × 10 ⁻⁷

In Graphik 22 ist log x gegen $\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$ ausgetragen. Ueber das Konzentrationsgebiet von 4.3 bis einschl. 32 Mol. % trifft die Gleichung von Clapeyron zu. Die T-x Figur weist das normale Bild einer Schmelzlinie auf. Ebenso wie in früheren Fällen ist das Gebiet bei den hohen Konzentrationen Kohlenwasserstoff nicht untersucht, der eingezeichnete Lauf der Schmelzlinie beruht hier ausschliesslich auf dem theoretisch zu erwartenden Teil im Zusammenhang mit der Anwesenheit eines Uebergangspunktes.

Bei allen untersuchten Kohlenwasserstoffen in den Lösungsmitteln 2.2.4-Trimethylpentan, Chloroform, Toluol, Aceton und Athanol liegt das Eutektikum sehr einseitig. Die Löslichkeit des festen Kohlenwasserstoffes im entsprechenden Lösungsmitteln wird bei der eutektischen Temperatur äusserst gering sein.

KAPITEL III.

MISCHUNGEN VON KOHLENWASSERSTOFFEN.

Von verschiedenen Kohlenwasserstoffen wurden Mischungen bereitet um einige Einsicht in die verschiedenen sich dabei darbietenden Möglichkeiten zu erhalten.

A. BESTIMMUNG DER VISKOSITÄT VON MISCHUNGEN VON KOHLENWASSERSTOFFEN.

1. Es wurde eine Mischung von 50 Mol. % n.Heneikosan und 50 Mol. % Trikosan bereitet und die Viskosität bei Temperaturen von 70°, 80° und 90° C gemessen. In Zahlentafel 46 sind die gefundenen Werte neben den Viskositäten der reinen Komponenten aufgenommen zwecks Erleichterung einer Vergleichung.

ZAHLENTAFEL 46.

Temp. in ° C	Viskosität in Poisen n.C ₂₁ H ₄₄	Viskosität in Poisen n.C ₂₃ H ₄₈	Viskosität Mischung in Poisen 50 Mol.% C ₂₁ H ₄₄ und 50 Mol.% C ₂₃ H ₄₈	Viskosität in Poisen nach logarithmischer Gleichung	Viskosität in Poisen nach Fluiditätsgleichung
70	0.0252	0.0312	0.0281	0.0282	0.0280
80	0.0212	0.0261	0.0235	0.0237	0.0236
90	0.0181	0.0220	0.0201	0.0200	0.0199

Die Werte der Viskosität der Mischung sind in der vorletzten Spalte aus der logarithmischen Gleichung nach Arrhenius berechnet, die wie folgt lautet:

$$\log \eta = v_1 \log \eta_1 + v_2 \log \eta_2$$

in der v_1 und v_2 die Volumina der Komponenten in Prozenten darstellen. Die Fluiditätsgleichung, nach der die Werte in der letzten Spalte berechnet sind, lautet:

