

# **Vertrauliche Mitteilung No 7**

**für die Mitglieder der Arbeitsgruppe, Schmiertechnik  
des Fachausschusses für Maschinenelemente des VDI**

Beiträge zur Chemie und Physik der Schmieröl - Kohlenwasserstoffe.

---

Von Dr. Hermann Z o r n, Leuna.

Vorgetragen in der Sitzung  
der Arbeitsgruppe "Schmiertechnik"  
des Fachausschusses für Maschinenelemente des VDI  
am 17. Dezember 1938 in Berlin

Vertrauliche Mitteilung Nr. 7  
für die Mitglieder der Arbeitsgruppe "Schmiertechnik"  
des Fachausschusses für Maschinenelemente des VDI

Zu beachten: Eine Veröffentlichung auch von Auszügen  
oder Teilen des Berichtes sowie Weiterleitung an Persön-  
lichkeiten außerhalb des Dienstbereiches des Empfängers  
bedarf der Genehmigung der Geschäftsstelle des Fachaus-  
schusses für Maschinenelemente des VDI.

Pl.

Wir unterscheiden die folgenden K.W. - Gruppen:

1) Paraffin.  $C_nH_{2n+2}$

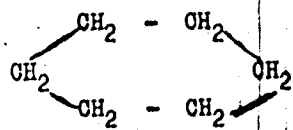
a) mit gerader C - atomkette  $CH_3 - (CH_2)_x - CH_3$

b) mit verzweigter C - atomkette s.B.  $CH_3 - (CH_2)_x - CH - (CH_2)_y - CH_3$

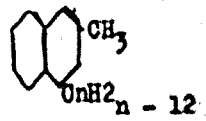
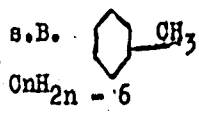
2) Olefine:  $C_nH_{2n}$  s.B.  $CH_3 - (CH_2)_x - CH = CH_2$

die Lage der Doppelbindung kann endständig oder mittelständig sein, die C - Kette kann gerade oder verzweigt sein.

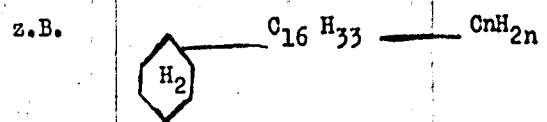
3) Naphtene.  $C_nH_{2n}$  s.B.



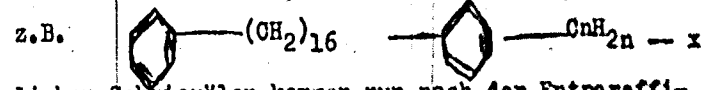
4) Aromatische KW.  $C_nH_{2n-x}$  s.B.



5) Gemischt aliphatisch - naphtenische KW.



6) Gemischt aliphatisch - aromatische KW.



In den natürlichen Schmierölen kommen nun nach der Entparaffinierung Kohlenwasserstoffe der Formel 1 - 3 überhaupt nicht vor. Die von Mabery <sup>1)</sup> und neuerdings von Mair u. Willingham <sup>2)</sup> isolierten mehr oder minder einheitlichen KW. zeigen eine Zusammensetzung, die dem Formelschema  $C_nH_{2n-x}$  entspricht worin x die Werte 2 - 8 annehmen kann. Wir haben es also bei den natürlichen Schmierölen mit Gemischen aus aliphatisch - naphtenischen und aus aliphatisch - aromatischen K.W. zu tun. Grund-

sätzlich davon unterscheiden sich die K.W. - Gemische der synthetischen Schmieröle. Hier finden sich K.W., die den Summenformeln  $C_nH_{2n}$  und  $C_nH_{2n+2}$  entsprechen.

Hier sind also iso - Paraffine vorhanden.

Um den Weg der Aufbereitung der natürlichen Schmieröle und den Weg des Aufbaues künstlicher Schmieröle erfolgreich beschreiten zu können, ist die Kenntnis der Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und dem physikalischen Verhalten der Schmieröl - K.W. notwendig. Diese Beziehungen sind aber nur erforschbar an chemisch reinen, konstitutionell genau bekannten K.W.. Diese Erkenntnis ist an sich schon recht alt. Als erster hat sie 1891 Spilker 3) ausgesprochen. Dieser sah aber nur in der Viskositätshöhe selbst das Hauptcharakteristikum eines Schmierölkohlenwasserstoffs, während heute die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur und vom Druck die entscheidendsten Merkmale für die Eignung eines Schmieröles sind. Spilkers Erkenntnis blieb von einigen bescheidenen Experimenten, die er selbst ausführte, ohne Folgen. Bis etwa zum Jahre 1930 hat niemand sich mit der Synthese und der Untersuchung der Eigenschaften hochmolekularer Schmieröl - K.W. - befaßt. Dann begann Ianda 4) mit der Synthese einfach und zweifach verzweigter Paraffin - K.W. von der Größe  $C_{18}$  bis  $C_{24}$  und der Messung ihrer Eigenschaften. Eine kritische Zusammenfassung seiner Messungsergebnisse ist aber bis heute ausgeblieben. Nach ihm fingen 1931' Hugel und Lehrer 5) an hochmolekulare Substitutionsprodukte des Naphtalins und Anthracens darzustellen. Ferner synthe-

tisierten sie Isoparaffine und untersuchten das Viskositätsverhalten ihrer Produkte. Leider waren die angewandten synthetischen Methoden mehrdeutig, so daß ihre Aussagen über ihre Messungsergebnisse keinen bindenden Charakter haben können. Sie glaubten, auf Grund ihrer Messungen aussagen zu können, daß von zwei K.W., die bei einer bestimmten Temperatur die gleiche Viskosität haben, derjenige das bessere Viskositäts-Temperatur - Verhalten aufweist, der das höhere Molekulargewicht hat. Wir werden später sehen, wie die Dinge wirklich liegen.

Die bisher wichtigsten Beiträge zur Frage des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens von definierten K.W. sind bisher Wiggins <sup>6)</sup> und Mikeska <sup>7)</sup> geliefert worden. Während der erstere sich noch darauf beschränkte, durch Zusammenstellung der in der Literatur angeführten Viskositätsdaten von meist niedrig molekularen Benzin - K.W. Aussagen über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Viskositäts-Temperatur-Verhalten zu machen, hat Mikeska in einer grundlegenden Arbeit eine große Zahl hochmolekularer K.W. dargestellt und ihre Eigenschaften bestimmt. Sein Ziel war, Modelle zu synthetisieren, die für Vergleiche mit natürlichem Schmieröl - K.W. - Gemischen geeignet sind. Da diese fast ausschließlich aus naphthenischen und aromatischen Derivaten bestehen, beschränken sich seine Untersuchungen auf diese Stoffklasse.

Da für uns in Deutschland wegen des natürlichen Stoffmangels synthetische Gedanken und Methoden mehr in dem Vordergrund stehen, haben wir unsere Untersuchungen auch auf das Gebiet

der rein aliphatischen K.W. ausgedehnt. Die in den folgenden Tabellen aufgeführten K.W. sind von den folgenden Autoren erstmalig hergestellt und gemessen worden:

B = Dr. Bossat -- Dr. Zorn	I.G. Farbenindustrie Werk Oppau
Br = Prof. v. Braun, Heidelberg, u. Dr. Zorn	" "
H = Prof. Hogel, Straßburg	Ann. officiel Nat.-Coub. lagaudes 8, 68 (1933)
L = Prof. Lauda, Prag	Coll. Trav. Chim. Tsch. 2, 520 (1930)
M = Mikeska, Standard Ove of New Jersey, Ind. Eng. Chem.	28, 970 (1936)
N = Dr. Nienburg - Dr. Zorn	I.G. Farbenindustrie Werk Oppau

Die erste zahlenmäßige Erfassung des Viskositäts - Temperatur-Verhaltens wurde von Dean und Davos <sup>8)</sup> gegeben in dem sogenannten Viskositäts - Index (V.J.). Dieser ist ein ganz willkürliches Kennzeichen, nach dem das zu untersuchende Öl mit zwei natürlichen Ölen von dem festgesetzten Indioses O und 100 verglichen wird. Dieser Viskositäts - Index hat sich, weil er seinerzeit einem sehr fühlbaren Mangel abhalf, schnell und weitgehend in der ganzen Welt eingeführt, obwohl sein willkürlicher, rein empirischer Charakter tiefere Erkenntnisse nicht erwarten ließ. Er war nur praktisch.

