

**TITLE PAGE**

3. Auszug aus: Oktanzahl-Beziehungen von aliphatischen, alicyclischen, einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Athern und Ketonen.

Extract from: Octane number relations of aliphatic, alicyclic, mono-nuclear aromatic hydrocarbons, alcohols, ethers and ketones.

Frame Nos. 208 - 227

24. Februar 1943 Hs/K1

Auszug aus

Oktanzahl-Beziehungen von aliphatischen, alicyclischen, einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern und Ketonen.

Egloff, Arsdell, J.Inst.Petrol.Techn. 27 (1941) 122.

Viele organische Verbindungen, die im Benzinsiedebereich siedend, lassen sich auch als Motortreibstoffe verwenden.

Durch die modernen synthetischen Verfahren sind diese einzelnen Kohlenwasserstoffe in großen Mengen verfügbar geworden, so daß es steigendes Interesse bekam, die chemische Konstitution der Verbindungen vom brennstofftechnischen Standpunkt zu untersuchen. Oktanzahlen, Oxydationseigenschaften und thermische Stabilität der Paraffine, Olefine und Acetylene, der Cycloparaffine und Cycloolefine, der einkernigen Aromaten, der Alkohole, Äther und Ketone waren Gegenstand der Untersuchungen, die den Zweck verfolgten, Beziehungen zwischen den Oktanzahlen dieser Verbindungen zu finden.

Zum erstenmal brachten 1931 W.G.Lovell, J.M.Campbell und T.A.Boyd<sup>1)</sup> die chemische Struktur mit der Wirksamkeit als Motortreibstoff in Zusammenhang; sie stellten den Begriff der "Anilin-Äquivalente" auf. 1932 wurde die Oktanzahl-Skala nach einer Arbeit von G.Edgar<sup>2)</sup> über die Synthese von Isooktan und die Auswertung von Gemischen aus Isooktan und n-Heptan offiziell aufgenommen. Später wurden die Oktanzahlen vieler reiner Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther und Ketone bestimmt, wobei im besonderen das A.P.J. zu erwähnen ist, das sich jetzt seit 3 Jahren mit der Untersuchung der Treibstoffeigenschaften reiner Kohlenwasserstoffe des Benzin-Siedebereichs beschäftigt.<sup>3)</sup>

1) Ind.Eng.Chem. 23 (1931) 26

2) Ind.Eng.Chem. 19 (1927) 145

3) J.Smittenberg, H.Hoog, B.H.Moerbeek, M.J.van der Sijden, J.Inst.Petrol. 26 (1940) 294.

21804

**Tabelle 1**

**Vergleich der Versuchsbedingungen bei der Oktanzahlbestimmung mit dem C.F.R.-Motor.**

	Motor-Methode	L-3-Methode	1939 Research-Methode	Alte Research-Meth.	C.F.R.-Flug-Meth. (1940; 1-C)	Army-Meth. (An 9525) für Heer b. Jan. 1941
Drehzahl	Konstant 900 ± 9 U/Min.	Konstant 900 ± 9 U/Min.	Konstant 600 ± 6 U/Min.	Konstant 600 ± 6 U/Min.	Konstant 1200 ± 12 U/Min.	Konstant 1200 ± 12 U/Min.
Kühlmittel-Temperatur	Konstant + 0,5° 98,3-101,5° C	Konst. + 0,5° 98,3-101,5° C	Konst. + 0,5° 98,3-101,5° C	Konst. + 0,5° 98,3-101,5° C	Konst. b. 190° + 1° innerhalb ± 4,5° C	Konst. b. 165,5° + 1° innerhalb 2,5° C
Zündung	automatisch 26,0° bei 5:1 Kompr.-Ver- hältnis	automatisch 16° bei 5:1 Kompr.-Ver- hältnis	Fest, 13,0° für alle Kompr.- verhältnisse	automatisch 22,5° bei 5:1 Kompr.-Ver- hältnis	Fest, 35° für alle Kompr.- verhältnisse	Fest, 30° für alle Kompr.- verhältnisse
Gemisch-Temp.	148,7° C ± 1°	126,5° ± 1°	51,7° C ± 1° (Luft einlass- temperatur)	Raumtemperat. (Luft einlass- temperatur)	51,7° C ± 2,5° (Luft einlass- temperatur) 104,2° C ± 1°	Raumtemperat. (Luft einlass- temperatur)
Ansaug-Ventil	abgeschirmt	abgeschirmt	normal	normal	normal	normal
Brennstoff-Gemisch für Motorkontrolle	49,1% Benzol in A-6, ent- spricht 64,2% C-11 in A-6 (OZ 65)	46,7% Benzol in A-6, ent- spricht 63,5% C-11 in A-6 (OZ 65)	48,4% Benzol in A-6, ent- spricht 72,5% C-11 in A-6 (OZ 70)	OZ 65	85% S-1 i. H-2 geben d. gleiche Temp.-Ablesung am Thermo- element wie Benzol	88% Isooktan i. n-Heptan geben d. gleiche Temp.-Ablesung a. Thermo- element wie Benzol
Verdichtungs-Verhältnis für Motorkontrolle	5,3 : 1	5,5 : 1	5,75 : 1	5,3 : 1	-	-
Einrichtung zur Klopfbestimmung	Springstift u. Klopfmesser	Springstift u. Klopfmesser	Springstift u. Klopfmesser	Springstift u. Klopfmesser	Thermo- element	Thermo- element