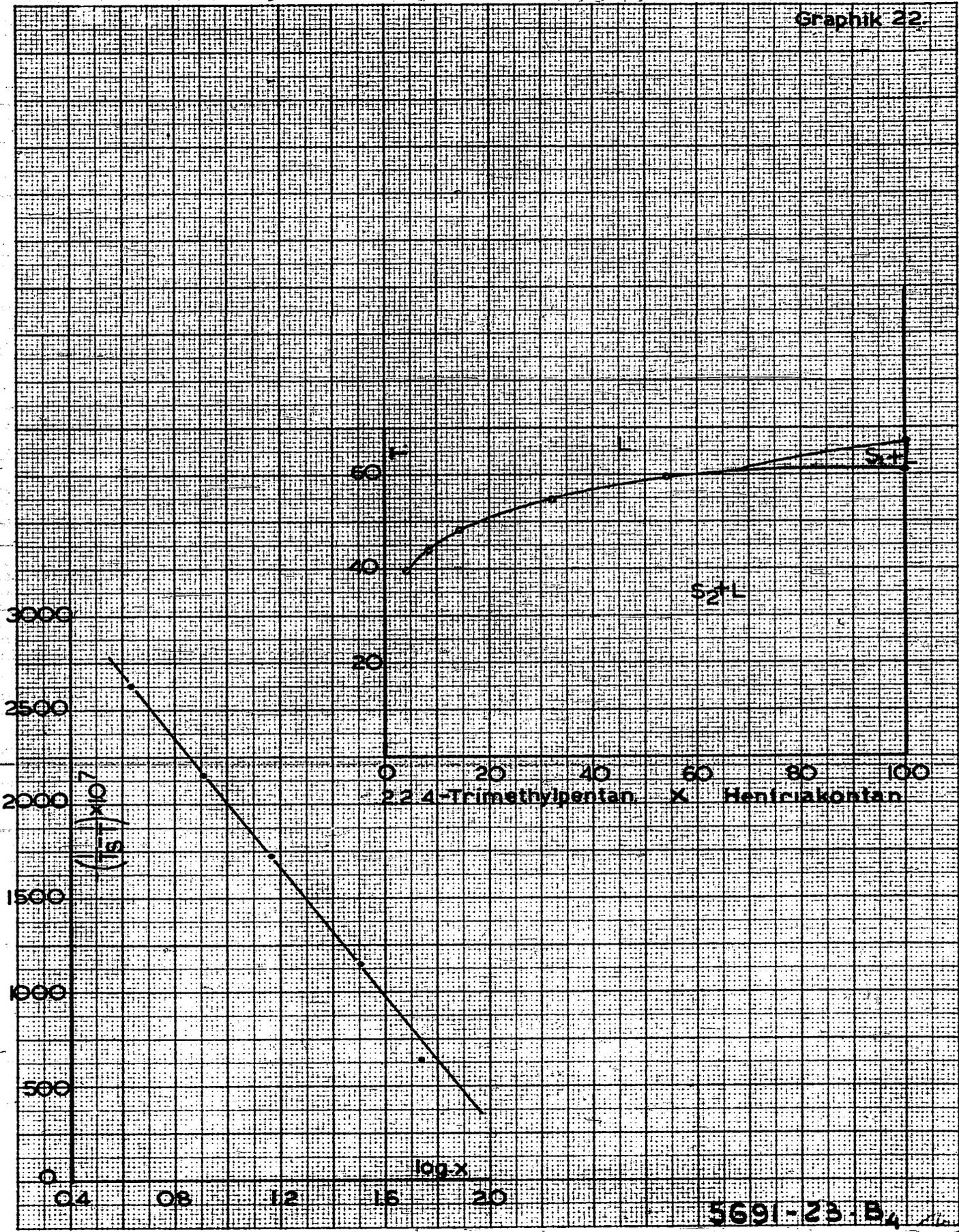
$$\frac{1}{\eta} = \frac{v_1}{\eta_1} + \frac{v_2}{\eta_2}$$

Im obengenannten Fall sind die Abweichungen zwischen den beobachteten und den nach beiden Gleichungen berechneten Viskositäten gering, die grösste Abweichung beträgt 1 %.

2. Mischungen von n.Heneikosan und n.Hentriakontan.

Es wurden drei Mischungen bereitet, eine mit einer Zusammensetzung von 25 Mol. % C₂₁H₄₄ und 75 Mol. % C₃₁H₆₄, eine mit einer Zusammensetzung von 50 Mol. % C₂₁H₄₄ und 50 Mol. % C₃₁H₆₄ und schliesslich eine mit einer Zusammensetzung von 75 Mol. % C₂₁H₄₄ und 25 Mol. % C₃₁H₆₄. Die Werte der gemessenen und berechneten Viskositäten sind in Zahlentafel 47 zusammengestellt.

Graphik 22.



ZAHLENTAFEL 47.

Temp. in ° C	Viskosität in Poisen $n-C_{21}H_{44}$	Viskosität in Poisen $n-C_{31}H_{64}$	Viskosität Gemisch 25 Mol.-% $n-C_{21}H_{44}$ und 75 Mol.-% $n-C_{31}H_{64}$	Viskosität in Poisen nach logarithm. Gleichung	Viskosität in Poisen nach Fluiditätsgleichung
70	0.0252	0.0660	0.0540	0.0549	0.0503
80	0.0212	0.0535	0.0440	0.0447	0.0413
90	0.0181	0.0437	0.0365	0.0370	0.0345
Idem	Idem	Idem	Viskosität Gemisch 50 Mol.-% $n-C_{21}H_{44}$ und 50 Mol.-% $n-C_{31}H_{64}$	Idem	Idem
70	0.0252	0.0660	0.0439	0.0445	0.0397
80	0.0212	0.0535	0.0361	0.0368	0.0331
90	0.0181	0.0437	0.0304	0.0306	0.0278
Idem	Idem	Idem	Viskosität Gemisch 25 Mol.-% $n-C_{21}H_{44}$ und 25 Mol.-% $n-C_{31}H_{64}$	Idem	Idem
70	0.0252	0.0660	0.0340	0.0344	0.0315
80	0.0212	0.0535	0.0283	0.0288	0.0265
90	0.0181	0.0437	0.0239	0.0242	0.0224