Eine andere Kennzeichnung des Viskositäts-Temperatur-Verhältnisses geschieht durch die Polhöhe von Ubbelohde <sup>9)</sup>. Diese fußt auf einer empirischen Gleichung von Walther <sup>10)</sup>, welche lautet:

$$w = m (\log T_1 - \log T) + w_1$$

$$w = \log \log (v + 0,8)$$

$$w_1 = \log \log (v_1 + 0,8)$$

$m$  = die für das Öl charakteristische Richtungs-  
konstante

$T$  und  $T_1$  = absolute Temperaturen

$v$  und  $v_1$  = kinematische Zähigkeit im absol. Maß.

Diese Gleichung besagt also, daß der Logarithmus des Logarithmus der in Centistokes gemessenen kinematischen Viskosität von dem Logarithmus der absoluten Temperatur hiervon abhängt. Diese Beziehung ist allerdings nur in einem beschränkten Temperatur- und Viskositätsbereich gut bestätigt.<sup>11)</sup> Ubbelohde selbst beschränkt seine Ableitung auf Öle mit einer Viskosität von über 20 c-St bei 50° C. Die durch obige Gleichung bestimmte Gerade nennt Ubbelohde "Viskositätsgerade"; den Schnittpunkt der Viskositätsgeraden von Ölen gleicher Herkunft miteinander heißt "Viskositätspol" dieser Serie. Andere Ölserien haben andere Viskositätspole. Alle Pole sollen auf einer Geraden der "Polgeraden" liegen. Die Ordinate eines Viskositätspols ist die "Polhöhe"  $w_p$ . Der Zahlenwert der Polhöhe ist nun das Charakteristikum des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens. Je höher der Pol einer Ölserie liegt, je größer also der  $w_p$  - Wert ist, umso größer ist die Temperatur-Abhängigkeit der Viskosität Ölserie.

Um zu prüfen, inwieweit eine rechnerische Extrapolation auf Grund der Walther-Ubbelohdeschen-Formel möglich ist, wurden bei einigen reinen, chemisch wohldefinierten K.W. aus je zwei verschiedenen Temperaturpunkten die zugehörigen Werte von  $m$  und

$w_p$  berechnet und in Tabelle 1 eingetragen. Man sieht, daß die Werte für  $m$  und  $w_p$  abhängig sind von den gewählten Temperaturen. Ihre Werte sind umso höher, je tiefer die untere Temperaturgrenze gewählt ist. Diese Feststellungen decken sich mit denen, die Erk u. Eok (l.o.) bei natürlichen Ölen gemacht haben.  $m$  und  $w_p$  liefern also nur dann für Vergleichszwecke brauchbare Werte, wenn man bei ihrer Berechnung oder graphischen Auswertung stets die gleichen Meßtemperaturen zugrunde legt. Das ist im folgenden stets geschehen.

Auf der Tabelle 2 sind einige homologe K.W. - Reihen zusammengestellt. Allgemein zeigt sich in allen drei Reihen ein stetiges Ansteigen der Viskositäten mit zunehmendem Molekulargewicht. Die Ansicht von Hugel (l.o.), daß mit steigendem Molekulargewicht auch das Viskositäts-Temperatur-Verhalten verbessert wird, kann jedoch nicht beobachtet werden, sondern das Gegenteil ist feststellbar. Die Polhöhenwerte steigen mit wachsendem Molgewicht. Diese Abhängigkeit der Polhöhe von der Molekulargröße ist jedoch nur bei den niederen Gliedern der homologen Reihe der Fall. Ist eine bestimmte Molekulargröße erreicht, etwa  $C_{32}$ , so bleiben die Polhöhenwerte konstant innerhalb der Reihe. Damit ist an ohemisch reinen, wohldefinierten K.W. bestätigt worden, was Ubbelohde an natürlichen Ölen festgestellt hat, nämlich, daß Öle gleicher Herkunft im vorliegenden Falle gleicher Konstitution - die gleiche Polhöhe haben. Ubbelohde beschränkt sich bei dieser Feststellung ja ausdrücklich auf Öle, deren Viskosität bei  $50^{\circ}C$  größer



als 20 c-St ist. Die gleiche Feststellung konnte auch Koch<sup>12)</sup> bei den Fraktionen von Ölen aus der Fischer - Tropisch - Synthese feststellen. Bondi fand dagegen bei den aufeinander folgenden Fraktionen natürlicher Erdöle einen ganz unregelmässigen Gang der Polhöhenwerte, allerdings waren die Öle nicht raffiniert gewesen.

Auf den nun folgenden Tabellen 3a und 3b ist der Einfluß der Doppelbindung als Konstitutionselement dargestellt. Die K.W. sind nach der Molekülgröße geordnet. Allgemein und fast ausnahmslos zeigt sich, daß durch die Einführung einer Doppelbindung die Viskosität herabgemindert wird. Die einzige Ausnahme ist der K.W. 110, jedoch dürfte hier ein Meßfehler vorliegen, wie der Vergleich mit Nr.75 zeigt. Ferner erkennt man an dem Verlauf der Polhöhenwerte ganz eindeutig, daß der stärker ungesättigte K.W. nicht nur dünnflüssiger ist, sondern auch das bessere Viskositäts-Temperatur-Verhalten aufweist. Damit ist die Auffassung Hugels, daß Doppelbindungen verschlechternd auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten wirken, eindeutig widerlegt. Eine kleine Ungenauigkeit ist noch in dem Vergleich 37 und 38 enthalten. Der K.W. 38 war ebenfalls von Landa zuerst dargestellt und gemessen worden. Aus den Landaschen Messungen ergab sich für den ungesättigten KW 38 aber ein größerer Polhöhenwert als wie für den gesättigten KW 37. Wir haben daher diesen KW 38 erneut hergestellt und gemessen und erhielten nun einen niederen Polhöhenwert. Die Diskrepanz in den Viskositätsdaten ist auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Bemerkenswert ist ferner, daß die Wirkung

der Doppelbindung bei einem hochmolekularen KW  $C_{36}$  genau so deutlich zu erkennen ist wie bei einem niedermolekularen KW  $C_{18}$ , man vergleiche 129/130 mit 10/11. Wichtig ist auch, daß sich aliphatische und aromatische Doppelbindungen in ihrer Wirkung nicht unterscheiden, man vergleiche 27/28 mit 84, 82 und 82 oder 92 mit 90 und 91.

In den nun folgenden Tabellen 4a und 4b ist der Einfluß der Art der Verzweigung der aliphatischen Kohlenstoffkette auf die Viskosität dargestellt.

Die KW 1 - 5 zeigen bei gleichbleibender Molekülgröße mit wachsendem Verzweigungsgrad ein regelmäßiges Absinken der Viskositätsgröße. Je verzweigter, umso dünnflüssiger werden sie. In allen Gruppen - man vergleiche 22 - 27; 36 - 46; 102 - 107 - haben stets bei gleicher Molekülgröße die verzweigten KW. eine geringe Viskosität und von der Molekülgröße  $C_{22}$  ab auch ein schlechteres Viskositäts-Temperatur-Verhalten, man vergleiche 41 mit 42 und 43; 104 mit 103, 105. Die Einwirkung der Verzweigung auf das letztere ist je nach ihrer konstitutionellen Anordnung verschieden. Sehr stark wirkt die Methyl - Gruppe vermindern auf die Viskosität und verschlechternd auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten, man vergleiche 1 mit 2 und 3; 9 mit 10; 22 mit 27; 36 mit 37; 103 mit 107. Besonders stark wirken endständige Methyl-Gruppen, man vergleiche 9 und 10 mit 1 und 3, ferner 22 mit 26 und 27. Aethyl - Gruppen verhalten sich ganz anders; sie können sogar verbessierend auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten wirken, wie z.B. der Vergleich von 4 und 5; 10 und 12 zu zeigen scheint.

Genau ist dieser Befund nicht, da die Ubbelohdesche Formel bei so dünnflüssigen KW nicht gesichert ist. Bei größeren Molekülen zeigt sich, daß das Viskositäts-Temperatur-Verhalten umso schlechter wird, je mehr sich der räumliche Bau des Moleküles durch die Verzweigung der Form einer Kugel nähert. Man vergleiche 41, 42 und 43; ferner 104, 103, 105 und 106. Beim KW 106 ist noch die gleichzeitig auftretende starke Erhöhung der Viskosität besonders bemerkenswert.

In der nun folgenden Tabelle 4c sind einige homologe Reihen verzweigter hochmolekularer KW. zusammengestellt, deren Molekulargröße derjenigen der natürlichen Schmieröle bis zu den Bright - stock - Ölen hinauf entspricht. Die Bauprinzipien sind dadurch gekennzeichnet, daß in der Reihenfolge I, II, III der Symmetriegrad zunimmt und der Verzweigungsgrad abnimmt.

Das hat in bezug auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten zur Folge, daß dieses in der Reihenfolge I, II, III besser und in der Gruppe III fast so gut wird, wie es bei natürlichen fetten Ölen ist, wie die Vergleichswerte des Olivenöles zeigen. In der Gruppe I erkennt man deutlich, daß von der Molekulargröße  $C_{32}$  ab bei weiterer Molekularvergrößerung nur noch die Viskosität erhöht wird, aber das Viskositäts-Temperatur-Verhalten keine weitere Änderung mehr erfährt, wie es gemäß der Feststellung von Ubbelohde auch der Fall sein soll.

Auch in den Gruppen II und III bleibt der Polhöhenwert mit zunehmender Molekülgröße konstant.

Interessant sind an diesen KW noch ihre Schmelzpunkte. Sie zeigen, daß es sehr hochmolekulare KW gibt, die trotz ihrer

Molekülgröße doch erst bei sehr tiefen Temperaturen fest werden. Z.B. KW. 146. Und endlich ist noch bemerkenswert, daß trotz der beachtlichen Molekülgröße die Viskosität der KW. nicht sehr hoch ist, z.B. entspricht der KW. 146 in seiner Molekülgröße dem mittleren Molekulargewicht der Heißdampfzylinderöle. Diese aber haben bei 99° etwa eine Viskosität von 40 - 60 c-St. und nicht 13 c-St. wie hier.

Wir wenden uns nun denjenigen Wirkungen zu, die durch eine Cyclisierung der aliphatischen Kette hervorgerufen werden. Auf Tabelle 6 sind einige Beispiele zusammengestellt. Sie zeigen, daß durch die Bildung naphtenischer Ringsysteme eine starke Viskositätserhöhung und eine sehr starke Verschlechterung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens hervorgerufen wird. Beides verstärkt sich in dem Maße, wie die Zahl der Ringe sich erhöht. Es wurden schon bei relativ kleinen Molekülen z.B. C<sub>30</sub> KW. 99 und 100 Viskositäten erreicht, die ein Vielfaches von dem des KW 146 mit der Molekülgröße C 64 sind. Diese Tatsache zusammen mit der eingangs erwähnten (s.S. ), daß die aus natürlichen Schmierölen isolierten KW. eine Zusammensetzung aufweisen, die der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n-x</sub> (x 2) entspricht, stützt sehr stark die Annahme, daß die KW, der natürlichen Schmieröle, im besonderen deren hochmolekularen Anteile, aus Kohlenwasserstoffen bestehen, die auf keinen Fall isoparaffinisch sind, sondern aus aromatischen bzw. naphtenischen KW. mit mehr oder minder langen bzw. zahlreichen aliphatischen Seitenketten aufgebaut sein müssen. Hierbei wird nun einmal die Frage nach der Anordnung der Ringe im Molekül und zum ande-

ren die Frage nach ihrer Struktur: ob naphtenisch oder aromatisch, ob Sechs- oder Fünfring und endlich noch die Frage nach der Struktur der aliphatischen Seitenkette von besonderer Bedeutung sein. Diese konstitutionellen Fragen sollen auf den nun folgenden Tabellen aufgeheilt werden. Die Tabelle 7 zeigt zunächst die Bedeutung der innermolekularen Ringanordnung. Der Vergleich von 51, 52, 53 sowie der von 61 mit 57 zeigt, daß der verschlechternde Einfluß des Ringes am geringsten ist, wenn der Ring in der Mitte der geraden aliphatischen C - Kette angeordnet ist. Sind zwei Ringe im Molekül vorhanden, so ist ihr Einfluß am geringsten, wenn die beiden Ringe kondensiert und als solche endständig angeordnet sind, man vergleiche 32 mit 31 und 84 mit 80, 87 und 78. Ferner scheint die symmetrische Anordnung der Ringe, je ein Ring an jedem Ende der Kette, günstiger zu sein als die unsymmetrische Anordnung, also beide Ringe an einem Ende der Kette, man vergleiche 54 mit 61 und 61 und 78 mit 87.

Auf die Bedeutung der Symmetrie wurde auch schon bei der Besprechung der verzweigten aliphatischen KW. aufmerksam gemacht.

Tabelle 8 zeigt das unterschiedliche Verhalten des Fünfringes gegenüber dem Sechsring. Der Fünfring zeigt günstigere Wirkungen als der Sechsring in bezug auf das Viskositäts-Verhalten und bewirkt eine starke Erniedrigung der Viskositätshöhe. Es wäre nun noch auf das verschiedene Verhalten des hydrierten

naphtenischen Sechsrings und das ungesättigten aromatischen Ringes hinzuweisen. Das ist aber bereits auf den Tabellen 3a und 3b ausführlich geschehen. Dort ist gezeigt, daß der ungesättigte Ring stets das günstigere Viskositäts-Temperatur-Verhalten und die niedrigere Viskosität aufweist. Es bleibt nun noch übrig, den Einfluß der Struktur und die Anordnung der aliphatischen Seitenketten zu untersuchen. Auf der Tabelle 9 sind die diesbezüglichen bisher vorliegenden Ergebnisse zusammengestellt.

Der Vergleich von 57a mit 55 zeigt die Wirkung zweier Methyl-Gruppen zu einer Aethyl-Gruppe; der Vergleich von 57 mit 56 und 59 mit 58 zeigt das unterschiedliche Verhalten zwischen der n - Propyl - und der iso - Propylgruppe, die letztere bewirkt eine Erhöhung der Viskosität und Verschlechterung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens. Allgemein kann man sagen: je stärker die gerade C - Kette verkürzt wird, je mehr sich die räumliche Gestalt des Moleküles der Kugel nähert, umso mehr wird bei gleicher Molekülgröße die Viskosität erhöht und das Viskositäts-Temperatur-Verhalten verschlechtert. Ob diese Veränderung der räumlichen Gestalt durch Verzweigung oder durch Cyclisierung bewirkt wird, ist prinzipiell gleich nur graduell wirkt die Cyclisierung stärker im besonderen auf die Erhöhung der Viskosität, man vergleiche 57, 56, 59, 58 und 63, ferner 56, 65 und 66, sowie 56, 58 und 60.

Die bisherigen Ausführungen haben gezeigt, daß das Viskositäts-

temperatur-Verhalten eines Kohlenwasserstoffes außerordentlich empfindlich ist gegen die geringste konstitutionelle Veränderung im Molekül. Mit anderen Worten: das Viskositäts-Temperatur-Verhalten ist ausgezeichnet geeignet zur Mitwirkung bei der Aufklärung der chemischen Konstitution. Hierfür sei im folgenden ein Beispiel gegeben:

Hugel (14) und Lerer (15) synthetisierten aus 1 -

- Octylalkohol  $C_8H_{17}OH$ .

$OH - OH$  nach der Methode von Guerbert (16) unter der Einwirkung von festem Alkali die Di- und Trimeren - Alkohole  $C_{16}H_{33}OH$  und  $C_{24}H_{49}OH$ . Aus den letzteren erhielten sie durch Wasserabspaltung das Olefin (KW 45), und aus den Joliden der beiden Alkohole wurden mittels der Wurtzischen Reaktion die KW  $C_{32}H_{66}$  (107)  $C_{32}H_{66}$  (107) und  $C_{48}H_{98}$  (142) erhalten; siehe Tabelle 11. Für die Konstitution dieser KW. geben nun Hugel und Lerer jeder eine andere Formulierung an, da sich aus verschiedenen Auffassungen über den vermutlichen Verlauf der Guebertschen Reaktion ergeben. Für diese Reaktion sind die folgenden zwei Reaktionswege möglich; siehe Tabelle 10. Hugel nimmt den Weg A an und Lerer den Weg B. Es ergeben sich für die in Frage stehenden KW. die in der Tabelle 11 zusammengestellten Strukturformeln. Zu jedem Hugel - Lerer - Kohlenwasserstoff ist ein Vergleichskohlenwasserstoff angegeben, der wegen seiner analogen Konstitution zum Entscheid herangezogen werden kann. So ist der KW. 45 bis auf die Doppelbindung identisch mit dem in der Konstitution genau bekannten KW. 44. Da nun die Polhöhe des KW. 44 und seine

ist  
Viskosität niedriger als die von 45, und da ferner eine Doppelbindung einen erniedrigenden, aber keinen erhöhenden Einfluß ausübt, so kann die Formel von Lerer nicht zutreffen. Der Vergleich entscheidet vielmehr eindeutig zugunsten der Hugelsohen Formel, bei welcher der erhöhte Verzweigungsgrad für den größeren Polhöhenwert verantwortlich zu machen ist. Im gleichen Sinne erfolgt die Entscheidung bei den beiden folgenden KW. Die Lerersche Formel für KW107 ist fast identisch mit der des KW 105, nur stehen bei 107 die beiden mittleren Hexyl - Seitenketten nachbarständig, während sie bei 105 durch eine  $\text{CH}_2$  - Gruppe getrennt sind. Durch den Vergleich von 103 mit 104 ist aber nachgewiesen, daß die nachbarliche Verzweigung den Polhöhenwert verbessert, aber nicht verschlechtert, Da aber der Polhöhenwert von 107 größer ist als der von 105, so ist die Hugelsohe Formel richtig und die Lerersche falsch. In dem gleichen Sinne ist beim KW 142 durch den Vergleich mit 141 zu entscheiden. Durch diese Gegenüberstellung ist damit auch der Beweis erbracht, daß die Guerbertsche Reaktion nach dem Reaktionsschema A verläuft und nicht nach B. Dieses steht im Einklang mit der allgemeinen Erfahrungstatsache, daß die Methylengruppe reaktionsfähiger ist als die Methylgruppe.

Zum Schluß soll noch kurz auf eine Methode eingegangen werden, die von Watermann <sup>17)</sup> entwickelt worden ist zur Konstitutionsaufklärung natürlicher Schmieröle und die auch von Koch (18) zur Konstitutionsaufklärung synthetischer Schmieröle



benutzt worden ist. Watermann versucht, durch Messung einiger physikalischer Eigenschaften den Gehalt der Schmieröle an Paraffinen, Aromaten und Naphtenen zu errechnen. Er bestimmt von dem zu untersuchenden Öl: Dichte, Brechungsindex, Molekulargewicht und Anilinpunkt. Dann ermittelt er aus diesen Daten mit Hilfe zweier empirisch aufgestellter Kurvenblätter die prozentualen Gehalte der verschiedenen Strukturelemente. Das eine Kurvenblatt verbindet die spezifischen Refraktionen von Paraffinen, mono- und bisyklischen Naphtenen mit dem Molekulargewicht, das andere die spezifischen Refraktionen aromatenfreier Öle mit Anilinpunkten und Molekulargewicht. Wir haben diese Methode auf sechs synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoffe angewandt und die Ergebnisse auf der Tabelle 12 wiedergegeben. Untersucht wurden zwei Paraffin - KW 44 und 103; zwei aliphatisch-aromatische - KW. (29 und 30) ein aliphatisch - naphtenischer KW. (70) und ein aliphatisch - naphtenisch aromatischer Kohlenwasserstoff. (69). Das Ergebnis ist, daß bei paraffinierten KW. ein Fehler  $\pm 5\%$  möglich ist. Bei den übrigen KW. mit mehreren Strukturelementen im Molekül kann ein Fehler von  $\pm 30\%$  auftreten. Damit muß man die Watermannsche Methode als unbrauchbar für die Konstitutionsaufklärung von Schmierölen bezeichnen.

Damit möchte ich meine Ausführungen abschließen. Ich hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, wie man durch systematisch aufgebaute Synthesen das dunkle Gebiet der Schmierölkonstitution

allmählich aufklären kann. Ich bin mir dabei bewußt, daß das bisher Erreichte nur ein Anfang ist und daß noch viel Arbeit in dieser Richtung geleistet werden muß, wenn das Ziel der Technik: ein ideales Schmieröl zu schaffen und eine ideale Schmierung zu gewährleisten, erreicht werden soll, und wenn Deutschland die Führung auf diesem Gebiet der Technik erreichen und halten will.

oooooooooooo

Fußnoten:

- 1) Journ.Am.Chem.Sci. 30 992  
Jnd.Eng.Chem. 15, 1233 (1923)  
18, 814 (1926)  
19, 526 (1927)
- 2) Jnd.Eng.Chem. 28, 1452 (1936)
- 3) B.24, 2785 (1891)
- 4) Coll.Trav.chim.Ts 2, 520 (1930)
- 5) Chimie et Industrie 26 1282 (1931)  
Ann. officiel Nat.Comb. liquides 8, 68 (1933)
- 6) Jour. Jnst.Petr.Treohn. 22, 305 (1936)
- 7) Jnd.Eng.Chem. 28, 970 (1936)
- 8) Chem.Met.Eng. 36, 618 (1929)
- 9) "Zur Viskosimetrie" 2.Aufl. Berlin 1936
- 10) Maschinenbau 10, 671 (1931)
- 11) Erk und Eck Physikal.Z. 31, 118 (1936)
- 12) Brennst.Chem. 19, 337 (1938)
- 13) Petroleum 34 H.6 S.1 (1938)
- 14) Chimie et Industrie 26, 1282 (1931)
- 15) Ann. officiel Nat.Comb. liquides 8, 68 (1933)
- 16) - - -
- 17) Jour.Jnst.Petrol.Technologist 21, 661, 707 (1935)

~~SECRET~~

Nr. des K.W.	Summen- Formel	Strukturformel	Viskosität				m	w P
			Temp.	c-St	Temp.	c-St		
2	C H 16 34	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	- 40	46,4	+ 20	4,20	3,80	0,23
			- 20	16,3	+ 40		3,74	0,24
			+ 20	4,20	+100	1,27	3,29	0,09
3	C H 16 34	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} - \text{CH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	- 40	60,26	+20	4,22	4,08	0,37
			+ 20	4,22	+100	1,22	3,44	0,12
			+ 40	2,68	+100	1,22	3,27	0,04
4	C H 16 34	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	+ 20	3,70	+100	1,09	3,56	0,17
			+ 40	2,42	+100	1,09	3,47	0,01
44	C H 24 50	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$	+ 20	15,8	+100	2,28	3,80	1,15
			+ 75	3,53	+140	1,43	3,52	0,84
46	C H 24 50	$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3$	+ 20	18,27	+100	2,23	4,05	1,57
			+ 40	8,30	+100	2,23	3,93	1,35
140	C H 48 98	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	+ 20	21,2	+120	5,41	3,28	1,39
			+ 40	46,85	+120	5,41	3,29	1,40

Tabelle 2a

Nr.	Summen- formel	Mol.Gew.	S t r u k t u r f o r m e l	V i s k o s i t ä t		Polhöhe V.J.
				38° c-St	99°	
	nC H 16 34	226	CH <sub>3</sub> - (CH) <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> 2 14			
9	C H 18 38	254	CH <sub>3</sub> - (CH) <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> 2 16	4,30	1,64	0,37 250
22	C H 22 46	310	CH <sub>3</sub> - (CH) <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> 2 20	7,01	2,31	0,64 228
	C H 24 50	338	CH <sub>3</sub> - (CH) <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> 2 22			
67	C H 26 54	364	CH <sub>3</sub> - (CH) <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> 2 24	10,25	3,19	- 215
71	C H 28 58	394	CH <sub>3</sub> - (CH) <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> 2 26	12,80	3,63	0,81 206
102	C H 32 66	540	CH <sub>3</sub> - (CH) <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> 2 30	20,30	5,20	0,83 187