Es ließen sich eine ganze Anzahl reiner Verbindungen finden, die eine höhere Oktanzahl haben als Isooktan. Sie mußten interpoliert werden.

Tabelle 1 gibt die verschiedenen Methoden zur Oktanzahlbestimmung mit dem C.F.R. Motor.

Weitere Faktoren, die das Klopfen beeinflussen und bei diesen Prüfverfahren nicht zum Ausdruck kommen, sind Ventileinstellung, Verteilung, Karburierung, Luft-Brennstoff-Verhältnis, Feuchtigkeit und Motorbedingungen. Beim Klopfen traten Drucke von 84 atm oder mehr auf und Temperaturen im Zylinder von 2200 - 2500°C. Diese Verhältnisse sind für die eintretenden Oxydationsreaktionen von großer Bedeutung. Die Oktanzahl kann als ein Oxydationsindex für die gegebene Verbindung unter den in dem Motor herrschenden Verbrennungsbedingungen angesehen werden.

Betrachtet man die grundlegende Struktur der organischen Verbindungen, die für die Oktanzahl maßgebend ist, so läßt sich eine Reihe von allgemeinen Regeln aufstellen, die auch auf andere Verbindungen als Kohlenwasserstoffe angewendet werden können. W.G.Lovell, J.M.Campbell<sup>1)</sup> gaben derartige Regeln, die jedoch für reine Kohlenwasserstoffe später etwas geändert werden mußten, während sie für sauerstoffhaltige Verbindungen ihre Gültigkeit behielten.

Regel 1. Je länger die gerade Kohlenstoffkette in organischen Molekülen ist, desto niedriger ist die Oktanzahl.

Eine Ausnahme bilden die Olefine, da das Äthylen eine geringere Oktanzahl hat als die beiden folgenden Kohlenwasserstoffe. Sonst stimmen sowohl die direkt gemessenen Oktanzahlen wie auch die aus den Anilinäquivalenten berechneten gut mit der Regel überein. (Tabelle 2).

1) The Science of Petroleum Bd. IV, S. 3004 (1938).

Tabelle 2

Oktanzenahlen unverzweigter, reiner Paraffine und Olefine.

Verbindung	Oktanzenahl	
	ASTM (CPR) <sup>1)</sup>	Research-Methode <sup>2)</sup>
Methan	110	100
Ethan	104	100
Propan	100	100
Butan	92	95
Pentan	61	58
Hexan	25	34
Heptan	0	0
Okten	-17	-
Nonan	-45	-
Decan	-	-53
Äthylen	81	-
Propylen	85	-
Butylen - 2	83 <sup>3)</sup>	-
Pentylen - 2	80	-
Hexylen - 2	78	-
Oktylen - 2	55	-

Auch in Gemischen folgen die Kohlenwasserstoffe im allgemeinen dieser Regel. In Tabelle 3 sind die Oktanzenahlen reiner Olefine aufgeführt und die von Gemischen aus 1 Gramm Mol Kohlenwasserstoff pro Liter Bezugskraftstoff der Oktanzenahl 55. Die Tabelle zeigt gleichzeitig, daß die Oktanzenahl mit der Verlagerung der Doppelbindung nach der Mitte der Kohlenwasserstoffkette wächst.

1) J. Smittenberg u. Mitarb., J. Inst. Petrol., 26 (1940) 294

2) M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, 1931  
vgl. auch Spiers, Technical Data on Fuel, 1934

3) F. B. Neptune, H. M. Trimble, Oil Gas J. vom 10.5.1934, 44

4) Falls nicht anders angegeben wurde für alle in dieser Arbeit aufgeführten Gemische dieses Mischungsverhältnis beibehalten.

Tabelle 3<sup>1)</sup>

Oktanzahlen von Olefinen; reine Verbindungen und Gemische.