Aus den Zahlen geht hervor, dass in allen Fällen die logarithmische Gleichung einen zu hohen berechneten Wert für die Viskosität der Mischung gibt, die Abweichung ist verhältnismässig gering und bleibt immer unter 2 %. Die Fluiditätsgleichung dagegen gibt einen bedeutend zu niedrigen Wert für die berechnete Viskosität der Mischung. Die Abweichungen liegen hier zwischen 5 % und 10 %.

3. Es wurde eine Mischung von 50 Mol. % n-Tetrakosan und 50 Mol. % 13-Methylpentakosan bereitet und davon die Viskosität gemessen. Die gefundenen und berechneten Werte sind in Zahlentafel 48 zusammengestellt.

ZAHLENTAFEL 48.

Temp. in ° C	Viskosität in Poisen $n-C_{24}H_{50}$	Visk. in Poisen verzweigte $C_{26}H_{54}$	Visk. Gemisch 50 Mol.-% $n-C_{24}H_{50}$ u. 50 Mol.-% verzwe. $C_{26}H_{54}$	Visk. in Poisen nach logarithm. Gleichung	Visk. in Poisen nach Fluiditätsgleichung
80	0.0288	0.0324	0.0305	0.0306	0.0306
90	0.0243	0.0271	0.0257	0.0257	0.0256

Man sieht, dass der berechnete Wert der Viskosität der Mischung sowohl nach der logarithmischen wie nach der Fluiditätsgleichung sehr wenig vom gefundenen Wert abweicht. Die grösste Abweichung beträgt 0.4 %.

Die Anzahl Messungen der Viskosität der Mischungen ist noch viel zu gering um eine allgemeine Schlussfolgerung zu rechtfertigen; in den untersuchten Fällen bewährte die logarithmische Gleichung sich besser als die Fluiditätsgleichung, auch wenn die zusammensetzenden Komponenten der Mischung ein ziemlich stark auseinandergehendes Molekulargewicht aufweisen.

B. DAS VERHALTEN EINIGER BINAREN SYSTEME.

I. Das System n.Heneikosan - n.Trikosan.

Die Schmelzlinien für dieses System wurden für den idealen Fall, also den Fall, dass keine Mischwärme und keine Volumenänderung auftritt, aus der Gleichung von Clapeyron berechnet. Es wurden die Temperaturen berechnet, bei denen fester Stoff gerade auszukristallisieren anfängt. Man findet dann untenstehende Werte:

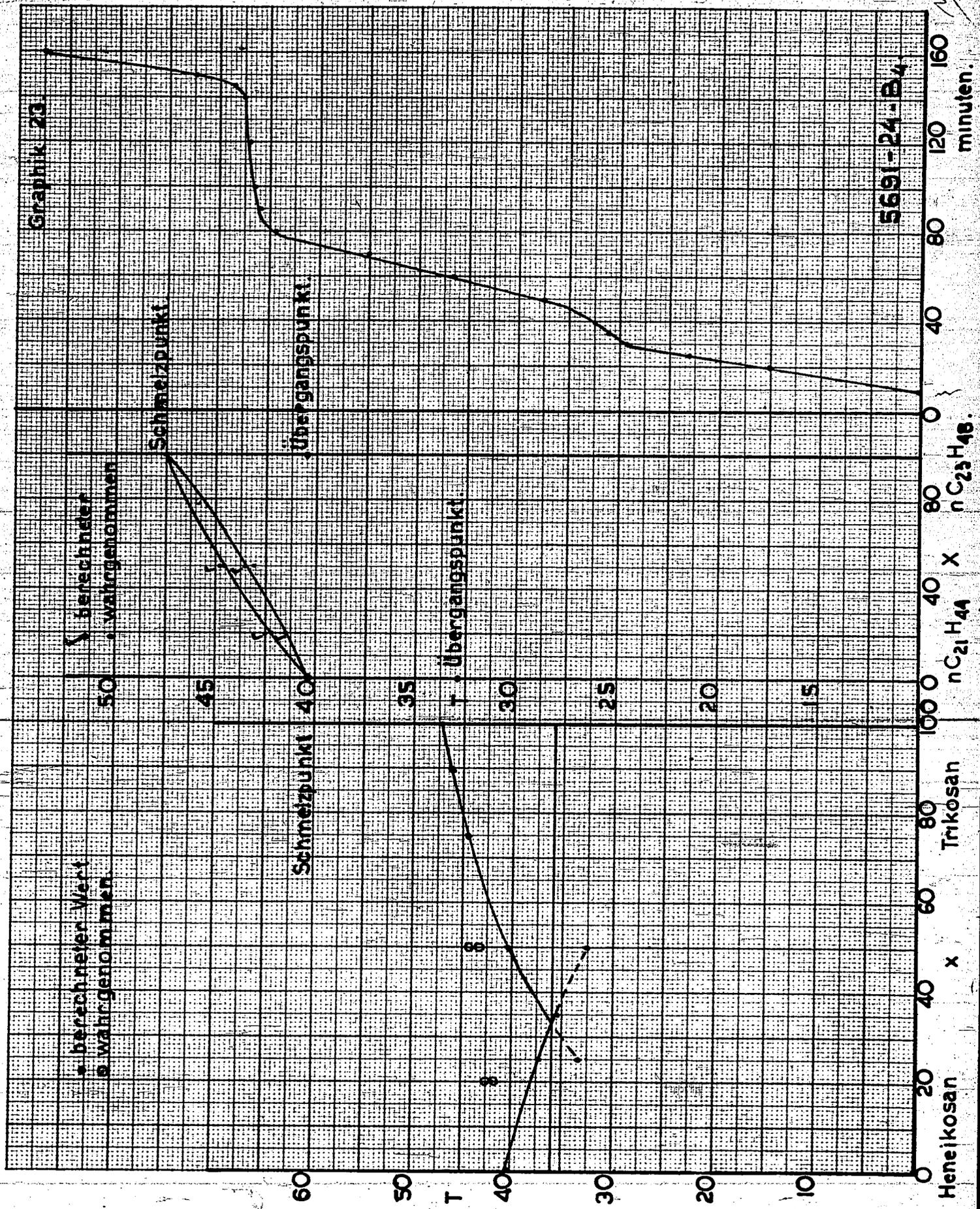
Schmelzlinie n.C ₂₁ H ₄₄		Schmelzlinie n.C ₂₃ H ₄₈	
50 Mol. % n.C ₂₁ H ₄₄	32° 6 C	25 Mol. % n.C ₂₃ H ₄₈	33° 5 C
65 " "	35° 5 C	50 " "	40° 3 C
75 " "	37° 1 C	75 " "	44° 4 C
		90 " "	46° 3 C

Für die Schmelzwärme wurde immer die gesamte Schmelzwärme angenommen, also die Schmelzwärme der bei niedriger Temperatur stabilen Modifikation. Für das n.C₂₁H₄₄ beträgt diese 16900 cal./Mol. und für das n.C₂₃H₄₈ 19375 cal./Mol. In Graphik 23 findet man die berechneten Schmelzlinien in einer T-x Figur gezeichnet.

Aus den Wahrnehmungen geht hervor, dass der Endschmelzpunkt überhaupt nicht mit den berechneten Werten übereinstimmt. Für den Endschmelzpunkt einer Mischung von 50 Mol. % n.C₂₁H₄₄ und 50 Mol. % n.C₂₃H₄₈ wurde experimentell 44.4° C und für den einer Mischung von 80 Mol. % n.C₂₁H₄₄ und 20 Mol. % n.C₂₃H₄₈ 42.2° C gefunden.

Aus der schlechten Übereinstimmung der beobachteten Punkte mit den berechneten in der T-x Figur geht hervor, dass die Annahme, dass die zwei Komponenten ein Eutektikum bilden, nicht richtig ist.