Tabelle 2 b

Nr.	Summenformel	Mol. Gew.	Strukturformel	Viskosität c-St.		Pol = höhe V.J.	Schp.
				38°	99°		
2	C H 16 34	226	$\begin{array}{c} nC H - CH - CH \\ 8 \ 17 \quad   \quad 3 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad nC H \\ \quad \quad \quad 6 \ 13 \end{array}$	2,96	1,28	0,09	- 39°
44	C H 24 50	338	$\begin{array}{c} C H - CH - CH - CH - CH \\ 8 \ 17 \quad   \quad 2 \quad   \quad 3 \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad C H \quad \quad \quad C H \\ \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 6 \ 13 \end{array}$	8,60	2,21	1,16 123	80°
105	C H 32 66	450	$\begin{array}{c} C H - CH - CH - CH - CH - CH - CH \\ 8 \ 17 \quad   \quad 2 \quad   \quad 2 \quad   \quad 3 \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad C H \quad \quad \quad C H \quad \quad \quad C H - CH \\ \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 3 \end{array}$	18,50	3,74	1,48 118	80°
137	C H 40 82	562	$\begin{array}{c} C H - CH - CH - CH - CH - CH - CH - CH \\ 8 \ 17 \quad   \quad 2 \quad   \quad 2 \quad   \quad 2 \quad   \quad 3 \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad C H \quad \quad \quad C H \quad \quad \quad C H \quad \quad \quad C H \\ \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 6 \ 13 \end{array}$	31,90	5,60	1,49 128	78
141	C H 48 96	674	$\begin{array}{c} C H - CH - CH - CH - CH - CH - CH - CH - CH \\ 8 \ 17 \quad   \quad 2 \quad   \quad 2 \quad   \quad 2 \quad   \quad 2 \quad   \quad 3 \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad C H \quad \quad \quad C H \quad \quad \quad C H \quad \quad \quad C H \quad \quad \quad C H \\ \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 6 \ 13 \quad \quad \quad 6 \ 13 \end{array}$	53,90	7,49	1,48 109	60

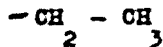


Tabelle 2 c

Nr.	Summenformel	Mol. Gew.	Strukturformel	Viskosität c-St.		Polhöhe V.J.	Schp.
				38°	99°		
103	C H 32 66	450	$  \begin{array}{ccccccc}  \text{C H} & & & & & & \\  8 \ 17 & \backslash & - \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{C H} \\  & &   & & & &   & & & & 8 \ 17 \\  & & \text{C H} & & & & \text{O-H} & & & & \\  & & 6 \ 13 & & & & 6 \ 13 & & & &   \end{array}  $	17,46	3,74	1,43 134	20°
140	C H 48 98	674	$  \begin{array}{ccccccc}  \text{C H} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & ] & 2 \\  8 \ 17 & &   & & & &   & & & & & \\  & & \text{C H} & & & & \text{C H} & & & & & \\  & & 6 \ 13 & & & & 6 \ 13 & & & & &   \end{array}  $	50,80	8,10	1,40 121	50°
146	C H 64 130	899	$  \begin{array}{ccccccc}  \text{C H} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & ] & 2 \\  8 \ 17 & &   & & & &   & & & &   & & & & & \\  & & \text{C H} & & & & \text{C H} & & & & \text{C H} & & & & & \\  & & 6 \ 13 & & & & 6 \ 13 & & & & 6 \ 13 & & & & &   \end{array}  $	101,0	13,14	1,44 127	39°

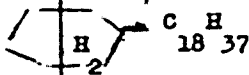
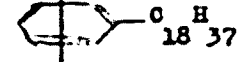
151

Tabell e 3 a

Nr.	Summenformel	Mol. Gew.	Strukturformel	Viskosität		Polhöhe V, J.	Schp.
				38° C-St.	99°		
10	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	2,52 50°	1,26	0,42	L
11	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{13} - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	2,44 50°	1,17	0,38	L
18	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	3,28 50°	1,48	0,47	L
19	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	280	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{C} = \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	3,23 50°	1,46	0,41	L
22	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	310	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{CH}_3$	7,01	2,31	0,64	B
23	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	308	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{19} - \text{CH} = \text{CH}_2$	6,65	2,27	0,57	B
24	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	310	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \quad (n)$	6,49	2,17	0,61	L
25	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	308	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{C} = \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	6,27	2,12	0,59	L

234

Ports. Tab. 2 a  
61.2

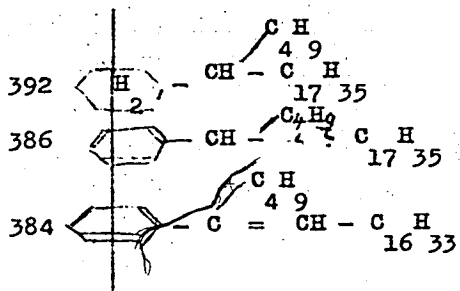
27	C H 22 46	310	$\begin{array}{ccccccc} \text{C H} & - & \text{CH} & - & (\text{CH}) & - & \text{CH} & - & \text{C H} \\ 6 & 13 & \text{CH} & & 2 & 6 & \text{CH} & & 6 & 13 \\ & & 3 & & & & 3 & & & \end{array}$	6,08	2,03	0,63	Br
28	C H 22 42	306	$\begin{array}{ccccccc} \text{C H} & - & \text{C} & = & \text{CH} & - & (\text{CH}) & - & \text{CH} & = & \text{C} & - & \text{C H} \\ 6 & 13 & \text{CH} & & 3 & & 2 & 4 & & \text{CH} & & & 6 & 13 \\ & & 3 & & & & & & & \text{CH} & & & 3 & \end{array}$	5,76	2,01	0,54	Br
37	C H 24 50	338	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH} & - & (\text{CH}) & - & \text{CH} & & \text{CH} \\ 3 & & 2 & 20 & \text{CH} & & 3 \\ & & & & 3 & & \end{array}$	8,20	2,20	1,25	L
38	C H 24 48	336	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH} & - & (\text{CH}) & & \text{CH} & & \text{CH} \\ 3 & & 2 & 19 & - & \text{CH} & = & \text{C} & & \text{CH} \\ & & & & & & & & & 3 \\ & & & & & & & & & \text{CH} \\ & & & & & & & & & 3 \end{array}$	8,77	2,74	0,70	N
39	C H 24 50	338	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH} & - & (\text{CH}) & - & \text{CH} & & \text{C H} & & \text{C H} \\ 3 & & 2 & 14 & & \text{CH} & & 4 & 9 & (n) \\ & & & & & & & & \text{C H} & \\ & & & & & & & & 4 & 9 \end{array}$	8,71	2,64	0,77	L
40	C H 24 48	336	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH} & - & (\text{CH}) & - & \text{C} & = & \text{CH} & - & \text{C H} \\ 3 & & 2 & 14 & & \text{CH} & & & 3 & 7 \\ & & & & & & & & \text{CH} & & \text{C H} \\ & & & & & & & & 2 & & 3 & 7 \end{array}$	7,95	2,49	0,71	L
51	C H 24 48	336		13,24	3,39	0,97	M
51 b	C H 24 42	330		9,28	2,78	0,77	M

153



Forts. Tab. 3 a  
Bl. 3

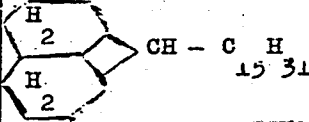
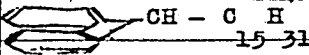
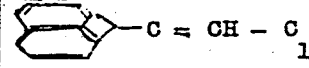
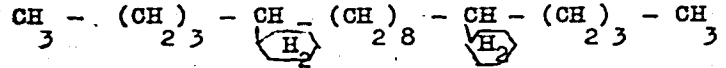
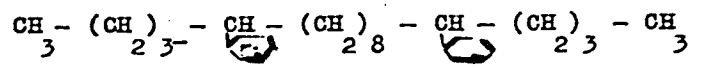
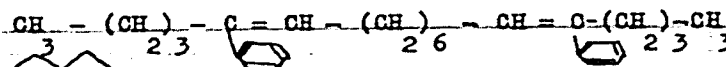


76	C H 28 56
74	C H 28 50
75	C H 28 48



19,60	4,17	1,25	M
16,57	3,72	1,20	M
14,57	3,51	1,13	M

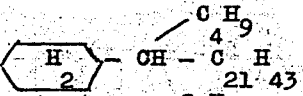
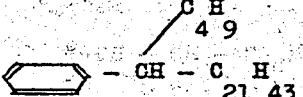
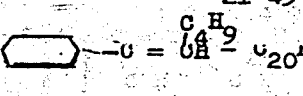
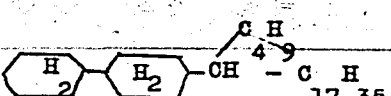
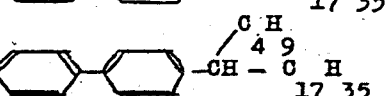
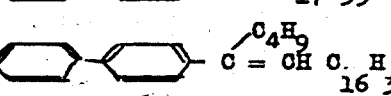
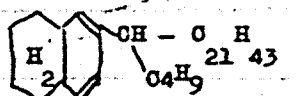

157

Tabelle 3 b

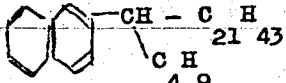
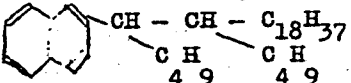
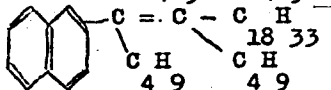
Nr.	Summenformel	Mol. Gew.	Strukturformel	Viskosität		Polhöhe	Schp.
				38° c-St.	99°		
80	C <sub>28</sub> H <sub>54</sub>	390	 CH - C H 15 31	32,3	5,18	1,80	L
79	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub>	378	 CH - C H 15 31	22,57	4,20	1,62	L
81	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub>	376	 C = CH - C H 14	22,70	4,41	1,45	L
92	C <sub>30</sub> H <sub>58</sub>	418	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> 	51,28	6,37	2,17	M
90	C <sub>30</sub> H <sub>58</sub>	406	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> 	33,35	4,99	2,00	M
91	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub>	402	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - C = CH - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CH = C - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub> 	27,93	4,59	1,80	M
84	C <sub>28</sub> H <sub>54</sub>	390	 - C H 18 37	30,88	5,86	1,25	M
83	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub>	384	 C H 18 37	23,70	4,90	1,20	M
-	-	-	- - - C H 18 37	22,86	4,63	1,17	M

15

Forts. Tab. 3 b  
Bl. 2

111	C H 32 64	448		28,18	5,60	1,22	M
109	C H 32 58	442		23,90	5,00	1,17	M
110	C H 32 56	470		22,10	5,95?	0,78	M
124	C H 34 66	474		77,12	9,10	1,82	M
125	C H 34 54	462		56,80	7,60	1,73	M
123	C H 34 52	460		54,42	7,46	1,68	M
129	C H 36 64	496		68,39	9,11	1,65	M
130	C H 36 62	494		60,95	8,52	1,57	M

Ports. Tab. 3 b  
Bl.3

128	C H 36 60	492	
135	C H 38 64	520	
136	C H 38 62	518	

40,97	6,74	1,44	M
68,76	8,57	1,71	M
62,60	8,25	1,67	M

151

Nr.	Summenformel	Mol. Gew.	S t r u k t u r f o r m e l	Viskosität		Polhöhe	Autor
				38° C-St.	99°		
1	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> - CH <sub>3</sub>	3,06	1,30	0,12	N
2	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> - CH - (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - CH <sub>3</sub>	2,96	1,28	0,09	B
3	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - CH - CH - (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - CH <sub>3</sub>                                      CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	2,92	1,23	0,12	B
4	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - CH - CH - CH <sub>2</sub> - CH - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub>                                      C H                                  C H 2 5                                  2 5	2,57	1,10	0,17	N
5	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - CH - CH - CH - CH - CH - CH <sub>3</sub>                                                                         C H                                  C H                                  C H 2 5                                  2 5                                  2 5	2,51	1,07	0,04	N
9	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	254	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> - CH <sub>3</sub>	4,30	1,64	0,37	B
10	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> - CH $\begin{matrix} \swarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$	2,52 50	1,26	0,42	L

Forts. Tab.4 a  
Bl.2

12	C H 18 38	254	$\begin{array}{c} \text{C H} \\ 2 \ 5 \end{array} \rangle \text{CH} - (\text{CH})_{2 \ 8} - \begin{array}{c} \text{C H} \\ 2 \ 5 \end{array} \langle \text{OH}$	3,71	1,53	0,29	L
22	C H 22 46	310	$\text{CH}_3 - (\text{CH})_{2 \ 20} - \text{CH}_3$	7,01	2,31	0,64	Br.
24	C H 22 46	310	$\text{CH}_3 - (\text{CH})_{2 \ 14} - \text{CH} \begin{array}{l} \text{C H} \\ 3 \ 7 \\ \text{C H} \\ 3 \ 7 \end{array}$	6,49	2,17	0,61	L
26	C H 22 46	310	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ 3 \end{array} \rangle \text{CH} - (\text{CH})_{2 \ 16} - \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,90	1,48	1,19	L
27	C H 22 46	310	$\text{CH}_3 - (\text{CH})_{2 \ 5} - \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - (\text{CH})_{2 \ 6} - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - (\text{CH} - (\text{CH})_{2 \ 5} - \text{CH}_3)$	6,08	2,03	0,63	Br
36	C H 24 50	338	$\text{CH}_3 - (\text{CH})_{2 \ 22} - \text{CH}_3$	9,33	2,80	0,71	Br
37	C H 24 50	338	$\text{CH}_3 - (\text{OH})_{2 \ 20} - \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	8,20	2,20	1,25	L
39	C H 24 50	338	$\text{CH}_3 - (\text{CH})_{2 \ 14} - \text{CH} \begin{array}{l} \text{C H} \\ 4 \ 9 \\ \text{C H} \\ 4 \ 9 \end{array}$	8,71	2,64	0,77	L

159

Forsts. Tab. 4 a  
Bl. 3

41	C H 24 50	338	$\text{CH}_3 - (\text{CH})_{25} - \underset{\text{C H}}{\underset{49}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{C H}}{\underset{49}{\text{CH}}} - (\text{CH})_{25} - \text{CH}_3$	8,87	2,34	1,28	N
42	C H 24 50	338	$\begin{array}{l} (n) \text{C H} \\ 5 11 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \left. \begin{array}{l} \text{C H} \\ 5 11 \end{array} \right\} (n)$ $(n) \text{C H} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \left. \begin{array}{l} \text{C H} \\ 5 11 \end{array} \right\} (n)$	9,41	2,35	1,40	Br
43	C H 24 50	338	$\begin{array}{l} (n) \text{C H} \\ 5 11 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \left. \begin{array}{l} \text{C H} \\ 5 11 \end{array} \right\} (n)$ $(i) \text{C H} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \left. \begin{array}{l} \text{C H} \\ 5 11 \end{array} \right\} (i)$	10,85	2,41	1,90	Br
44	C H 24 50	338	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 - (\text{CH})_3 \\ \text{CH}_3 - (\text{CH})_{27} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - (\text{CH})_{25} - \text{CH}_3$	8,60	2,31	1,16	B
46	C H 24 50	338	$\text{CH}_3 - (\text{CH})_3 - (\text{CH})_{23} - \underset{\text{C H}}{\underset{25}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C H}}{\underset{25}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{C H}}{\underset{25}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	8,82	2,26	1,57	N

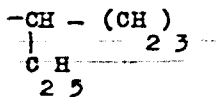
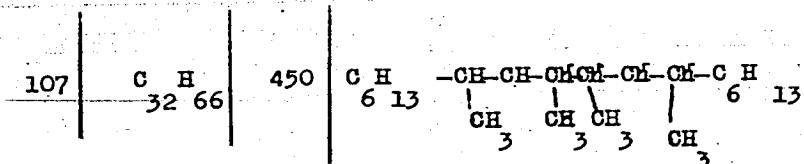


Tabelle 4 b

Nr.	Summenformel	Mol. Gew.	Strukturformel	Viskosität		Polhöhe	Autor
				38°	c-St-99°		
102	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	450	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{30} - \text{CH}_3$	20,3	5,20	0,83	N.
104	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	450	$  \begin{array}{c}  \text{nC H} \\  8 \quad 17 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH} \text{ --- } \text{CH} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{C H} \quad \text{n} \\  8 \quad 17 \\  \text{---} \\  \text{C H} \quad \text{n} \\  7 \quad 15  \end{array}  $	17,55	3,89	1,25	N.
103	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	450	$  \begin{array}{c}  \text{nC H} \\  8 \quad 17 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{C H} \quad \text{n} \\  8 \quad 17 \\  \text{---} \\  \text{C H} \quad \text{n} \\  6 \quad 13  \end{array}  $	17,46	3,74	1,43	B.
105	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	450	$  \begin{array}{c}  \text{nC H} \\  8 \quad 17 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\  \diagup \quad \diagdown \quad   \quad \diagup \quad \diagdown \quad   \\  \text{C H} \quad \text{C H} \quad \text{C H} \\  6 \quad 13 \quad 6 \quad 13 \quad 6 \quad 13  \end{array}  $	18,50	3,74	1,48	N.
106	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	450	$  (\text{nC}_5\text{H}_{11})_3 - \text{C} - \text{C} (\text{nC}_5\text{H}_{11})_3  $				



Forts. Tab. 4 b  
Bl.2



22,40	3,73	2,31	H
-------	------	------	---



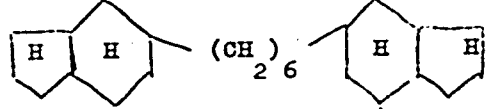
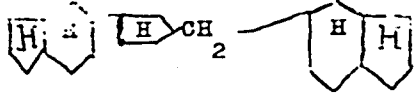
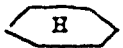
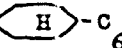

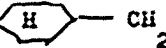


Tabelle 4 c

Nr.	Summenformel	Mol. Gew.	Strukturformel	Viskosität c-St.		Polhöhe V.J.	Schp. Co	Autcr
				38°	99°			
2	C H 16 34	226	<u>I.</u> C H - CH - CH 8 17   3 C H 6 13	2,96	1,28	0,09	- 39	B.
44	C H 24 50	338	C H - CH - CH - CH - CH 8 17   2   3 C H   C H 6 13   6 13	0,00	2,21	1,16 123	- 80	B.
105	C H 32 66	450	C H - CH - CH - CH - CH - CH - CH 8 17   2   2   3 C H   C H   C H 6 13   6 13   6 13	18,50	3,74	1,48 118	- 80	N.
137	C H 40 82	562	C H - CH - (CH - CH -) - CH 8 17   2   3   3 C H   C H 6 13   6 13	31,90	5,60	1,49 128	- 78	N.
141	C H 48 98	674	C H - CH - (CH - CH -) - CH 8 17   2   4   3 C H   C H 6 13   6 13	53,90	7,49	1,48 109	- 60	N.
103	C H 32 66	450	<u>II.</u> C H \ / C H 8 17 \ / 8 17 C H / \ CH - CH - CH - CH \ / C H 6 13 / \ 2 2 \ / 6 13	17,46	3,74	1,43 134	- 80	B.

Forts. Tab.4 c  
Bl.2

140	C <sub>48</sub> H <sub>98</sub>	674	$\left( \begin{array}{l} \text{C H} \\ 8 \ 17 \end{array} \right) \text{CH} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{C H} \\ 6 \ 13 \end{array} - \text{CH}_2 - \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C H} \\ 8 \ 17 \end{array}} \right) 2$	50,80	8,10	1,40 121	- 50	N.
146	C <sub>64</sub> H <sub>130</sub>	899	$\left( \begin{array}{l} \text{C H} \\ 8 \ 17 \\ \text{C H} \\ 6 \ 13 \end{array} \right) \text{CH} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{C H} \\ 6 \ 13 \end{array} - \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{C H} \\ 6 \ 13 \end{array} - \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C H} \\ 8 \ 17 \end{array}} \right) 2$	101,0	13,14	1,44	- 39 127	N.
104	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	450	<p>III.</p> $\begin{array}{l} \text{C H} \\ 8 \ 17 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C H} \\ 8 \ 17 \end{array}} \right) \text{CH} - \text{CH} \left( \begin{array}{l} \text{C H} \\ 8 \ 17 \\ \text{C H} \\ 7 \ 15 \end{array} \right)$	17,55	3,89	1,25	- 80	N.
139	C <sub>48</sub> H <sub>98</sub>	674	$\begin{array}{l} \text{C H} \\ 12 \ 25 \\ \text{C H} \\ 10 \ 21 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C H} \\ 12 \ 25 \end{array}} \right) \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \left( \begin{array}{l} \text{C H} \\ 12 \ 25 \\ \text{C H} \\ 10 \ 21 \end{array} \right)$	42,70	7,73	1,23 147		H.

Tabelle 6

Nr.	Summenformel	Mol. Gew.	Strukturformel	Viskosität		Polhöhe	Autor
				38°	99°		
36	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	338	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> - CH <sub>3</sub>	9,33	2,80	0,71	Br
51	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>	336		13,24	3,39	0,98	M
61	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		25,00	4,67	1,45	Br
63	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub>	330		145,00	9,40	3,80	Br
66	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub>	328		372	12,10	8,52	Br
67	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	366	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> - CH <sub>3</sub>	10,73	3,19	0,76	Br
69	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub>	362	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -  - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  - C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	35,0	5,41	1,75	Br
70	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub>	334	 -  - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -  - 	99,0	8,95	2,60	Br

165

Fort. Tab. 6  
Bl. 2



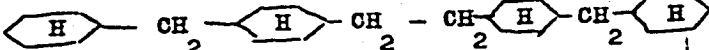
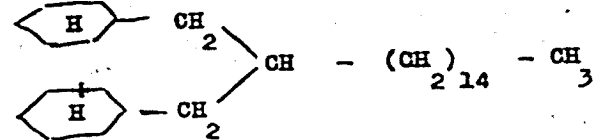
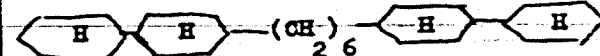
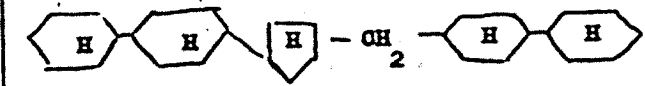
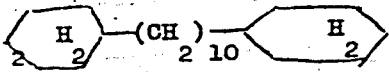
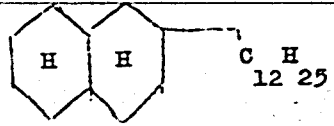
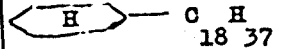


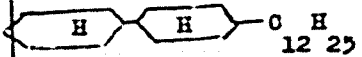
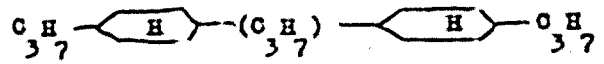
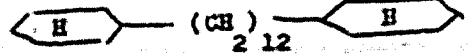
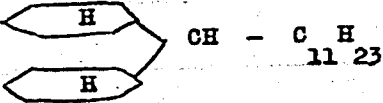
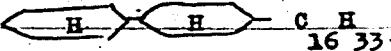
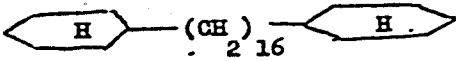
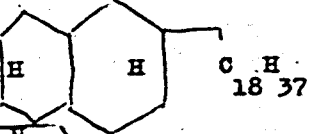
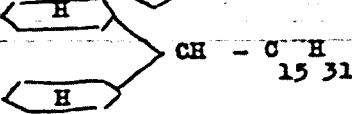
71	C H 28 58	394	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3$	12,80	3,63	0,87	Br
73	C H 28 56	392		19,80	4,70	1,00	M
87	C H 28 54	390		41,40	6,65	1,53	Br
89	C H 28 50	386		785	21,8	4,37	Br
97	C H 30 58	418		30,20	5,16	1,63	L
99	C H 30 54	414		282,0	20,7	2,00	Br
100	C H 30 52	412		280 80°	73,6	12,30	

Tabella 7

Nr.	Summenformel	Mol. Gew.	Strukturformel	Viskosität		Polhöhe V.J.	Autor
				38°	99°		
31	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub>	306		17,10	3,88	1,15	Br.
32	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub>	306		13,70	3,57	0,97	Br.
51	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>	336		13,24	3,39	0,97	M.
52	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>	336		13,23	3,32	0,71	Br.
53	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>	336		13,25	3,40	0,66	Br.
61	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		25,00	4,67	1,45	Br.
57	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		23,40	4,49	1,43	Br.
54	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		23,10	4,91	1,12	Br.

Forts. Tab. 7  
Bl. 2

62	C H 24 46	334		42,00	4,51	4,97	Br.
87	C H 28 54	390		41,40	6,65	1,53	Br.
78	C H 28 54	390		37,90	6,41	6,43	Br.
84	C H 28 54	390		30,88	5,86	1,25	M.
80	C H 28 54	390		32,30	5,18	1,80	L.

201

Tabelle 8

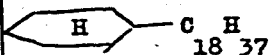
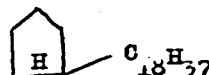
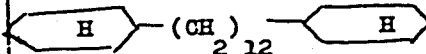
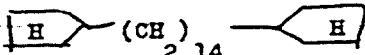

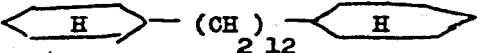
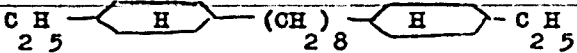
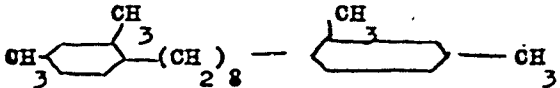
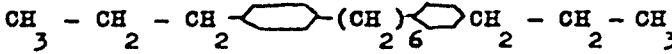
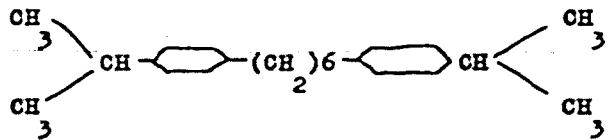
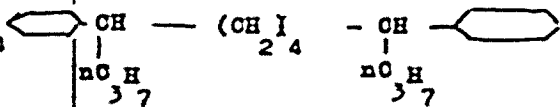
Nr.	Summenformel	Mol.Gew.	Strukturformel	Viskosität		Polhöhe	Autor
				38° C - St.	99°		
51	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>	336		13,24	3,39	0,97	M.
35	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>	322		7,82	2,41	0,79	Br.
54	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		23,10	4,91	1,12	Br.
47	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		15,30	3,73	1,07	Br.
49	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		12,50	3,20	1,04	Br.



Tabelle 9

Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.	Strukturformel	Viskosität		Polhöhe	Autor
				38°c - St.	99°		
54	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		23,1	4,91	1,12	Br
57a	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		29,07	5,13	1,41	Br
55	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		19,50	3,85	1,50	Br.
57	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		23,40	4,49	1,43	Br
56	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		29,60	4,93	1,53	Br
59	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334		30,50	4,42	2,45	Br

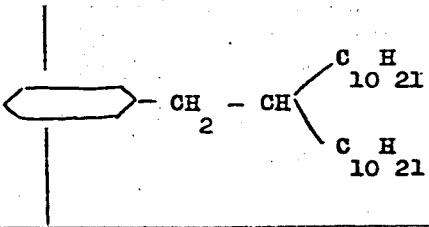
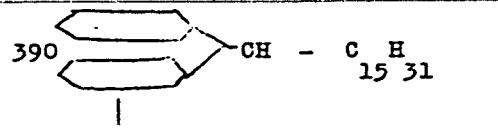
94

Forts. Tab. 9  
B1.2

58	C H 24 46	334		41,8	4,81	3,61	Br
63	C H 24 42	330		145	9,40	3,80	Br
65	C H 24 44	332		82,90	7,15	3,56	Br
60	C H 24 46	334		99,0	6,60	6,20	Br
66	O H 24 40	328		372	12,1	8,52	Br
73	O H 58 56	392		19,80	4,70	1,00	M

117

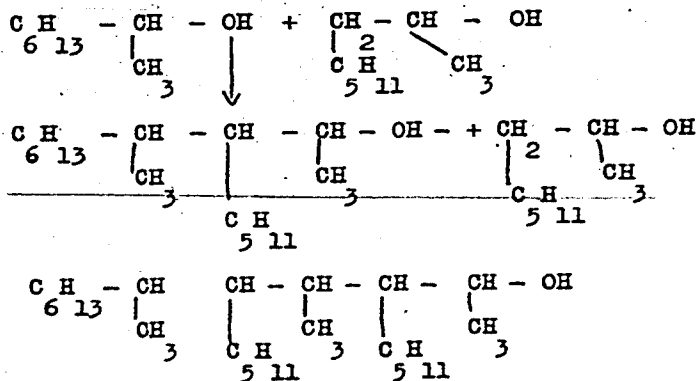
Forts. Tab. 9  
Bl. 3

88	C H 28 56	392 
80	C H 28 54	390 

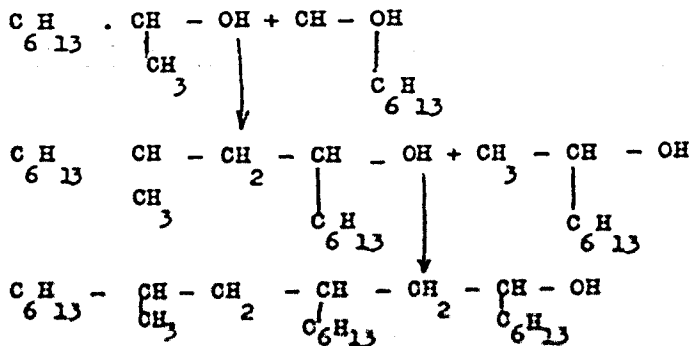
24,47	4,56	1,80	Br
32,30	5,18	1,80	L

Tabelle 10

A. Es reagiert die -ständige Methylengruppe: (H u g e l)



B. Es reagiert die -ständige Methylgruppe: (L e r e r)



113





Tabelle 12

KW.Nr.	44	103	29	30	70	69	
Konstitution	$\begin{array}{c} \text{C H} - \text{CH} - \text{CH} \\ 8 \ 17 \quad 2 \\ \text{C H} \\ 6 \ 13 \\ - \text{CH} - \text{C H} \\ 6 \ 13 \\ \text{CH} \\ 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C H} - \text{CH} - \text{CH} - \\ 8 \ 17 \quad 2 \ 2 \\ \text{C H} \\ 6 \ 13 \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}) \\ 2 \ 10 \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}) \\ 2 \ 10 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C H} \quad \text{H} \quad \text{CH} \\ 6 \ 13 \quad 2 \\ - \text{CH} \quad \text{H} \quad \text{C H} \\ 2 \quad 6 \ 13 \\ - \text{CH} \quad \text{C H} \\ 2 \quad 6 \ 13 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C H} \quad \text{C H} \\ 6 \ 13 \quad 2 \\ - \text{CH} \quad \text{C H} \\ 2 \quad 6 \ 13 \end{array}$	
Summenformel	$\begin{array}{c} \text{C H} \quad \text{C H} \\ 24 \ 50 \quad n \ 2n+2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C H} \quad \text{C n H} \\ 32 \ 66 \quad 2n+2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C n} \quad \text{C n n} \\ 22 \ 30 \quad 2n-14 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C H} \quad \text{C n H} \\ 22 \ 36 \quad 2n-8 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C H} \quad \text{C n H} \\ 26 \ 50 \quad 2n-2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C H} \quad \text{C H} \\ 26 \ 38 \quad 2n-14 \end{array}$	
$d_{4}^{20^{\circ}}$	0,8000	0,8133	0,9398	0,8990	0,8690	0,9233	
$n_{D}^{20^{\circ}}$	1,4450	1,4535	1,5328	1,5002	1,4759	1,5220	
Mol.-Gew.	338	450,53	294,24	300,29	362,40	350,3	
Mol.-Ref. gef.	112,5	149,7	97,13	98,3	117,5	115,7	
Mol.-Ref. ber.	112,5	149,3	85,85	92,4	117,3	104,1	
Doppelbindung Ref.	0	0,24	6,7	3,3	0,09	6,8	

Forts.  
Tab. 12  
Bl. 2

Doppelbindung theor.	0	0	6	3	0	6
Spez.-Ref. gef.	0,3327	0,3326	0,3301	0,3273	0,3245	0,3303
Anilinpunkt gef.	109	121,5	0,5	13,8	103,2	- 3
Anilinpunkt abgel.	110	122	100	96,8	103	109
Differenz	1,0	0,5	99,5	82,7	0,2	112
Anilinpunkter- höhung	0,8	0,4	79,6	66,2	0	89,6
Anilinpunkt nach Hydrierg. errechnet	109,8	121,9	80,1	80,0	103,2	86,6
Spez-Ref., die dem Anilin-P. entspricht	0,3327	0,3326	0,3168	0,3160	0,3245	0,3148
Paraffin gef. %	95,0	98,5	30,0	27,8	65,4	26,6
" ber. %	100,0	100,0	47,4	46,6	54,7	56,6
Aromaten gef. %	0,68	0,34	67,7	56,23	0	76,2



Forts.  
Tab. 12  
Bl. 3

Aromaten ber. %	0	0	52,4	28,60	0	43,4
Naphtene gef. %	4,32	1,16	2,3	16,0	34,6	2,8
Naphtene ber. %	0	0	0	27,6	45,3	0
Differenz zwi- schen Theorie und Berechnung nach Watermann bei:						
Paraffinen	- 5	- 1,5	- 17,4	- 18,8	+ 10,7	- 30,0
Aromaten	0,68	+ 0,34	+ 15,3	+ 30,63	0	+ 32,8
Naphtenen	+ 4,32	+ 0,16	+ 2,3	- 11,60	- 10,7	- 2,8

111