Verbindung	Oktanzahl			
	Reine Verbindung		Gemisch	
	Motor-Meth.	Research-Methode	Motor-Meth.	Research-Methode
Äthylen	-	100	-	85,5
Propylen	-	100	-	102,0
Butylen - 1	80	-	-	111,5
Butylen - 2	83	-	-	-
Pentylen - 1	-	92	-	98,5
Pentylen - 2	-	98	107	125
Hexylen - 1	-	80	-	85
Hexylen - 2	-	89	-	100
Hexylen - 3	-	97	-	-
Heptylen - 1	-	54	-	55
Heptylen - 2	-	70	-	-
Heptylen - 3	-	84	-	95
Oktylen - 1	-	39	-	25
Oktylen - 2	-	-	-	55
Oktylen - 3	-	-	-	73
Oktylen - 4	-	-	-	91
Nonylen - 1	-	-	-	15

Für die Acetylen-Kohlenwasserstoffe liegen so wenig Daten vor, daß keine sicheren Beziehungen festgestellt werden konnten. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Oktanzahlen reiner und gemischter Acetylene.

1) M.P.Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, 1939.

Tabelle 4.

Unverzweigte Acetylene; reine Verbindungen und Gemische.

	Oktananzahl, Research-Methode	
	Reine Verbindung <sup>1)</sup>	Gemisch
Acetylen	80	-
Pentin - 2	-	108 <sup>2)</sup>
Heptin - 1	84	76 <sup>3)</sup>
Heptin - 3	40	-30 <sup>1)</sup>
Oktin - 2	66	62 <sup>3)</sup>

Die dreifache Bindung scheint in ihrer Wirkung auf die Oktananzahl eine Mittelstellung zwischen der einfachen und doppelten Bindung einzunehmen.

Für Cycloparaffine und aromatische Kohlenwasserstoffe gilt ebenfalls die Regel, daß mit wachsender Länge der Seitenkette die Oktananzahl abnimmt. Dies läßt sich noch besser an den aus Anilinäquivalenten berechneten Werten erkennen als an den direkten Messungen. (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Oktananzahlen der Cycloparaffine; reine Verbindungen und Gemische.

	Oktananzahl		
	Reine Verbindung <sup>4)</sup>		Gemisch <sup>4a)</sup>
	ASTM (CFR)	Research-Methode	Research-Methode
Cyklopentan	83 <sup>5)</sup>	100	125
Methylcyklopentan	82 <sup>5)</sup>	81,5	71
Äthylcyklopentan	-	62	59
Propylcyklopentan	-	-	16
Butylcyklopentan	-	-	-11
Pentylcyklopentan	-	-	-19
Cyklohexan	77 <sup>5)</sup>	-	86
Methylcyklohexan	71 <sup>5)</sup>	-	74
Äthylcyklohexan	-	-	44
Propylcyklohexan	-	-	20
Butylcyklohexan	-	-	3
Pentylcyklohexan	-	-	-8

1) Witt. Hoffert, G. Claxton, Motor-Benzol, 1938

2) A. D. Petrov, V. D. Azatyan, Uspekhi. Khim. 9 (1940) Nr 5, 498

W. G. Lovell, J. M. Campbell, The Science of Petroleum, 1938, Bd. IV, S. 3004

4) M. P. Doss, Physical Constants of Principal Hydrocarbons, 1939

4a) aus Anilinäquivalenten berechnet

5) J. Smittenberg u. Mitarb. J. Inst. Petrol. 26 (1940) 294

Auch für die Cykloolefine ist der Einfluß der Kettenlänge augenfällig. (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Oktanzenahlen der Cykloolefine; Gemische.

Verbindung	Oktanzenahl, Research-Methode <sup>1)</sup> Gemisch
Cyklopenten	140
Methylcyklopenten	143
Äthylcyklopenten	102
Propylcyklopenten	96
Butylcyklopenten	82
Pentylcyklopenten	63
Cyklohexen	102
Methylcyklohexen	133
Äthylcyklohexen	100
Butylcyklohexen	63
Pentylcyklohexen	58

Die Monoalkylbenzole zeigen eine gewisse Ausnahme von der Regel. Aus Tabelle 7 geht hervor, daß, während sich die reinen Kohlenwasserstoffe normal verhalten, die Oktanzenahlen von Gemischen bis zum Propylbenzol mit wachsender Länge der Seitenkette steigen und erst bei Verlängerung der Seitenkette über die Propylgruppe hinaus der Regel entsprechend abnehmen.

Tabelle 7.

Oktanzenahlen von aromatischen Kohlenwasserstoffen; reine Verbindungen und Gemische.

Verbindung	Oktanzenahl	
	Reine Verbindung ASTM(CFR)	Gemisch <sup>2)</sup> Research-Methode
Benzol	108 <sup>3)</sup>	108
Methylbenzol	104 <sup>3)</sup>	120
Äthylbenzol	96 <sup>4)</sup>	128
Propylbenzol	-	137
Butylbenzol	-	115
Pentylbenzol	-	101
Heptylbenzol	-	46

1) M.P.Dose Physical Constants of Principal Hydrocarbons, 1939

2) Berechnet aus Anilinäquivalenten. W.G. Lovell, J.M.Campbell, T.A.Boyd, Ind.Ing.Chem. 26 (1934) 475.