Graphik 23



Da Hinweise vorlagen, dass die Komponenten Mischkristalle bildeten, wurde noch einmal berechnet wo in diesem Falle der Endschmelzpunkt und der Anfangsschmelzpunkt liegen müsste. Auch hierbei wurde angenommen, dass zwischen den Paraffinen keine Mischwärme auftreten würde.

Es gilt dann die nachfolgende Beziehung:

$$\ln \frac{a_1 p_1}{a_1 p_1 + a_2 p_2} \cdot \frac{1}{y_1} = \frac{Q_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \quad (1)$$

Darin ist dann:

$$y_1 = \frac{(1-p_1)a_1}{(1-p_1)a_1 + (1-p_2)a_2} \quad (2)$$

- a_1 und a_2 = die Molenbrüche der Kohlenwasserstoffe;
 $a_1 p_1$; $a_2 p_2$ = der bei einer gegebenen Temperatur flüssige Teil;
 y_1 , y_2 = die Zusammensetzung des festen Paraffins;
 Q_1 , Q_2 = die molekulare Schmelzwärme der ersten, bzw. zweiten Komponente;
 T_1 , T_2 = der Schmelzpunkt der ersten, bzw. zweiten Komponente.

Falls das Paraffin gerade auszukristallisieren anfängt wird $p_1 = 1$ und $p_2 = 1$.

Gleichung (1) geht dann über in:

$$\ln a_1 \frac{1}{y_1} = \frac{Q_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{of}$$

$$y_1 = a_1 e^{-\frac{Q_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (3)$$

Für die feste Phase gilt jedoch bei Auskristallisieren, dass $y_1 + y_2 = 1$ sein soll. Hieraus folgt dann im Zusammenhang mit Gleichung (3), dass

$$a_1 e^{-\frac{Q_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)} + a_2 e^{-\frac{Q_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right)} = 1 \quad (4)$$

Bei der Mischung, bestehend aus 50 Mol. % n.C₂₁H₄₄ und 50 mol. % n.C₂₃H₄₈, wird dies:

$$0.5 e^{-\frac{16900}{1.986} \left(\frac{1}{T} - 0.003191 \right)} + 0.5 e^{-\frac{19375}{1.986} \left(\frac{1}{T} - 0.003121 \right)} = 1 \quad (4)$$

Am einfachsten kann man den Wert von T aus dieser Gleichung lösen, indem man für verschiedene Werte von T die Summe der Werte der e -Potenzen berechnet. Man findet z.B.:

Temp. in ° C	$\frac{1}{T}$ abs	Summe der e -Potenzen
43	0.003165	2.338
44	0.003155	2.129
44.5	0.003157	2.033
45	0.003145	1.940
46	0.003135	1.767
47	0.003125	1.610

Stellt man nun die Summe der e -Potenzen graphisch als Funktion der Temperatur dar, so kann die Temperatur abgelesen werden, wobei die Summe gleich zwei ist. Dieser letzte Wert von T wird dann der Gleichung (4) entsprechen. Man findet dafür eine Temperatur von 44.7°C . Dies ist also der Anfang der Auskristallisierung der ersten Spuren Paraffin.

In ganz analoger Weise kann man die Temperatur berechnen, bei der die ganze Masse gerade fest werden soll. Dafür gilt dann die Beziehung:

$$0.5 e^{-\frac{16900}{1.986} \left(\frac{1}{T} - 0.003191 \right)} + 0.5 e^{-\frac{19375}{1.986} \left(\frac{1}{T} - 0.003121 \right)} = 1 \quad (5)$$

Auf diese Weise findet man, dass die Mischung bei einer Temperatur von 43.6°C ganz fest werden soll.

Experimentell fanden wir für diese Temperaturen 44.4° bzw. 43.1°C . Diese Übereinstimmung kann als befriedigend bezeichnet werden. Man kann ja bei dieser Mischkristallbildung nie ein Kristallinat von genau richtiger Zusammensetzung erwarten. Es werden je nach der mehr oder weniger schnellen Abkühlung grössere oder kleinere Abweichungen auftreten können.

Auf genau dieselbe Weise haben wir die theoretisch zu erwartenden Werte berechnet für eine Mischung, bestehend aus 80 Mol. % $n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$ und 20 Mol. % $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$.

