

C_8H_{14} . Ber. C 87.3, H 12.7.
Gef. » 87.6, 87.0, 87.4, 87.3, » 12.8, 12.4, 12.0, 12.2.

Physikalische Konstanten:

- I. a) $d_4^{20.6} = 0.8065$. — b) $d_4^{19.4} = 0.8062$.
a) $n_\alpha = 1.44784$, $n_D = 1.45083$, $n_\beta = 1.45801$, $n_\gamma = 1.46413$ bei 20.6° .
b) $n_\alpha = 1.44634$, $n_D = 1.44933$, $n_\beta = 1.45642$, $n_\gamma = 1.46255$ bei 20.2° .
II. $d_4^{18.1} = 0.8101$. — $n_\alpha = 1.45014$, $n_D = 1.45372$, $n_\beta = 1.46078$,
 $n_\gamma = 1.46728$ bei 18.0° .
III. $d_4^{18.4} = 0.8074$. — $n_\alpha = 1.44793$, $n_D = 1.45082$, $n_\beta = 1.45800$,
 $n_\gamma = 1.46390$ bei 17.0° .

| | | M_α | M_D | M_β | M_γ | $M_\gamma - M_\alpha$ | |
|----------------------|--------------|-------------|-------|-----------|------------|-----------------------|------|
| Ber. für C_8H_{14} | | 36.20 | 36.43 | — | — | 1.05 | |
| Gef. | I. { | a | 36.54 | 36.75 | 37.26 | 37.69 | 1.15 |
| | | b | 36.47 | 36.68 | 37.18 | 37.61 | 1.14 |
| | II. | 36.53 | 36.78 | 37.27 | 37.73 | 1.20 | |
| | III. | 36.45 | 36.66 | 37.16 | 37.57 | 1.12 | |

Greifswald, Chemisches Institut.

482. D. Vorländer:

Verhalten der Salze organischer Säuren beim Schmelzen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1910.)

Anlaß, das Verhalten von Salzen beim Schmelzen zu prüfen, gaben die Untersuchungen, durch welche die Beziehungen zwischen den kristallinisch-flüssigen Eigenschaften und der chemischen Konstitution der aromatischen Verbindungen aufgedeckt wurden¹⁾. Auch die aliphatischen Verbindungen sollten diesen Beziehungen untergeordnet werden.

Gemeinsam mit R. Wilke und M. E. Huth habe ich die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Fettsäuren, auch einige Fettsäureester, Alkohole und Ketone abgesucht, doch wir konnten dabei keine kristallinisch-flüssigen Phasen finden, wenigstens keine von der Art, wie sie zuerst F. Reinitzer²⁾ in den Cholesterinestern und Gattermann²⁾ in den Azoxyphenoläthern kennen

¹⁾ Diese Berichte **39**, 803 [1906]; **40**, 1415, 1966, 1970, 4527 [1907]; **41**, 2038 [1908]; Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 357 [1906]; **61**, 166 [1907].

²⁾ Monatsh. f. Chem. **9**, 421 [1888]. Diese Berichte **23**, 1738 [1890].

gelehrt haben. Hrn. Prof. F. Krafft verdanken wir die Sendung einer stattlichen Zahl wertvoller Präparate von aliphatischen Kohlenwasserstoffen ¹⁾).

Die aliphatischen Verbindungen von höherem Kohlenstoffgehalt haben im kr.-festen Zustande eine weiche, wachsartige Konsistenz, und die Krystalle werden mit kleinen Mengen von Lösungsmitteln so weich und biegsam, daß man zweifeln kann, ob sie fest oder flüssig sind. Mitunter nehmen sie sogar die Formen der flüssigen Krystalle an, aber es fehlt den Substanzen immer ein wesentliches Merkmal: der doppelte Schmelzpunkt, d. h. die beiden Übergangspunkte, welche die amorph-fl., kr.-fl., und kr.-feste Phase von einander trennen.

1. Salze der Fettsäuren mit normaler Kette.

(Bearbeitet mit R. Wilke und M. E. Huth.)

Wir nahmen daher unseren Ausgang von den Salzen der Fettsäuren, unter welchen bisher als einzige Vertreter aliphatischer kr.-fl. Substanzen die Alkalisalze der Ölsäure zuerst von Quincke²⁾, stearinsäures Kalium und Natrium von Adami und Aschoff³⁾ beschrieben worden sind.

Da die Alkalisalze dieser höheren Fettsäuren deutlich enantiotrop kr.-fl. sind, essigsäures Natrium aber sicherlich nur einfach amorph schmilzt und keine kr. Flüssigkeit gibt, so mußte zwischen den beiden eine Grenze liegen. Wir gingen also, um die Grenze zu finden, von dem stearinsäuren Natrium abwärts, konnten die Beobachtungen von Adami und Aschoff bestätigen, erkannten auch bei den Salzen der Erucasäure, Elaidinsäure und Stearolsäure kr.-fl. Phasen, kamen dann zu den Alkalisalzen der Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure usw. und fanden, daß Kalium- oder Natriumsalze der homologen Fettsäuren von der Stearinsäure abwärts bis zur Buttersäure einen doppelten Schmelzpunkt haben und enantiotrop krystallinisch-flüssig sind. Die gesuchte Grenze liegt bei der Buttersäure und Isobuttersäure.

¹⁾ Oktadecan, Nonadecan, Eikosan, Heneikosan, Dokosan, Hentriakontan, Dotriakontan, Tritriakontan. — Dotriakontan aus Paraffin erstarrte und schmolz (im Gegensatz zu den synthetischen aus Cetyljodid) stufenweise und bestand aus einer Mischung von 2 Kohlenwasserstoffen. Ferner sind geprüft: Cerotinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Erucasäure, Elaidinsäure, Undecylensäure, Stearolsäure, Stearinsäureäthylester, Fette, Mono- und Distearin, Lauron, Myriston, Palmiton, Stearon, Pentadecyl-*p*-tolylketon, Heptadecyl-*p*-tolylketon (Krafft), Cetylalkohol, Myricylalkohol.