3) Smittenberg u.Mitarb., J.Inst.Petrol. 26 (1940) 294.

4) Oktanzenahlbestimmung der U.O.P.Co.

Regel 2. Verzweigte aliphatische Verbindungen haben eine höhere Oktanzahl als die entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe und zwar haben

- a. Monomethylisomere eine höhere Oktanzahl als die normalen Kohlenwasserstoffe, die Dimethylisomeren wiederum eine höhere als die Monomethylisomeren,
- b. Isomere, deren Methylgruppe in der Mitte der Kohlenstoffkette steht, eine höhere Oktanzahl als die, deren Methylgruppe an den Enden der Kette liegt. Für Gemische gilt diese Regel ebenfalls wie aus Tabelle 8 hervorgeht.

Tabelle 8.

Oktanzahlen von Methylparaffinen; reine Verbindungen und Gemische.

Verbindung	Oktanzahl	
	Reine Verbindung <sup>1)</sup> ASTM (OFR)	Gemisch <sup>2)</sup>
Hexan	25	-
2-Methylpentan	73	69
3-Methylpentan	75	84
2.2-Dimethylbutan	96	-
2.3-Dimethylbutan	95	-

In der Olefinreihe läßt sich der gleiche Einfluß der Kettenverzweigung wie bei den Paraffinen feststellen. Dazu kommt noch der Einfluß der Doppelbindung in den verschiedenen Stellungen. Allerdings machen sich einige Ausnahmen bemerkbar, die auf die Art der Bindung und nicht auf die Struktur zurückzuführen sind. Liegt die Doppelbindung in der Nähe des Zentrums der Olefinkette, so tritt bei einer Methylsubstitution an den Enden der Kette im Gegensatz zu den Paraffinen eine höhere Oktanzahl auf. Befindet sich die Doppelbindung

<sup>2)</sup> Berechnet aus Anilinäquivalenten. W.G.Lovell, J.M.Campbell, T.A.Boyd, Ind.Eng.Anm. 26 (1934) 475

<sup>1)</sup> Smittberg und Mitarb., J.Inst.Petrol. 26 (1940) 294

dagegen in 1-Stellung, so ähnelt die Verbindung mehr den Paraffinen insoweit als durch Einführung einer Methylgruppe in der Mitte der Kette die Oktanzahl gesteigert wird. Tabelle 9 gibt Beispiele für die Oktanzahlen von Methylolefinen.

Tabelle 9.

Oktanzahlen der Methylolefine; reine Verbindungen und Gemische.

Verbindung	Reine Verbindung		Gemisch	
	Motor-Methode	Research-Methode	Motor-Methode	Research-Methode
3-Methyl-penten - 2	-	-	-	109 <sup>3)</sup>
4-Methyl-penten - 2	-	-	-	115 <sup>1)</sup>
2.4.4-Trimethylpenten - 2	89 <sup>1)</sup>	-	133 <sup>3)</sup>	-
3.4.4-Trimethylpenten-2	85-86 <sup>2)</sup>	-	72,5 <sup>2)</sup>	-
4-Methylhexen - 1	-	85 <sup>1)</sup>	-	86 <sup>3)</sup>
5-Methylhexen - 1	-	82 <sup>1)</sup>	-	83 <sup>3)</sup>
2-Methylokten - 1	74,8 <sup>2)</sup>	-	69,8 <sup>2)</sup>	-
3-Methylokten - 1	83,5 <sup>2)</sup>	-	72,2 <sup>2)</sup>	-

Die Acetylene zeigen eine Erniedrigung der Oktanzahl mit dem Heranrücken der Doppelbindung an das Zentrum des Moleküls, also den entgegengesetzten Effekt wie die Olefine. (Tabelle 10.)

Tabelle 10.

Oktanzahlen von Methylacetylenen; reine Verbindungen und Gemische.

	Oktanzahl, Research-Methode	
	Reine Verbindung	Gemisch
Heptin - 1	84 <sup>1)</sup>	76 <sup>3)</sup>
Heptin - 3	40 <sup>1)</sup>	-30 <sup>1)</sup>
5-Methyl-heptin-1	-	89 <sup>3)</sup>
5-Methyl-heptin-2	-	88 <sup>4)</sup>

1) W.H.Hoffert, G.Claxton, Motor-Benzol, 1938 S.640  
 2) S.F.Birch, J.Soc.chem.Ind. 55 (1936) 336 (30% je Mischung mit Grundbenzin der OZ 52,5)  
 3) W.G.Lovell, J.M.Campbell, The Science of Petroleum 1938, Bd.IV S.  
 4) N.D.Petrov, B.D.Azatyán, Uspekhi, Khim. 2 (1940) Nr.5, 498 3004

Die Substitution durch zwei Methylgruppen führt zu derselben Wirkung wie die Substitution mit einer Methylgruppe solange die beiden Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen. (Tabelle 11).

Tabelle 11.

Oktanzahlen von reinen Dimethylparaffinen.

Verbindung	Oktanzahl ASTM (CFR) <sup>1)</sup>
2.3-Dimethylhexan	76
3.4-Dimethylhexan	85

Diese Art der Verzweigung bringt ein tertiäres Kohlenstoffatom in die Kette, wodurch die Oxydationsfähigkeit herabgesetzt wird.

Zur Erklärung der höheren Oktanzahlen der Monomethylisomeren und der Steigerung, die durch die Verschiebung der Methylgruppe nach der Mitte hervorgerufen wird, läßt sich das thermische Verhalten der normalen und Isobutane und -pentane heranziehen.

Unter vergleichbaren Bedingungen wird Isobutan bei 600-700°C leichter zu Isobutylen gespalten als n-Butan zu n-Butylen.<sup>2)</sup> In den Zersetzungsprodukten von Isopentan wurden umgekehrt wie bei der thermischen Zersetzung des n-Pentans mehr Alkylone mit mittelständiger Doppelbindung gefunden als solche mit endständiger<sup>3)</sup>. Da die Endprodukte einer rein thermischen Reaktion Olefine sind, ist es denkbar, daß die bei hohen Temperaturen und Drucken entstandenen Zwischenprodukte freie Radikale sind, die sich aus den Ausgangsstoffen gebildet haben. Wie durch Experimente festgestellt wurde, beträgt die Energie zur Sprengung der C-C-Bindung 21 000 cal weniger als die zur Lösung einer C-H-Bindung. Diese Energien haben Werte von 71 000 und 92 000 cal. Für die Oxydation wurde die Aktivierungswärme für die C-H-Bindung bei Explosionstemperatur zu 64 000 cal gefunden, was nicht nur die leichte Dehydrierbarkeit, sondern zum Teil auch die höheren Oktanzahlen der ver-

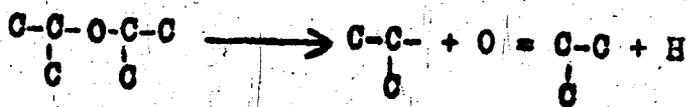
2) A.Maman, C.r. 205 (1937) 319

3) F.E.Frey, H.J.Hepp, Ind.Eng.Chem. 25 (1933) 441

1) Smittenberg u.Mitarb. J.Inst.Petrol. 26 (1940) 294

zweigigen Ketten im Gegensatz zu den geraden erklärt. Man kann annehmen, daß bei Explosionstemperatur die plötzliche Bildung der freien Radikale Isopropyl und Isobutyl das Volumen des Gases im Zylinder verringert, während im Gegensatz dazu im Falle der geradkettigen Verbindungen viel mehr Radikale vorhanden sind wodurch ein größeres Volumen verursacht wird. Eine einleuchtende Erklärung für den besseren Klopffwert der Kohlenwasserstoffe mit einer mittelständigen Methylgruppe wird durch die Annahme einer Molekülsprengung an dem tertiären C-Atom gegeben.

Durch diese Aufspaltung wird ein Antiklopffeffekt bewirkt, den zwei oder möglicherweise drei der molekülbildenden Kettenreaktionen zur gleichen Zeit geben würden im Gegensatz zu der Anzahl der aus den geradkettigen Verbindungen gebildeten Moleküle. Der Druckanstieg, den das Aufsprengen der Moleküle hervorruft, gibt einen Antiklopffeffekt, der mit der Zahl und Art der entstehenden Radikale übereinstimmt. Entsprechend der Feststellung von Rice<sup>1)</sup> führt der im Zylinder herrschende Druck zur Bildung von freien Isopropyl- und tert.-Butylradikalen. Außerdem wurde beobachtet,<sup>2)</sup> daß unter den im Zylinder vorliegenden Temperatur- und Druckbedingungen Ketone beständig sind. Sauerstoff und Wasserstoff befinden sich in aktiviertem Zustand und im Falle der isomeren Kohlenwasserstoffe würden die Ketone eine höhere Anfangstemperatur haben, d.h. stabiler sein als die Peroxyde<sup>3)</sup>. Eine weitere Erklärung läßt sich durch die hohe Oktanzahl des Isopropyläthers von 99 geben. In diesem Falle stellt man sich den Ablauf der Reaktion unter Bildung eines Ketons vor:



1) O.P.Rice, Ind.Eng.Chem. 26 (1934) 259

2) J.C. Pope, F.J.Dykstra, G.J.Edgar, Am.Chem.Soc. 51 (1929) 1875, 2203

3) B.Lewis, G.Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, 1938, S.90

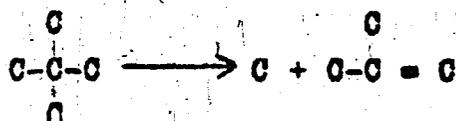
Regel 3. Ein quaternäres Kohlenstoffatom verbaessert die Oktanzahl wenn es an einem Ende der Kohlenstoffkette sitzt. (Tabelle 12).

Tabelle 12.

Oktanzahlen von verzweigten Paraffinen mit quaternärem C-Atom.

Verbindung	Oktanzahl ASTM (CFR)
2.2-Dimethylpentan	93 <sup>1)</sup>
3.3-Dimethylpentan	84 <sup>1)</sup>
2.2.3.3-Tetramethylhexan	97 <sup>2)</sup>
3.3.4.4-Tetramethylhexan	65 <sup>3)</sup>

Das Verhalten von quaternären Kohlenstoffatomen unter rein thermischen Bedingungen wurde nicht so eingehend studiert, daß man solche Hypothesen aufstellen könnte wie es für die Wirkung des tertiären Kohlenstoffatoms geschehen ist. Es wurde gefunden, daß sich Neopentan in folgender Weise zersetzt<sup>4)</sup>:



Wenn man von dieser Reaktion auf andere schließen kann, so stellt sich die Anfangsreaktion im Zylinder als ein Aufspalten des Moleküls an dem quaternären C-Atom dar. 2.2-Dimethylpentan gibt somit entweder ein Olefin oder wahrscheinlicher die freien Radikale, d.h. nur zwei Gase. Der Druckanstieg, der durch solche Ausbeute an Zersetzungsprodukten hervorgerufen wird, ist viel geringer als er bei dem isomeren 3.3-Dimethylpentan sein würde. So läßt sich zum Teil die geringere Oktanzahl der 3.3-Dimethylverbindung erklären. Diese Annahme

1) Smittberg u. Mitarb., J. Inst. Petrol. 26 (1940) 294

2) P.L. Crauer, J.M. Campbell, Ind. Eng. Chem. 29 (1937) 234

3) D.B. Brooks, R. Bolton, F.T. Carter, Bur. Standards J. Res. 19

4) F.E. Frey, H.J. Hepp, Ind. Eng. Ann. 25 (1933) 441

(1937) 319

stützt sich auf die Feststellung<sup>1)</sup>, daß unter Druck und erhöhter Temperatur schwerere Radikale wie tert. Butyl oder Isopropyl kurze Zeit beständig sind. Auf Grund der Aussage<sup>1)</sup>, daß umso mehr Radikale gebildet werden, je höher der Anfangsdruck ist, kann gezeigt werden, daß aus 3.3-Dimethylverbindungen eher drei gasförmige Produkte entstehen als zwei, wie bei der 2.2-Dimethyl-Verbindung. Der dadurch bedingte Druckanstieg würde ein leichteres Klopfen verursachen.

Tabelle 13 zeigt, daß eine kompakte Dimethyl- und Trimethylsubstitution am Ende der Kohlenstoffkette die Oktanzahl steigert.

Tabelle 13.

Oktanzahlen von reinen Dimethyl- und Trimethylparaffinen.

Verbindung	Oktanzahl ASTM (CFR) <sup>2)</sup>
2.2-Dimethylbutan	96
2.3-Dimethylbutan	95
2.2-Dimethylpentan	93
2.3-Dimethylpentan	89
2.4-Dimethylpentan	82
3.3-Dimethylpentan	84
2.3-Dimethylhexan	76
2.5-Dimethylhexan	52
3.4-Dimethylhexan	85
2.2.3-Trimethylpentan	102
2.2.4-Trimethylpentan	100
2.3.4-Trimethylpentan	97

1) O.F.Rice, Ind.Eng.Chem. 26 (1934) 259

2) Smittenberg u.Mitarb., J.Inst.Petrol. 26 (1940) 294

Regel 4. Methylsubstitutionen in cyklischen Verbindungen bestimmter Kohlenstoffzahl erniedrigen die Oktanzahl, während die Einführung von Methylgruppen bestimmter Kohlenstoffzahl in Ketten die Oktanzahl erhöht. Eine Ausnahme bildet n-Butan, indem beim Übergang zu 2-Methylbutan die Oktanzahl sinkt. Tabelle 14 gibt für diese Regel einige Beispiele.

Tabelle 14.

Einfluß der Einführung von Methylgruppen in kettenförmige und cyklische Kohlenwasserstoffe bestimmter Kohlenstoffanzahl auf die Oktanzahl.

Verbindung	Oktanzahl ASTM (OPR) <sup>1)</sup>
n-Butan	92
2-Methylbutan	89
n-Pentan	61
2-Methylpentan	73
3-Methylpentan	75
n-Hexan	25
2-Methylhexan	45
n-Heptan	0
3-Methylheptan	35
Cyklopentan	83
Methylcyklopentan	82
Cyklohexan	77
Methylcyklohexan	71
Benzol	108
Toluol	104

<sup>1)</sup> Smittenberg u. Mitarb., J. Inst. Petrol. 26 (1940) 294

Regel 5. In Kohlenwasserstoffen der Cyklohexan-Gruppe wirkt die Substitution in o-, m- oder p-Stellung umso mehr erniedrigend auf die Oktanzahl je weiter die Substituenten voneinander entfernt sind. In der Benzolreihe ist das umgekehrte der Fall. (Tabelle 15).

Tabelle 15.

Oktanzahlen von Alkyl-cykloparaffinen und -benzolen; reine Verbindungen und Gemische.

	Oktanzahl Research-Methode <sup>1)</sup>		
	Cyklohexan		Benzol
	Reine Verbindung	Gemisch	Gemisch
1.2-Dimethyl	86	75	121
1.3-Dimethyl	77	68	144
1.4-Dimethyl	74	75	154
1-Methyl-2-Äthyl	74	55	107
1-Methyl-3-Äthyl	58	34	130
1-Methyl-4-Äthyl	54	27	147
1-Methyl-2-propyl	49	37	114
1-Methyl-3-propyl	39	22	130
1-Methyl-4-propyl	34	20	130
1-Methyl-2-butyl	39	6	102
1-Methyl-3-butyl	34	-5	113
1-Methyl-4-butyl	28	-5	123
1-Methyl-2-amyl	-	-	90
1-Methyl-3-amyl	-	-	90
1-Methyl-4-amyl	-	-	100
1.3-Diäthyl	-	-	145
1.4-Diäthyl	-	-	158

1) M.P.Doss, Physical Constants of Principal Hydrocarbons 1939.

Alkohole, Äther und Ketone.

Den Ketonen und Äthern ist zwar unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen eine gewisse Bedeutung zuerkannt worden, aber sie haben keine so weite Anwendung <sup>gefunden</sup> wie die Alkohole. Auch für diese Verbindungen lassen sich gewisse Regeln geben, die im wesentlichen den für die Kohlenwasserstoffe aufgestellten Regeln gleichen.

Regel 6. Die Verlängerung der geraden Kohlenstoffkette bringt bei den Alkoholen mit Ausnahme des Äthylalkohols eine Erniedrigung der Oktanzahl mit sich. Bis zum Butylalkohol einschließlich scheint die OH-Gruppe im Vergleich mit den normalen Kohlenwasserstoffen einen oktanzahlvermindernden Einfluß zu haben. Pentylalkohol zeigt dagegen eine höhere Oktanzahl als n-Pentan, jedoch ist noch nicht festgestellt, ob die Umkehr dieser Regel für die folgenden höheren Glieder im Benzin-siedebereich anhält oder nicht. Auch bei den Alkoholen gilt die an den Kohlenwasserstoffen festgestellte Regel, daß die Kettenverzweigung die Oktanzahl steigert. Tabelle 16 bringt Beispiele für diese Regeln.

Tabelle 16.Oktanzahlen von reinen Alkoholen.

<u>Verbindung</u>	<u>Oktanzahl, Motor-Meth.(CFR)<sup>1)</sup></u>
Methylalkohol	98
Äthylalkohol	99
n-Propylalkohol	90
Isopropylalkohol	104
n-Butylalkohol	87
Isobutylalkohol	88
sec.-Butylalkohol	92
tert.-Butylalkohol	> 100
n-Amylalkohol	78
tert.-Amylalkohol	> 100

1) Bestimmung der U.O.P.Co.

Soweit die Daten bestimmt wurden, gelten für die Ketone die gleichen Regeln wie für die Alkohole (Tabelle 17).

Tabelle 17.  
Oktanzen von reinen Ketonen.

Verbindung	Oktanzen, Motor-Meth. (CFR)
Aceton	100
Methyl-äthyl-ke-ton	99
Methyl-pentyl-ke-ton	80
4-Methyl-3-penten-2-on	91
2.6-Dime-thyl-2,5-heptadien-4-on	78

Die beiden letzten Glieder der Tabelle sind den vorangehenden nicht direkt vergleichbar, aber sie zeigen die Wirkung der Verzweigung und der Doppelbindung. Bis jetzt konnte der Einfluß der Doppelbindung und der Kettenverzweigung bei den Ketonen nicht gesondert bestimmt werden.