Für die Temperatur, wobei die Kristallisation gerade anfangen sollte, wurde 42.4°C

berechnet und experimentell gefunden 42.2 ° C. Für die Temperatur, bei der gerade die ganze Masse fest wird, wurde sowohl durch Berechnung wie experimentell 41.6 ° C gefunden. Die Uebereinstimmung ist in diesem Fall also als gut zu bezeichnen.

Aus sämtlichen Daten folgt, dass die zwei Kohlenwasserstoffe n.C₂₁H₄₄ und n.C₂₃H₄₈ zusammen Mischkristalle bilden. Auch aus einer Temperatur-Zeit-Kurve, die zusammengestellt wurde aus Versuchen mit dieser Mischung im mehrgenannten silbernen Gefäss kann man schliessen, dass diese zwei normalen Kohlenwasserstoffe zusammen eine Reihe Mischkristalle bilden. Man kann gleichzeitig aus dieser Temperatur-Zeit-Kurve ersehen, dass der Uebergangspunkt in der Mischung stark erniedrigt ist, man findet eine zwischen 25° und 26° C liegende Uebergangsstrecke, während der Uebergangspunkt der reinen Komponente n.C₂₁H₄₄ bei 32.8° C und der der reinen Komponente n.C₂₃H₄₈ bei 40.6 ° C liegt. Auch die Erniedrigung des Uebergangspunktes soll auf Mischkristallbildung hinweisen.

Wie die T-x Figur im Gebiet der festen Phase aussieht ist nicht weiter untersucht; es wäre sehr interessant darüber Daten zu sammeln.

2. Das System n.Heneikosan und n.Hentriakontan.

Aus der bekannten Gleichung von Clapeyron wurde wieder das ideale Schmelzdiagramm des Systems berechnet. Es wurden die untenstehenden Werte gefunden für die Konzentration und Temperatur, bei denen die erste Spur fester Stoff gerade erscheinen soll.

2 Mol. % n.C ₃₁ H ₆₄	34° .9 C	50 Mol. % n.C ₃₁ H ₆₄	61° .1 C
5 " " "	42° .0 C	65 " " "	63° .4 C
15 " " "	50° .8 C	75 " " "	64° .7 C
25 " " "	55° .1 C	95 " " "	66° .8 C
40 " " "	59° .1 C		

Für die Schmelzwärme wurde der bei der thermischen Analyse gefundene Wert benutzt, nämlich 57.7 cal./g, also 436 x 57.7 cal./Mol.

Gleichfalls wurde die Schmelzlinie für das n.C₂₁H₄₄ berechnet und zwar wurde gefunden: bei 85 Mol. % 38.5 ° C., bei 75 Mol. % 37.1 ° C., bei 60 Mol. % 34.6 ° C und bei 50 Mol. % 32.6 ° C. Benutzt wurde die spezifische Gesamtschmelzwärme von 57.1 cal./g, also 296 x 57.1 cal./Mol. In Graphik 24 wird eine graphische Darstellung des Ganzen gegeben; man sieht, dass bei einer Konzentration von 4 Mol. C₃₁H₆₄ bei einer Temperatur von 40° C ein Eutektikum auftreten sollte. Beim Aussetzen der Schmelzlinie wurde immer die Gesamtschmelzwärme benutzt.

Die gefundenen und berechneten Werte des Anfangserstarrungspunktes einiger Mischungen sind wie folgt:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
25 Mol.-% n.C ₃₁ H ₆₄ + 75 Mol.-% n.C ₂₁ H ₄₄	54°.6 C	55°.1 C
50 Mol.-% n.C ₃₁ H ₆₄ + 50 Mol.-% n.C ₂₁ H ₄₄	61°.0 C	61°.1 C
75 Mol.-% n.C ₃₁ H ₆₄ + 25 Mol.-% n.C ₂₁ H ₄₄	64°.8 C	64°.7 C