²⁾ Wied. Ann. 53, 613 [1894].

³⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II, 1848.

Tabelle 1.

| Salze der | Natrium | Kalium | Rubidium | Cæsium | Thallium |
|------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Essigsäure | nicht kr.-fl. | nicht kr.-fl. | nicht kr.-fl. festePhasen enantiotr. | nicht kr.-fl. | nicht kr.-fl. |
| Propion- säure | nicht kr.-fl. 2festePhasen | nicht kr.-fl. 2 festePhasen | nicht kr.-fl. festePhasen enantiotr. | nicht kr.-fl. 2 festePhasen enantiotr. | nicht kr.-fl. 2 festePhasen enantiotr. |
| Isobutter- säure | an kl. Tropfen vielleicht monotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. 2 festePhasen | enantiotr. kr.-fl. festePhasen | enantiotr. kr.-harzig | monotr. kr.-fl. an einzelnen Tropfen |
| <i>n</i> -Butter- säure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. 2 festePhasen | enantiotr. kr.-harzig | enantiotr. kr.-harzig | — |
| <i>n</i> -Valerian- säure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. 2 festePhasen | — | — | — |
| <i>n</i> -Capron- säure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (Bräunung) | — | — | — |
| <i>n</i> -Heptyl- säure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | — | — | — |
| Caprylsäure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | — | — | — |
| <i>n</i> -Nonyl- säure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (teilweise Zersetzung) | — | — | — |
| Caprinsäure | enantiotr. kr.-fl. (geringe Bräunung) | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | — | — | — |
| Laurinsäure | enantiotr. kr.-fl. (Bräunung) | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | — | — | — |
| Myristin- säure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. | — | — | — |
| Palmitin- säure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (pseudo- isotr.) | — | — | — |
| Stearinsäure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. | — | — | — |
| Cerotin- säure | kr.-harzig enantiotr. | kr.-harzig (?) (undeutliche Übergänge) | — | — | — |

Unterhalb der Buttersäuren sind propionsäure, essigsäure und Ameisensäure Alkalisalze nicht kr.-fl. Oberhalb der Stearinsäuren Salze sind cerotinsäures Kalium und Natrium wahrscheinlich in geschmolzenem Zustande enantiotrop kr.-harzig. Viele Salze sind dimorph im kr.-festen Zustande; u. a. hat wasserfreies Essigsäures Rubidium 2 kr.-feste Phasen.

In der Tabelle sind die Lithiumsalze von der Essigsäure bis zur *n*-Buttersäure nicht angeführt, weil sie ohne kr.-fl. zu werden direkt erstarren oder schmelzen. Auch die Ameisensäuren Salze, die vergeblich geprüft wurden, sind nicht aufgenommen. Geprüft wurden ferner ohne wesentlichen Erfolg: Silber-, Cadmium-, Zink-, Barium-, Calcium- und Magnesium-Salze. Stearinsäures Blei gibt eine wachsartige Masse. Palmitinsäures Kupfer ist wahrscheinlich kr.-fl. und stearinsäures Kupfer ziemlich deutlich enantiotrop kr.-fl. Die Erdalkalisalze erstarren, wenn sie sich nicht völlig zersetzen, glasig amorph. Die Zinksalze der niederen Homologen schmelzen leicht und ohne weitgehende Zersetzung, werden aber nicht kr.-fl. Wenig geeignet sind Ammoniumsalze, da sie sich, wenn der Schmelzpunkt höher liegt, andauernd zersetzen. Beim stearinsäuren Tetramethylammonium wurde eine kr.-fl. Phase beobachtet, beim stearinsäuren Aluminium eine Andeutung davon.

Zur Darstellung der Kalium- und Natriumsalze haben wir entweder die mit der berechneten Menge alkoholischer Lauge versetzten alkoholischen Lösungen der Säuren (Spur Phenolphthalein als Indicator) eingedunstet, oder es wurde die mit Kalium- bzw. Natriumalkoholat versetzte alkoholische Lösung der Säure mit Äther gefällt. Viele Salze sind zerfließlich. Feuchte oder krystallwasserhaltige Salze schmelzen mit dem Wasser und erstarren, ohne kr.-fl. zu werden; man muß sie für die Untersuchung entwässern. Als Lösungsmittel für die flüssigen Krystalle eignet sich eine kleine Menge einer Mischung von 2 Vol.-Teilen Alkohol und 3 Vol.-Teilen Wasser, welche die Bildung von sehr schönen, dem Azoxyzimtsäureester ähnlichen flüssigen Stäbchen und Pyramiden gestattet (z. B. bei nonylsäurem Natrium). Manche kr.-fl. Schichten werden von selbst pseudoisotrop (z. B. *n*-valeriansäures und palmitinsäures Natrium). Der Übergangspunkt zur amorphen Schmelze liegt bei den Kaliumsalzen meist viel höher als bei den Natriumsalzen, so daß man ihn nur bei raschem Erhitzen mit Gebläse erreicht, bevor die Salze sich zersetzen und stark bräunen. Die Natriumsalze sind dagegen fast alle etwas beständiger beim Schmelzen und zur Beobachtung besser geeignet als alle anderen. Aus diesem Grunde haben wir von der Untersuchung der Rubidium-, Caesium- und Thalliumsalze bei den höheren Fettsäuren einstweilen Abstand genommen. Daß die meisten von ihnen kr.-fl. sind, kann man voraussagen. Die krystallinischen Flüssigkeiten aus den Salzen der niederen Fettsäuren erscheinen etwas dünner flüssig, als die der höheren Homologen. Die Zähigkeit ist jedoch an den leichtest beweglichen anisotropen Schmelzen recht groß (etwa wie beim Azoxybenzoesäure- und -zimtsäureäthylester) und sehr abhängig von der Temperatur und der Reinheit der Salze. Geringe Zusätze freier Fettsäure sind

von Einfluß auf die Zähigkeit und auf das Existenzgebiet der krystallinischen Flüssigkeit. Pseudomorphosen der flüssigen Krystalle geben u. a. capronsäures und heptylsäures Natrium im kr.-festen Zustande.

Von den Salzen ungesättigter Fettsäuren ist allyl-essigsäures Natrium eines der besten und beständigsten Demonstrationspräparate; es ist ziemlich beweglich als doppelbrechende Flüssigkeit, leicht schmelzbar und hat 2 kr.-feste Phasen, während crotonsäures und sorbinsäures Natrium oder Kalium sich beim Erhitzen völlig zersetzen. Auch allylessigsäures Kalium bildet schöne flüssige Krystalle, zersetzt sich aber beim Erhitzen stärker als das Natriumsalz; das kr.-fl. Rubidiums Salz ist mit seinem höheren Schmelzpunkt noch zersetzlicher als die anderen Salze. Geradkantige, flüssige Stäbchen liefert das sehr beständige undecylensäure Natrium. Acrylsäures Kalium ist nicht kr.-fl.; das Natriumsalz zersetzt sich. Kalium- und Natriumsalze der Undecylensäure, Elaidinsäure und Erucasäure sind enantiotrop kr.-fl.; der Übergang zu den festen Krystallen wird bei den letzteren Säuren durch Pseudomorphosen unscharf. Noch unschärfer ist das Bild bei den stearolsäuren Salzen, welche allmählich erweichen bzw. wieder fest werden, so daß man meinen könnte, die festen Krystalle wären flüssige Krystalle, die durch Abkühlung ein Maximum der inneren Reibung erreicht haben. An linolsäuren und linolensäuren Alkalisalzen haben Vorländer und Bedford kr.-fl. Phasen gefunden.

2. Salze der Fettsäuren mit verzweigter Kette.

(Bearbeitet mit M. E. Huth.)

Daß das verhältnismäßig »kurze« *n*-buttersäure Natrium und das isobuttersäure Kalium kr.-fl. sind, widerspricht der Theorie von der linearen Struktur, wie sie für die aromatischen kr.-fl. Verbindungen früher von mir entwickelt wurde. In den Salzen betätigt sich bei der Erzeugung des kr.-fl. Zustandes ein Faktor, der nicht in der räumlichen Gestalt des Moleküls gelegen ist. Jedoch die Gestalt des Moleküls ist dabei nicht gleichgültig. Stellt man die lange Reihe der enantiotrop fl.-kr. Natriumsalze mit normaler Kette von Tabelle I neben die Natriumsalze mit verzweigten Ketten von Tabelle II, so erkennt man, daß die Verzweigung wenigstens bei den Natriumsalzen eine Bedeutung hat. Auch innerhalb der verzweigten Reihe sind Natriumsalze mit möglichst langer Kette bei Isopropyllessigsäure, Isobutyllessigsäure, Isoamyllessigsäure regelmäßig enantiotrop stärker kr.-fl., als die isomeren Ketten der dialkylierten Essigsäuren und der Trimethyllessigsäure. Bei den Kaliumsalzen scheint allerdings die verschiedene Verzweigung der Kette nicht von wesentlichem Einfluß zu sein. Äußerst verzweigte Moleküle wie Diallylessigsäure, Äthylpropyl-essigsäure, *akt.* Valeriansäure geben in ihren Kaliumsalzen enantiotrop krystallinische Flüssigkeiten; ja sogar trimethyllessigsäures Kalium ist

enantiotrop kr.-fl. Das Existenzgebiet der kr.-fl. Phase ist bei den verzweigten Ketten oft größer als bei den normalen Ketten (vergl. Abschnitt 6).

Der Unterschied zwischen Natrium- und Kaliumsalzen im kr.-fl. Zustand erinnert an den Gegensatz, der bei den festen Salzen kristallographisch bekannt ist. Rubidiumsalze sind enantiotrop kr.-fl. wie die Kaliumsalze und stehen diesen näher als den Natriumsalzen (vergl. Tabelle II).

α -Oxybuttersaures Kalium und Natrium zersetzen sich beim Schmelzen; α -oxyisobuttersaures Kalium und Äpfelsäures Natrium und Kalium wurden vergeblich geprüft. Ricinolsaures Natrium gibt eine weiche, doppeltbrechende Masse, die beim Erkalten ohne Strukturänderung wachsartig erstarrt.

Von den Alkalisalzen der zwei- und mehrbasischen Säuren zersetzen sich beim Erhitzen und Schmelzen: Bernstein-saures Natrium, malein-saures Natrium, azelainsaures Natrium, sebacinsäures Natrium und Kalium, korksäures Natrium, aconitsäures Natrium und tricarballylsäures Natrium. Brenzweinsäures Natrium und *n*-pimelinsäures Kalium schmelzen und erstarrten, ohne kr.-fl. zu werden. Bei azelainsäuren und sebacinsäurem Natrium wurden besonders nach Zusatz überschüssiger Azelainsäure bzw. Sebacinsäure kr.-fl. Phasen beobachtet; doch ist möglich, daß diese von den durch Zersetzung entstandenen Salze der Monocarbonsäuren herkommen. Die freien Dicarbonsäuren sind nicht kr.-fl.

3. Salze aromatischer Säuren. (Bearbeitet mit M. E. Huth.)

Wenn der Salzcharakter bestimmend für den kr.-fl. Zustand sein kann, so müssen sich viele kr.-fl. Substanzen auch unter den Salzen aromatischer Säuren befinden. Dies ist wirklich der Fall. In überraschender Weise sind die verschiedenartigen aromatischen Carbonsäuren, deren Struktur den früher für die freien Säuren, für Säureester, Arylidenamine, Azo- und Azoxyverbindungen aufgestellten Regeln in keiner Weise genügen, in Form der Salze dennoch kr.-fl. Die Benzoesäure gehört zu den besten Vertretern. Sie selbst ist nicht kr.-fl.; benzoesaures Lithium, Natrium und Kalium aber sind enantiotrop kr.-fl.

Die flüssigen Krystalle dieser benzoesauren Salze sind ziemlich beweglich und bilden Stäbchen, die zu Tropfen zusammenlaufen. Auch benzoesaures Rubidium schmilzt kr.-fl.; der Übergang zur amorphen Schmelze ist aber nicht zu erreichen, weil bei der hohen Temperatur totale Zersetzung eintritt. Zur mikroskopischen Beobachtung der hochschmelzenden Salze muß man kleine Mengen der Substanz anwenden und auf Objektträger von Quarzglas rasch mit Gebläse erhitzen. Langsames Anheizen begünstigt die Zersetzung. Durch weitgehende Zersetzung, Gasentwicklung und Blasenbildung wird die Beobachtung erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht. Zum Schutz des Objektivs gegen Erhitzung dient ein den Objektträger umgebender Rahmen von Asbest oder von Eisenblech.

Tabelle II.

| Salze der | Natrium | Kalium |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Isovaleriansäure (aus Amylalkohol) | enantiotr. kr.-fl., enthält <i>akt.</i> Valerian- säure | enantiotr. kr.-fl., enthält <i>akt.</i> Valeriansäure, gibt stellenweise Farben wie Methyl-äthyl-essigsäure |
| Isopropyl-essigsäure (synthet.) | enantiotr. kr.-fl., zer- fließlich | enantiotr. kr.-fl., gibt nicht die Farben der Methyl-äthyl- essigsäure |
| <i>d</i> -Valeriansäure (<i>akt.</i> Methyl-äthyl-essig- säure) | nicht kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl., sehr zer- fließlich, gibt charakter. Farben zwischen + Nikols: beim Erhitzen blau, beim Erkalten braun und gelb |
| Methyl-äthyl-essigsäure (inakt.) | nicht kr.-fl. | enantiotr. k.-fl., gibt die- selben Farben, wie das aktive Salz |
| Trimethyl-essigsäure | nicht kr.-fl., 2 enantiotr. kr.-feste Phasen | enantiotr. kr.-fl. |
| Isocaprinsäure (Isobutyl-essigsäure) | enantiotr. kr.-fl., 2 enantiotr. kr.-feste Phasen | enantiotr. kr.-fl. |
| Methyl-propyl-essig- säure | nicht kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl., Rubidiumsalz ist enan- tiotr. kr.-fl. |
| <i>d</i> -Caprinsäure | kaum kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl., keine Farberscheinungen wie bei <i>d</i> -Valeriansäure |
| Diäthyl-essigsäure | nicht kr.-fl., sehr zerfließlich | enantiotr. kr.-fl., Rubidiumsalz ist enan- tiotr. kr.-fl., Thalliumsalz nicht kr.-fl. |
| Isoamyl-essigsäure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (großes Existenzgebiet) |
| Äthyl-propyl-essig- säure | wahrscheinlich enantiotr. kr.-fl. (un- scharfe Übergänge) | enantiotr. kr.-fl., sehr zer- fließlich |
| Dimethacrylsäure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. |
| Hexahydro-benzoesäure | monotr. kr.-fl. (Bräunung) | enantiotr. kr.-fl., R u b i d i u m s a l z i s t e n a n - tiotr. kr.-fl. |
| Di- <i>n</i> -propyl-essigsäure | nicht kr.-fl. | kr.-fl. (unscharfe Übergänge) |
| Diallyl-essigsäure | enantiotr. kr.-fl. (zer- setzlich) | enantiotr. kr.-fl. |

Die einzelnen Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt. Beziehungen zur chemischen Struktur lassen sich daraus nicht ableiten. Am leichtesten zu beobachten wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes sind hydrozimtsaures Natrium und mandelsaures Natrium; bei letzterem kommen an den flüssigen Krystallen zwischen gekreuzten Nikols Interferenzfarben zu Tage, die besonders schön bei den aktiven Salzen, doch auch bei vielen inaktiven Salzen (*m*-brombenzoesaures Natrium) zu sehen sind.

Hr. Prof. R. Fittig¹⁾ war so freundlich, mich auf Beobachtungen hinzuweisen, die er bei dem phenyl- α,β -crotonsauren Barium gelegentlich gemacht hat: das Salz bildet beim Eindampfen der wäßrigen Lösung eine schleimige, fadenziehende, stark lichtbrechende Masse. Ich fand, daß die Masse nicht deutlich doppelbrechend ist; die trocknen, festen, anisotropen Krystalle des Salzes erweichen aber beim Erhitzen und geben dann eine zähe, anisotrope Masse. Die glänzenden, durchsichtigen Harze, die man beim Abdunsten vieler Alkalisalze erhält, sind gewöhnlich wasserhaltig und nicht doppelbrechend.

4. Salze substituierter Benzoesäuren.

Einen Beweis für die relative Unabhängigkeit der »Salzwirkung« von der chemischen Struktur kann man aus dem Vergleich der *ortho*-, *meta*-, *para*-Derivate der Benzoesäure entnehmen. Während bei den nicht haloiden kr.-fl. Substanzen der überragende Einfluß der *para*-Substitution an sehr vielen Beispielen mit Sicherheit festgestellt ist²⁾, kann man bei den Salzen die kr.-fl. Substanzen nicht nur unter den *para*-Derivaten, sondern auch unter den *ortho*- und *meta*-Verbindungen finden³⁾. *meta*- und *para*-Substitutionsprodukte sind beide enantiotrop kr.-fl. Gewisse Einflüsse der chemischen Struktur mögen bei den Salzen noch vorhanden sein, denn die *ortho*-Verbindungen sind monotrop im Gegensatz zu den *meta*- und *para*-Derivaten.

Die kryst. Flüssigkeiten aus Salzen der Benzoesäure, der Toluylsäuren und der Halogenbenzoesäuren sind in der Mehrzahl dünner flüssig, als die aus den Salzen der höheren Fettsäuren von C₆ an

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 302.

²⁾ a. a. O.; ferner Dissertation von P. Nansen (1907), J. Hulme (1907), Meyer (1908), Bertleff (1908), Gahren (1908), Wolferts (1909), Reichardt (1909), R. Wilke (1909), W. Kasten (1909), M. E. Huth (1909), E. Froelich (1910), Janecke (1910).

³⁾ Nach Versuchen von H. Stoltzenberg sind *ortho*-, *meta*- und *para*-Nitrobenzoyl-cholesterin enantiotrop kr.-fl. Das Existenzgebiet steigt von 5° auf 35° und ist in der *para*-Verbindung mit 108° am höchsten.

Tabelle III.

| Salze der | Natrium | Kalium |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Benzoessäure | enantiotr. kr.-fl. (ziemlich beständig) Lithium enantiotr., kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (geringe Zersetzung) Rubidium kr.-fl. |
| Phenyl-essigsäure | nicht kr.-fl. (schmilzt leicht) | vielleicht schwach monotr. kr.-fl., 2 kr.-feste Ph. (Thallium nicht kr.-fl. Rubidium und Caesium monotr. kr.-fl.) |
| Diphenyl-essigsäure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (Pseudomorphose) |
| Dibenzyl-essigsäure | enantiotr. kr.-fl. (Pseudomorphose) | monotr. kr.-fl. |
| Diphenylen-essigsäure | zersetzt sich | schmilzt zu hoch |
| Hydrozimtsäure | enantiotr. kr.-fl. (schmilzt leicht) | sehr schwach enantiotr. kr.-fl. oder monotr. kr.-fl. |
| β, β -Diphenyl-propion- säure | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (zähflüssig) |
| Zimtsäure | vielleicht kr.-fl. (Zersetzung u. Bräunung) | — |
| Phenyl-propionsäure | zersetzt sich | zersetzt sich |
| α -Methyl-zimtsäure | enantiotr. kr.-fl. (geringe Zersetzung) | enantiotr., kr.-fl. (Kupfer-Salz nicht kr.-fl. schmilzt unzersetzt) |
| Phenyl-isocrotonsäure | enantiotr. kr.-fl. (zersetzlich) | enantiotr. kr.-fl. (zersetzlich) |
| Cinnamenyl-acrylsäure | zersetzt sich | zersetzt sich |
| α -Naphthoesäure | enantiotr. anisotr. zähe Masse | kr.-fl. |
| β -Naphthoesäure | enantiotr. kr.-fl. monotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) |
| Phenoxyl-essigsäure | Lithium-Salz vielleicht kr.-fl. | nicht kr.-fl. Thalliumsals nicht kr.-fl. |
| p -Nitro-äthylzimtsäure | enantiotr. kr.-fl., schmilzt leicht (Pseudomorphose) | kr.-fl., wahrscheinlich monotr (Zersetzung) |
| δ -Benzal-lävulinsäure | weiche, anisotr. Masse, erhärtert beim Abkühlen | — |
| Anissäure und Vanilinsäure | zersetzen sich | — |
| Piperinsäure | verkohlt | verkohlt |
| β, γ -Hydropiperinsäure | nicht kr.-fl. | zersetzt sich |
| α, β -Hydropiperinsäure | nicht kr.-fl. (Zersetzung) | zersetzt sich |
| r -Mandelsäure | enantiotr. kr.-fl. (schmilzt leicht) Interferenzfarben | schmilzt kr.-fl. und amorph. erstarrt zu weicher, anisotr. Masse, die allmählich erhärtert; |
| d -Mandelsäure | enantiotr. kr.-fl., Interfe- renzfrb., kein Pleochr. | schmilzt unter Zersetzung vielleicht kr.-fl. |
| l -Mandelsäure | enantiotr. kr.-fl., Interfe- renzfrb., kein Pleochr. | schmilzt unter Zersetzung vielleicht kr.-fl. |
| Benzilsäure | enantiotr. kr.-fl. | nicht kr.-fl. (Zersetzung) |

aufwärts. Die handlichsten aromatischen Salze mit niedrigem Schmelzpunkt sind *m*-toluylsaures Natrium und *m*-brom-benzoesaures Natrium; ersteres ist sehr beständig, letzteres zersetzt sich ein wenig in der Hitze. Die flüssigen Krystalle dieser Salze bieten Wachstumsformen und Polarisationsfarben, wie sie kaum bei den besten Präparaten unter den kr.-fl. Zimtsäureestern zu finden sind.

Tabelle IV.

| Salze der | Chlorbenzoensäuren | Brombenzoensäuren | Jodbenzoensäuren | Methylbenzoensäuren | Nitrobenzoensäuren |
|--------------|------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------|
| Ortho | | | | | |
| Natrium | nicht kr.-fl. | nicht kr.-fl. | monotr. kr.-fl. | nicht kr.-fl. | nicht kr.-fl. |
| Kalium | monotr. kr.-fl. | monotr. kr.-fl. | monotr. kr.-fl. | monotr. kr.-fl. | monotr. kr.-fl. |
| Rubidium | nicht kr.-fl. | nicht kr.-fl. | nicht kr.-fl. | — | — |
| Caesium | nicht kr.-fl. | nicht kr.-fl. | — | — | — |
| Meta | | | | | |
| Natrium | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (Interferenzfarben) | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | enantiotr. kr.-fl. pseudoisotrop. | nicht kr.-fl. zwei feste Phasen |
| Kalium | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | enantiotr. kr.-fl. (Bräunung) | nicht kr.-fl. zwei feste Phasen |
| Rubidium | — | enantiotr. kr.-fl. | — | — | — |
| Caesium | — | enantiotr. kr.-fl. oder zwei feste Phasen | — | — | — |
| Thallium | — | monotr. kr.-fl. | — | — | — |
| Lithium | — | enantiotr. kr.-fl. | — | — | — |
| Para | | | | | |
| Natrium | enantiotr. kr.-fl. | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | enantiotr. kr. harz. oder 2 feste Phasen | nicht kr.-fl. (Zersetzung) |
| Kalium | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | kr. zähflüssig (Zersetzung) | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung) | monotr. kr.-fl. |

5. Salze der Phenole.

(Bearbeitet mit M. E. Huth.)

Die »Salzwirkung« ist nicht auf die Salze der Carbonsäuren beschränkt, sondern sie erstreckt sich auch auf Phenolate. Das Phenolkalium selbst ist allerdings zu zersetzlich zur Beobachtung, aber bei *o*-Nitro-phenolkalium und bei *p*-Nitro-phenolkalium haben wir anisotrope Schmelzen beobachtet. *p*-Nitro-phenolkalium bildet eine gelbe und eine orangerote, feste, wasserfreie Modifikation. Das krystallwasserhaltige Salz sieht gelb aus und wird nach dem Entwässern in der Hitze orangerot, in der Kälte orangefarbig. Es schmilzt wasserfrei direkt amorph. Beim Erkalten der amorphen Schmelze kommt die kr.-fl. Phase in hübschen Stäbchen heraus, darauf folgt die gelbe feste Form, die sich beim Anwärmen mit scharfem Übergang in die orangerote feste Form umwandelt. Durch Überhitzung wird die amorphe Schmelze zersetzt. Die Schmelze aus dem zinnroten, entwässerten *o*-Nitro-phenolkalium ist etwas beständiger, die kr.-fl. Phase aber nicht so schön, wie bei der *para*-Verbindung. Alkoholate und Glycerate zersetzen sich beim Erhitzen und haben keinen Schmelzpunkt. Die freien Nitrophenole und Halogenphenole sind nicht kr.-fl.

Tabelle V.

| | Natrium | Kalium |
|------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| <i>o</i> -Nitro-phenol | zersetzt sich | kr.-fl. monotr. (?) |
| <i>m</i> -Nitro-phenol | verpufft | verkohlt |
| <i>p</i> -Nitro-phenol | nicht kr.-fl. feste gelbe Phasen in der Hitze rot | monotr. kr.-fl. zwei feste Phasen gelb und orangerot |
| <i>p</i> -Chlor-phenol | nicht kr.-fl. (Zersetzung) | — |

6. Schmelzpunktsbestimmungen.

(Beobachtungen von M. E. Huth.)

Der Bestimmung des Existenzgebietes von enantiotr. kr.-fl. Salzen stehen Schwierigkeiten entgegen, die in der Zerbrechlichkeit der Salze und in der Beobachtung der Übergangspunkte liegen. Je langsamer man erhitzt, um so mehr zersetzt sich das Salz. Der erste Schmelzpunkt, der Übergang kr.-fest \rightarrow kr.-fl., ist schlecht zu beobachten, weil an der trüben Masse das vorläufige Sintern schwer von dem eigentlichen Schmelzen zu unterscheiden ist. Der zweite Schmelzpunkt ist ebenfalls schwer zu erkennen, weil Zersetzungsprodukte die

klare Schmelze trübe machen. Unter dem Polarisationsmikroskop zwischen + Nikols sind die Übergänge zwar genau zu erkennen, aber hier ist die Temperaturbestimmung äußerst unsicher.

Wir benutzten bei niedriger schmelzenden Salzen ein Schmelzröhrchen mit eingeschobenem capillarem Rührer von Glas oder Platindraht, bei höher schmelzenden Salzen die Heizvorrichtung von Rinne¹⁾, die eine mikroskopische Beobachtung bei gleichzeitiger Temperaturablesung gestattet. Mit dem Rührer von Glas sind Übergänge zur amorphen Flüssigkeit, welche sehr viel dünner flüssig ist als die kristallinische Flüssigkeit, oft gut zu erkennen. Die letztere wird zuweilen durch Aufrichtung der flüssigen Krystalle zwischen Rührer und Röhrchen in eigenartiger Weise klar (z. B. stearinsaures Natrium). Die Messungen können nur annähernde Werte geben (Tabelle VI) und beziehen sich auf die wasserfreien Salze. Man darf daraus entnehmen, daß das Existenzgebiet der anisotrop-flüssigen Phase bei einigen Salzen recht groß ist und weit mehr als 100° beträgt.

Keines der Salze gibt mehr als eine kr.-fl. Phase. Hierdurch unterscheiden sich die Salze wesentlich von den kr.-fl. Zimtsäureestern.

7. Einachsigkeit der flüssigen Krystalle der Salze.

Die flüssigen Krystalle der Salze gehören demselben System an, wie die früher von mir untersuchten flüssigen Krystalle der Nichtsalze²⁾. Sie sind nach der Aufrichtung, d. h. Senkrechtstellung zur Glasfläche, einachsig und haben positiven Charakter. Unter den Salzen aktiver Säuren, *d*-Valeriansäure, *d*-Capronsäure, *d*- und *l*-Mandelsäure befindet sich kein Vertreter jener pleochroitischen und schillerfarbigen flüssigen Krystalle, deren Eigenschaften, wie ich nachgewiesen habe³⁾, abhängig ist von der optischen Aktivität. Doch zeigen einige Salze mit asymmetrischem Kohlenstoffatom in flüssig-kristallinischem Zustande Farberscheinungen, welche den anderen Salzen fehlen (vergl. oben 2. Abschnitt). Eine ausführliche Mitteilung über Achsenbilder und Charakter der Doppelbrechung der Salze erscheint in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Hrn. Prof. W. Marckwald, welcher mir aktive Valeriansäure und Capronsäure zur Verfügung stellte, möchte ich auch hier besonderen Dank aussprechen.

¹⁾ R. Fuess, Kat. 132.

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **61**, 166 [1907]. — Vorländer und Hauswaldt, Nova Acta Leop. **90**, 107 [1909].

³⁾ Diese Berichte **41**, 2036 [1908].

Tabelle VI.

| | 1. Schmelzpunkt (ungefähr) | 2. Schmelzpunkt (ungefähr) | |
|------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------|
| isobuttersaur. Natrium | 250° | 320° | mikroskopisch |
| » Kalium | 240° | 335° | in Röhren |
| n.-buttersaur. Natrium | 210—212° | 310° | » |
| » » | 220° | 250° | mikroskopisch |
| n.-buttersaur. Kalium | 315° | 355° | in Röhren |
| » » | 295° | 345° | mikroskopisch |
| n.-valeriansaur. Natrium | 210° erweicht allmählich | 335° | in Röhren |
| isovaleriansaur. Natrium | | 285° | • |
| trimethyl-essigsaur. Natrium | 243° sinter 220° (Bräunung) | 315° | » |
| allyl-essigsaur. Natrium | 255° (Bräunung) | 283° (Braunfärbung) | » |
| allyl-essigsaur. Kalium | 280° | 345° (Braunfärbung) | » |
| n.-capronsaur. Natrium | 225° | 350° | » |
| isobutyl-essigsaur. Natrium | 212° | 335° | » |
| heptylsaur. Natrium | 240° | 350° | » |
| heptylsaur. Kalium | 225° | 400° zersetzt, dunkelbraun) | mikroskopisch |
| caprylsaur. Natrium | 225° | 355° | in Röhren |
| hexahydrobenzoesaur. Kalium | 280° sintert 245° | höher als 360° | » |
| nonylsaur. Natrium | 218° | 242° | » |
| caprinsaur. » | 220° | 318° | » |
| laurinsaur. • | 220° | 310° | » |
| myristinsaur. » | 240° | 330° | » |
| palmitinsaur. Natrium | 220° | 265° | mikroskopisch |
| stearinsaur. Natrium | 225° | 270° | » |
| palmitinsaur. Natrium | 215° (Bräunung) | 316° | » |
| stearinsaur. Natrium | 220° | 305° | » |
| benzoesaur. Natrium | 410° | 430° | » |
| m-toluylsaur. Natrium | 310° | höher als 360° | » |
| m-brombenzoesaur. Natrium | 305° sintert 290° (Bräunung) | 350° | in Röhren |
| m-brombenzoesaur. Natrium | 280° | 380° | mikroskopisch |
| m-brombenzoesaur. Lithium | 270° (undeutlich) | 320° | » |

| | 1. Schmelzpunkt (ungefähr) | 2. Schmelzpunkt (ungefähr) | |
|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|
| <i>m</i> -brombenzoesaur. Kalium | 305° | 335° | mikroskopisch |
| <i>m</i> -brombenzoesaur. Rubidium | 260° | 275° | > |
| α -methyl-zimtsaur. Natrium | 280° sintert 230° | 345° (Bräunung) | in Röhrechen |
| α -methyl-zimtsaur. Kalium | 310° (erweicht vorher) | höher als 360° | > |
| hydrozimtsaur. Natrium | 270° | 324° | • |
| <i>d</i> -mandelsaur. Natrium | 267° | 285° | • |
| <i>l</i> -mandelsaur. Natrium | 266° | 290° | > |
| <i>r</i> -mandelsaur. Natrium | 272° | 282° | > |

8. Einfluß der polaren Beschaffenheit der Moleküle auf den krystallinisch-flüssigen Zustand.

Die Ableitung der Einachsigkeit der flüssigen Krystalle aus der linearen Gestalt der Moleküle¹⁾ war bisher eine unvollständige. Durch die gerade und langgestreckte Gestalt der Moleküle kann man wohl erklären, daß die Moleküle sich nach zwei Dimensionen in der Ebene senkrecht der Achse neben einander stellen und so eine anisotrope Schicht geben; indessen fehlt eine Begründung dafür, daß die Moleküle auch nach der dritten Dimension in der Richtung parallel der Hauptachse sich an einander reihen, wenn aus der Zusammenlagerung chemischer Moleküle ein einachsiger Krystall hervorgehen soll.

Als Ursache für das Wachstum in der Richtung der Achse kann man einen polaren Gegensatz innerhalb des Moleküls vermuten, der sich experimentell in verschiedener Weise verfolgen läßt: einmal physikalisch durch direkten Nachweis elektrostatischer Ladungen oder durch magnetische Beeinflussung, sodann auf chemischem Wege. Auf ersterem Gebiete hat G. Vieth²⁾ im hiesigen physikalischen Institut unter Leitung von Hrn. Prof. E. Dorn einige wichtige Beobachtungen an meinen Arylidenamino-zimtsäureestern gemacht. Ein kräftiges Magnetfeld hat Einfluß auf die Struktur der flüssigen Krystalle. Einzelne kr.-fl. Phasen wachsen schneller unter magnetischer Einwirkung, und die Hauptachsen der flüssigen Krystalle richten sich

¹⁾ Vorländer, diese Berichte 40, 1970 [1907]. Krystallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart, F. Enke, 1908.

²⁾ Diss., Halle a. S. 1910.

den magnetischen Kraftlinien parallel¹⁾. Eine elektrostatische Einwirkung konnte nicht beobachtet werden.

Auf chemischem Wege habe ich in der Weise zur Frage beizutragen versucht, daß einerseits ungleich substituierte, andererseits gleich substituierte Parasubstitutionsprodukte der Benzolreihe auf ihren kr.-fl. Zustand geprüft und verglichen wurden. Dabei ergab sich, »daß zwei gleiche Radikale am Benzolkern, z. B. in Dialphyl- und Diacylhydrochinon, Terephthalsäureester, *p*-Dinitrobenzol weniger günstig wirken, als zwei ungleiche, z. B. in Nitrobenzoesäure, Alphyl- und Acyloxybenzoesäure«²⁾. Gemeinsam mit M. E. Huth³⁾ wurden die Versuche weiter durchgeführt. Während das Kondensationsprodukt von Terephthalaldehyd und Anilin (gleiche Substituenten) weder beim Schmelzen, noch beim Erstarren kr.-fl. wird, ist das Kondensationsprodukt der Terephthalaldehydsäure mit Anilin monotrop kr.-fl. (ungleiche Substituenten). Auch die der letzteren Verbindung isomere Benzalamidobenzoensäure (ungleiche Substituenten) ist mit ihren drei kr.-festen Phasen stark kr.-fl.; zwei feste Phasen schmelzen monotrop, die dritte feste Phase, die man nur bei Unterkühlung erhält, schmilzt enantiotrop. Dagegen ist das dem Terephthalbisanilin isomere Dibenzal-*p*-phenylendiamin mit gleichen Substituenten wieder nicht kr.-fl. Ferner sind Terephthalaldehyd, Terephthalaldehydtetraacetat, *p*-Phenylendiacylsäure sämtlich nicht kr.-fl. *p*-Aldehyd-*z*imtsäure, *p*-Cyanzimtsäure, *p*-Cyanbenzoesäure und Terephthalaldehydsäure sind dagegen kr.-fl. in Mischungen. Daß der Terephthalaldehyd nicht etwa unfähig ist, kr.-fl. Derivate zu liefern, kann man durch Kondensation des Aldehyds mit *p*-Toluidin, *p*-Chloranilin oder irgend einem anderen *p*-substituierten Anilin beweisen; dabei entstehen kr.-fl. Derivate von sehr großem Existenzgebiet (50—130°).

Die intramolekulare Energiedifferenz, die bei solchen nicht salzartigen Verbindungen nur zur geringen Geltung kommt, ist nach meiner Meinung bei der oben erörterten »Salzwirkung« derjenige Faktor, welcher mit seinem Einfluß den linearen Faktor überragt. Im Gegensatz zu den Estern, Ketonen und Carbonsäuren, welche bekanntlich elektrolytisch nur schwach dissoziierbar sind, haben die Salze der Carbonsäuren in wäßriger Lösung ein sehr großes elektrolytisches Leitvermögen. Dieses kommt zwar bei dem kr.-fl. Zustand der Salze an sich nicht in Frage⁴⁾; es beweist aber, daß die Salze im Vergleich

¹⁾ Vergl. auch O. Lehmann, »Flüssige Krystalle« 1904, S. 75.

²⁾ Vorländer, »Krystallinisch-flüssige Substanzen« 1908, S. 47.

³⁾ Diss., Halle a. S. 1909.

⁴⁾ Messungen der Leitfähigkeit kr.-fl. geschmolzener Salze sind in Aussicht genommen.

zu den organischen Säuren eine ungeheuer große Fähigkeit haben, sich polar zu äußern. Mit der polaren-Beschaffenheit der Salzmoleküle kann man demnach die Erklärung dafür geben, daß Buttersäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Stearinsäureäthylester, Stearon, Paraffin, Myricylalkohol usw. vergeblich auf kr.-fl. Eigenschaften geprüft wurden, und daß doch sämtliche Natrium- und Kaliumsalze von der *n*-Buttersäure bis zur Stearinsäure kr.-fl. sind. Neben der linearen Struktur der Moleküle sind bei der Bildung der krystallinischen Flüssigkeiten die intramolekularen Energiedifferenzen tätig. Ihnen verdanken die flüssigen Krystalle jene wunderbare Fähigkeit, sich aufzurichten, gerade zu strecken und in der Richtung der Hauptachse zu wachsen. Bei den festen Krystallen hat man seit langem die polare Beschaffenheit der Krystall-Elementarteilchen zur Erklärung der Pyro- und Piezoelektrizität in Rücksicht gezogen¹⁾, bei den flüssigen Krystallen kommt hinzu, daß man die Wirkung zurückführen kann auf die polare Beschaffenheit des chemischen Moleküls.

493. Paul Jannasch: Über die Wirkung der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe auf Mineralien und deren Benutzung zu ihrer quantitativen Analyse.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1910.)

Eine Abhandlung von P. Cambouives im Bull. soc. chim. [4] 7, 616 [1910] veranlaßt mich, darauf aufmerksam zu machen, daß im Anschluß an die von mir zusammen mit meinen Schülern ausgeführten Trennungen²⁾ der Phosphorsäure, Vanadinsäure, Wolframsäure, Borsäure und Titansäure von den Metalloxyden usw. auch bereits eine größere Anzahl vollständiger Mineralanalysen auf dieser Basis ausgeführt worden ist. Ich nenne hier nur die vollständigen quantitativen Analysen des Apatits, Triphylins, Vivianits, Pyromorphits, Wolframits, Scheelits, Molybdänglanzes, Vanadinites, Endlichts, Carnotits, Patronits und die Aufschließung des Chromeisensteins. Die diesen Gegenstand betreffenden Dissertationen meiner Schüler Leiste und Harwood erschienen bereits im Druck (bei Zöller und Rössler-Heidelberg).

¹⁾ Nach W. Voigt entstehen beim Zerbrechen eines stabförmigen Turmalinkrystalles Bruchstücke, die elektrisch polar geladen sind. Wied. Ann. 60, 368 [1897].

²⁾ P. Jannasch und W. Jilke, diese Berichte 40, 3605 [1907]; ferner Journ. f. prakt. Chem. [2] 80, 113 [1909] und P. Jannasch und Henry F. Harwood, Journ. f. prakt. Chem. [2] 80, 137 [1909].