Bei den Äthern ruft die Kettenverlängerung und -verzweigung den gleichen Effekt hervor wie bei den Alkoholen. Nur die Äthylverbindung macht eine Ausnahme. Bei den Äthern ist diese Tendenz noch ausgeprägter als bei den Alkoholen. Tabelle 18 gibt eine Zusammenstellung der Oktanzahlen von Äthern; es handelt sich allerdings nicht um reine Verbindungen sondern um Gemische aus 25 % reinen Äthers in Flugbenzin der Oktanzahl 74. Die Daten oberhalb 100 sind extrapoliert.

Tabelle 18

Oktanzenahlen von Äther-Gemischen.

Verbindung	Oktanzenahl Motor-Meth.(CFR); Gemische <sup>1)</sup>	
	Einfluß der Kettenver- längerung	Einfluß der Kettenver- zweigung
Methylisopropyläther	73	-
Äthylisopropyläther	75	-
Methyl-tert.-butyl-äther	111	-
Äthyl-sek-butyl-äther	-	63
Äthyl-tert.butyl-äther	115	115
n-Propyl-tert.butyl-äther	103	-
n-Butyl-tert.-butyl-äther	81	81
sec.Butyl-tert.butyl-äther	-	106
n-Amyl-tert.-butyl-äther	63	-
Methyl-tert.-amyl-äther	108	-
Äthyl-tert.-amyl-äther	112	-

Thermische Beziehungen und Oktanzenahlen.

Nicht nur die Oktanzenahlen lassen sich aus der Struktur der Kohlenwasserstoffe ableiten; auch andere Arten von Konstanten wie thermische Stabilität, Anfangsverbrennungstemperatur und kritisches Kompressionsverhältnis sind charakteristische Funktionen der Struktur und nehmen mit wachsender Kettenlänge kleinere Werte an.

Regel 7. Die thermische Stabilität der reinen normalen Paraffine ist der Länge der Kohlenstoffkette umgekehrt proportional<sup>2)</sup>.

Regel 8. Die anfängliche Verbrennungstemperatur ist um so niedriger je größer der Kohlenstoffgehalt der Normalparaffine ist.

1) E.Hoffmann, M.Lapeyrouse, W.Sweeney, II.Welt-Erdöl-Kongreß, Bd.III (1937), 812.

2) G.Egloff, Reactions of Pure Hydrocarbons, 1937, S.7.

Regel 9. Das kritische Kompressionsverhältnis der reinen, normalen Paraffine verhält sich umgekehrt zur Kettenlänge, d.h. die niederen Glieder der Reihe haben das höchste kritische Kompressionsverhältnis.

Die Regeln 8 und 9 folgen mehr oder weniger aus der Regel 7. Tabelle 19 zeigt die anfängliche Verbrennungstemperaturen von Paraffin und die kritischen Kompressionsverhältnisse einiger Paraffine und Olefine.

Tabelle 19.  
Anfangsverbrennungstemperaturen und kritische Kompressionsverhältnisse einiger Paraffine und Olefine.

Verbindung	Anfängliche Verbrenn.-Temp. in Luft) $^{\circ}\text{C}$	Oktanzahl, reine Verbindung		Krit. Kompr.-Verhältnis	Kompressionsdruck at	
		Mot. Meth.	Res.-Meth.		CiR-Mot.	Automotor unter annähernden Bedingungen
Methan	615	125	100	15:1	24,4	29,3
Äthan	542	125	100	14:1	22,6	27,2
Propan	420	125	100	12:1	19,1	22,9
Butan	350	91	95	6,4:1	9,2	10,8
Pentan	295	64	58	3,8:1	4,7	5,5
Hexan	265	59	34	3,3:1	3,9	4,6
Heptan	230	0	0	2,8:1	2,9	3,5
Okтан	215	-28	-	-	-	-
Norpar	210	-23	-	-	-	-
Dekan	210	-	-53	-	-	-
Äthylen	-	-	100	8,5:1	13,2	15,9
Propylen	-	-	100	8,4:1	13	15,5
Pentylen-1	-	-	92	5,8:1	10,5	9,6
Hexylen-1	-	-	80	4,6:1	5,8	6,9
Heptylen-1	-	-	54	2,8:1	3	3,5

1) H.L. Callendar, E.W.J. Mardles, Engineering v.4.2.1927.

- 20 -

Wenn man den Einfluß überblickt, den die chemische Struktur auf die Oktanzahl ausübt, so muß man feststellen, daß die Verbrennungsbedingungen unter denen die Oktanzahl bestimmt wurde, der maßgebende Faktor für die Oktanzahl ist, die einer chemischen Verbindung zuerteilt wird. Die Oktanzahlen der verschiedenen Verbindungen und die allgemeinen Regeln, die aufgestellt werden können, sind spezifisch für die angewendete Prüfmethode und jede Änderung der Methode bringt eine merkliche Änderung der Oktanzahl der untersuchten Verbindung mit sich.