Die gefundenen und berechneten Werte stimmen befriedigend überein. Die Komponenten verhalten sich ideal was die Form ihrer Schmelzlinie betrifft; die Anwesenheit eines Eutektikums wird sehr wahrscheinlich. Auch der Verlauf der Temperatur-Zeit-Kurven der Mischungen 75 Mol.-% n.C₂₁H₄₄ + 25 Mol.-% n.C₃₁H₆₄ und 50 Mol.-% n.C₂₁H₄₄ und 50 Mol.-% n.C₃₁H₆₄ entspricht der entworfenen T-x Figur. Man beobachtet bei der eutektischen Temperatur von 40° C ein Plateau von konstanter Temperatur. Danach steigert die Temperatur sich langsam bis zu dem Punkt, bei dem die letzte Spur fester Stoff verschwindet. An diesem Punkt weist die Temperatur wieder einen schnellen Anstieg auf, da man ausschliesslich die Flüssigkeitsphase aufwärmt. Der Uebergangspunkt des normalen C₂₁H₄₄ in den Mischungen wird bei derselben Temperatur beobachtet wie der in der reinen Komponente. Es ist also nicht wahrscheinlich, dass in der festen Phase noch eine beschränkte Mischbarkeit auftritt. Sollte dies der Fall sein, so kann man im allgemeinen eine Beeinflussung des Uebergangspunktes durch Mischung mit der zweiten Komponente erwarten.

3. Das System n.Tetrakosan - 13-Methylpentakosan.

Auch für dieses System wurden die Schmelzlinien in entsprechender Weise wie im vorigen Fall berechnet. Die ersten Spuren fester Stoff sollten nach unserer Berechnungen bei untenstehenden Temperaturen und Konzentrationen erscheinen:

5 Mol.-% n.C ₂₄ H ₅₀	23°.1 C	60 Mol.-% n.C ₂₄ H ₅₀	45°.7 C
15 " " "	32°.7 C	75 " " "	47°.9 C
25 " " "	37°.4 C	85 " " "	49°.2 C
40 " " "	41°.8 C	95 " " "	50°.3 C
50 " " "	43°.9 C		

Ebenfalls wurde die Schmelzlinie des 13-Methylpentakosans berechnet und zwar wurde gefunden für:

25 Mol.-% C ₂₆ H ₅₄	14°.9 C	60 Mol.-% C ₂₆ H ₅₄	23°.6 C
50 " " "	21°.8 C	75 " " "	25°.9 C

• berechnete Punkte
 ; wahrgenommene Punkte

70
 60
 50
 40
 30
 20
 10

Schmelzpunkt
 Übergangspunkt

70
 60
 50
 40
 30
 20
 10

Schmelzpunkt
 Übergangspunkt

Schmelzpunkt
 Übergangspunkt

• TEMPERATUR-ZEITKURVE FÜR
 EINE MISCHUNG VON
 50 MOL% nC₂H₄ EN
 50 MOL% nC₃H₆

○ TEMPERATUR-ZEITKURVE FÜR
 EINE MISCHUNG VON
 75 MOL% nC₂H₄ EN
 25 MOL% nC₃H₆

0 20 40 60 80 100
 nC₂H₄ x nC₃H₆

0 40 80 120 160 200
 Zeit in Minuten

Für den normalen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{50}$ wurde die Gesamtschmelzwärme von 60.8 cal./g oder $338 \times 60.8 = 20550$ cal./Mol. benutzt; für die Schmelzwärme des 13-Methylpentakosans wurde ein Wert von 46.7 cal./g oder $366 \times 46.7 = 17092$ cal./Mol. angewendet. In Graphik 25 ist die berechnete Kurve graphisch dargestellt. Man kann auf Grund dieser Kurve bei einer Temperatur von $28^{\circ}C$ ein Eutektikum erwarten, während die eutektische Zusammensetzung bei 8.5 Mol.% Tetrakosan und also bei 91.5 Mol.% 13-Methylpentakosan liegt.

Es wurde nur eine Mischung mit einer Zusammensetzung von 50 Mol.% n.Tetrakosan und 50 Mol.% 13-Methylpentakosan untersucht. Diese zeigte eine anfängliche Abscheidung von festem Stoff bei $43.5^{\circ}C$, während die berechnete Temperatur $43.9^{\circ}C$ war.

Auch die für diese Mischung gefundene Temperatur-Zeit-Kurve entspricht der in Graphik 25 eingezeichneten T-x Figur. Die Temperatur bleibt beim Eutektikum konstant, steigt dann erst langsam durch das Schmelzgebiet an und nimmt schliesslich bei $43.5^{\circ}C$ sobald der feste Stoff verschwunden ist, schneller zu.

LABORATORIUM
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ

