

Zeitschrift für angewandte Chemie

35. Jahrgang S. 249—252

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. VII.

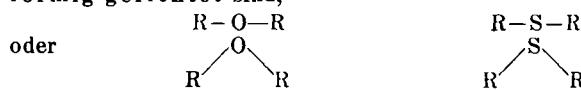
26. Mai 1922, Nr. 42

Ableitung der molekularen Gestalt aus dem kristallinisch flüssigen Zustand.

Von D. VORLÄNDER, Halle.

(Eingeg. 21.4. 1922)

Die Grundlage für die Ermittlung der räumlichen Gestalt der Moleküle bildeten die Erscheinungen der Isomerie. Die Tetraedergestalt des Kohlenstoffes und die Verteilung der Valenzen des Stickstoffs im Raum sind aus der Existenz von isomeren Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen abgeleitet worden. Das Verfahren versagt jedoch bei Verbindungen des zweiwertigen Sauerstoffs und Schwefels. So läßt sich z. B. die Frage, ob in Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen die beiden Valenzen geradlinig oder winkel förmig gerichtet sind,



nicht beantworten. Man kann zwar aus der Existenz ringförmiger Sauerstoff- und Schwefelverbindungen schließen, daß die Verhältnisse hier ähnlich wie bei Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen liegen, indessen ist zu berücksichtigen, daß in diesen Fällen die Valenzrichtungen unter dem Zwange der Ringbildung eine winkel förmige Ablenkung erlitten haben mögen.

Hier können nun die Beziehungen zwischen dem kristallinisch flüssigen Zustand und der molekularen Gestalt eingreifen.

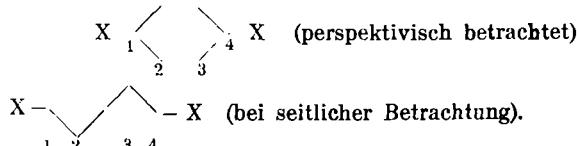
Meine Untersuchungen über den kristallinisch flüssigen Zustand haben im allgemeinen ergeben, daß dieser Zustand sowohl von der räumlichen Gestalt des Moleküls, als auch von energetischen Einflüssen abhängt. Die räumlichen Wirkungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß das Molekül möglichst langgestreckt und geradlinig gestaltet sein muß, um kr. fl.¹⁾ zu werden. Der molekulare Gestalt entspricht die anisotrope Form der flüssigen Kristalle; sie sind optisch einachsig, stehen den tetragonalen und hexagonalen Formen der festen Kristalle am nächsten und lassen sich annähernd zurückführen auf normale Zylinder, Kegel, Rotationsparaboloid oder Rotationsellipsoid, also auf Grundformen mit einer Hauptachse und sehr vielen oder unendlich vielen Nebenachsen. Die energetischen Einflüsse zeigen sich in verschiedener Weise, z. B. beim Vergleich von Salzen, Säuren und Estern, Aminen und Amiden, Stoffen mit Ringen, einfacher und mehrfacher Bindung u. a. Um diese energetischen Einflüsse möglichst auszuschalten, kann man indifferente, symmetrisch gebaute Substanzen oder solche, welche an den Enden des Moleküls gleichartige Radikale tragen, zum Vergleich heranziehen.

Um die räumlichen Wirkungen hervortreten zu lassen, habe ich Arylidamine, Kondensationsprodukte aromatischer Aldehyde mit aromatischen Diaminen bevorzugt.

Ich fand, daß die günstigste räumliche Wirkung durch die verschiedenartigen Parasubstituenten am Benzol erregt wird; kr. fl. Eigenschaften können in vielen Fällen als Beweis der Parasubstitution dienen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Umstande, daß die Elemente nur in Parastellung mit den anliegenden Benzolkohlenstoffen eine gerade Linie bilden:



Über die Gestalt des Benzols läßt sich weiter nichts aussagen. So kann z. B. der Benzolkern sich um die Paraachse drehen, oder die einzelnen Benzolkohlenstoffe können winkel förmig abgelenkt sein:

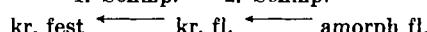


Ungemein wichtig war es, daß die als enantiotrope und monotrop²⁾ Formen bekannten Unterschiede sich mit der molekularen Gestalt in Beziehung bringen ließen. Es gelang mir so, den verschiedenen Grad oder die verschiedene Stärke des kr. fl. Zustandes zu unterscheiden. Ich finde den höchsten Grad in den enantiotrop kr. fl. Formen; den mittleren Grad haben die monotrop kr. fl. Formen, und am niedrigsten stehen diejenigen Substanzen, welche nicht kr. fl. sind und nur unter besonderen Umständen der Mischung kr. fl. werden. Innerhalb dieser Stärkegrade können weiter-

hin enantiotrope Formen mit größerem oder kleinerem Existenzgebiet unterschieden werden.

Enantiotropie:

1. Schmp. 2. Schmp.



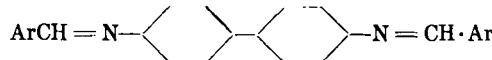
Das durch Bestimmung der Schmelzpunkte 1 und 2 zu messende Existenzgebiet ist gleich der Differenz zwischen 1 und 2; es gibt die Möglichkeit, ungefähr quantitativ anzugeben, wie groß die Fähigkeit ist, zur kr. fl. anisotropen Ordnung der durcheinander wirbelnden Moleküle und zugleich auch, wie weit die molekulare Gestalt von der geradlinigen Form abweicht. Bei den monotonen kr. fl. Formen spricht die Unterkühlung mit: da gibt es Stoffe, die nur bei gründlicher Unterkühlung an kleinen Tropfen kr. fl. werden, und andere Stoffe, die einer Unterkühlung kaum bedürfen. Zahlenmäßig läßt sich das bisher nicht fassen.

Monotropie:



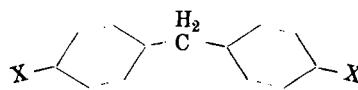
Die monotonen Formen bilden einen niederen kr. fl. Grad, weil diejenigen konstitutiven Änderungen im Molekül, welche den kr. fl. Zustand völlig zum Verschwinden bringen, ihn auch von der Enantiotropie zur Monotropie herabdrücken.

Wenn jetzt zwei Benzolkerne aneinandergekettet werden in Benzidinderivaten, so findet eine gewaltige Steigerung³⁾ im kr. fl. Zustand statt:



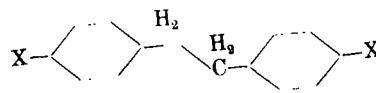
Auch hier müssen also die beiden substituierenden Stickstoffatome mit den Parakohlenstoffen des Biphenyls auf einer geraden Linie liegen; die Paravalenzen des Benzols sind linear gerichtet. Alle Formen sind hier enantiotrop kr. fl. und geben zum Teil Existenzgebiete von mehr als 100°. (Vgl. 1. Vertikalspalte der Tabelle I auf Seite 250).

Schaltet man 1 C-Atom zwischen die beiden Benzolkerne, so wird das Molekül zwar verlängert, aber infolge des Valenzwinkels von etwa 109° (109° 28') im Kohlenstofftetraeder winkel förmig:



Man sieht an der 2. Vertikalspalte der Tabelle I, daß die kr. fl. Formen sämtlich verschwunden sind in den Diphenylmethanabkömmlingen; ziemlich gleichgültig ist dabei, ob man an Stelle des CH₂, CO oder CS einführt in Benzophenonabkömmlingen.

Eine nochmalige Verlängerung der Kette zu Diphenyläthanabkömmlingen (3. Vertikalspalte der Tabelle) bringt sofort die kr. fl. Formen sämtlich wieder hervor, doch im Vergleich zu den Diphenylabkömmlingen etwas geschwächt, was besonders an der monotonen Benzalverbindung und an der Zinnamylidenverbindung mit kleinem Existenzgebiet auffällt. Das Molekül ist hier wieder axial gestreckt und die beiden Benzolkerne haben die Möglichkeit zur linearen Anordnung, aber infolge der aliphatischen Einschaltung kann das Molekül auch andere Lagen einnehmen und ist etwas wackeliger und winkeliger geworden als das Biphenyl:



Eine weitere Verlängerung der mittelständigen aliphatischen Kette zu 1,3 Diphenylpropanderivaten bringt den kr. fl. Zustand abermals zum Verschwinden, und bei 1,4 Diphenylbutan erscheinen die kr. fl. Formen wieder. Man erkennt, daß die Kohlenstoff-Kette in der Mehrzahl der Moleküle zickzackförmig gestaltet ist und nicht spiralförmig. (Tabelle II).

Die Doppelbindung in den Stilbenabkömmlingen macht in Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen das Molekül geradliniger, oder sie beschränkt die Möglichkeit der molekularen Drehung und verstärkt den kr. fl. Zustand (Tabelle III).

¹⁾ Kristallinisch-flüssig, abgekürzt = kr. fl.
²⁾ enantiotrop abgekürzt = en. monoton abgekürzt = mo.
³⁾ Noch größere Steigerung erfolgt bei Verkettung von drei und vier Benzolkernen in Parastellung, doch ist der Sprung von der ersten zur zweiten Verkettung am größten.

Tabelle I.

Aldehyd	$-C_6-C_6-$	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6 \quad C_6 \end{array}$	$\begin{array}{cc} CH_2 & C_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6 & CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6 \quad C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6 \quad C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6 \quad C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} S \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6 \quad C_6 \end{array}$
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Benz-	en.	nicht kr. fl.	mo.	nicht kr. fl.	en.	nicht kr. fl.	nicht kr. fl.
	1. 234°	128°	a. kl. Tropfen 171°	182°	1. 198°	181°	178°
p-Methylbenz-	en.	nicht kr. fl.	en.	mo.	en.	nicht kr. fl.	nicht kr. fl.
	1. 231°	148°	1. 195°	a. kl. Tropfen 293°	1. 178°	206°	198°
Zimt-	en. (zers.)	nicht kr. fl.	en.	nicht kr. fl.	en.	nicht kr. fl.	nicht kr. fl.
	1. 260°	159°	1. 226°	224°	1. 219°	210°	183°
Anis-	en.	nicht kr. fl.	en.	mo.	en.	nicht kr. fl.	nicht kr. fl.
	1. 254°	161°	1. 177°	239°	1. 218°	235°	207°
p-Äthoxybenz-	en.	nicht kr. fl.	en.	en.	en.	nicht kr. fl.	nicht kr. fl.
	1. 227°	150°	1. 167°	1. 223°	1. 203°	217°	196°
p-Nitrobenz-	en. (zers.)	nicht kr. fl.	en. (zers.)	mo.	en.	mo.	nicht kr. fl.
	1. 197°	218°	1. 219°	214°	1. 249°	193°	186°
	2. > 280°		2. > 280°		2. > 300°		

Tabelle II.

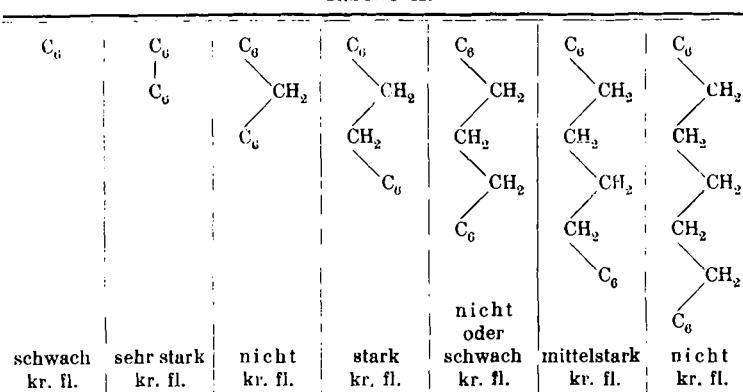


Tabelle IV.

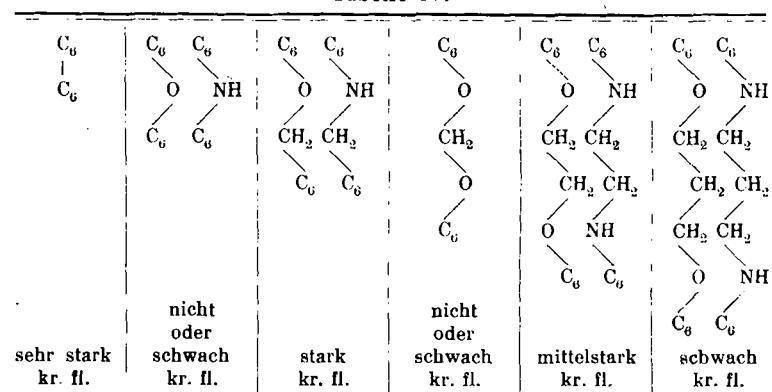


Tabelle III.

$$RCH = N \cdot C_6H_4 \cdots \cdots C_6H_4 - N = CHR$$

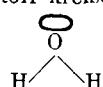
$\text{RCH} =$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Existenzgebiet	$-\text{CH}=\text{CH}-$ Existenzgebiet	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ Existenzgebiet
Benzal	mo.	en. 74°	en. 54°
Anisal	en. 145°	en. 125°	en. 142°
p-Äthoxybenzal . .	en. 148°	en. 116°	en. 135°
p-Methylbenzal . .	en. 98°	en. 100°	en. 105°
m-Nitrobenzal . .	nicht kr. fl.	en. 62°	en. 15°
p-Nitrobenzal . . .	en. $> 70^\circ$	en. $> 70^\circ$	en. $> 30^\circ$

Charakteristisch ist der Einfluß der m-Nitrogruppen an den Enden der Kette, welcher um so stärker hervortritt, je schwächer der Mittelteil des Moleküls kr. fl. wirkt. Die dreifache Bindung in Tolan-abkömmlingen äußert sich etwas schwächer als die doppelte Bindung und steht zwischen der einfachen und doppelten Bindung.

Aus der Tabelle I (4. Vertikalspalte) ist ferner zu ersehen, daß beim Stickstoff die gleichen Einflüsse sich bemerkbar machen wie beim Kohlestoff; in Diphenylaminabkömmlingen verschwindet der kr. fl. Zustand oder er wird geschwächt, und in den Derivaten des Paradiaminobenzols tritt der kr. fl. Zustand wieder so stark wie beim Stilben hervor. Wenn man von den energetischen Einflüssen abssehen dürfte, so könnte man folgern, daß der Winkel, den die Valenzen am Stickstoff bilden, etwas stumpfer ist als beim Kohlenstoff (Vergleich von Vertikalspalte 2 und 4); man erkennt dies an dem Auftreten der monotropen Formen und an der enantiotropen Äthoxybenzal-Verbindung, allerdings mit nur kleinem Existenzgebiet (2°), in der Diphenylaminireihe.

Schließlich bringe ich die Ergebnisse an den Sauerstoff- und Schwefelabkömmlingen. Hier zeigt sich, daß die Anordnung der Valenzen an den Wasser- und Schwefelwasserstoffabkömmlingen ähnlich winkel förmig ist wie beim Methan und Ammoniak (Vertikalreihe 6 u. 7, Tab. I). Bis auf eine monotrope Form beim Diphenyläther fehlen die kr. fl. Formen. Sauerstoff und Stickstoff können den Kohlenstoff räumlich vertreten, wie der analoge Verlauf der kr. fl. Eigenschaften in Tab. IV beim Vergleich mit Tab. II beweist.

Zweiwertiger Sauerstoff und Schwefel haben nicht lineare, sondern winkelförmig gerichtete Valenzen ähnlich wie Stickstoff und Kohlenstoff⁴⁾. Für das Wasser ist eine winkelförmige Gestalt die wahrscheinlichste. Sucht man nach Gründen für diese winkelförmige Gestalt, so könnte man folgendes sagen: Die Bahnen der beiden Wasserstoffatome an Sauerstoff werden gestört und abgelenkt durch die Valenzen, die neben den Wasserstoffatomen am Sauerstoff kreisen oder schwingen



und einen gewissen Raum für ihre Bewegungen beanspruchen; diese Valenzen machen sich bei chemischen Reaktionen bemerkbar, wenn der Sauerstoff mehr als zweiwertig auftritt. Schätzungsweise kann man ableiten, daß der Winkel am Sauerstoff und Schwefel annähernd ebenso groß oder spitzer ist als an Kohlenstoff (109°). Doch ändern sich diese Verhältnisse anscheinend etwas, je nach der Belastung der Elemente mit anhaftenden Radikalen.

Neue Forschungen über die Ernährung der Pflanzen mit Phosphorsäure.

Von Geh. Reg.-Rat Dr. A. STUTZER.
(Eingeag. 6/4. 1922.)

Für die Ernährung des deutschen Volkes ist es von ungemeiner Wichtigkeit, die Ernteerträge zu steigern, und bei den hierzu nötigen Maßnahmen spielt die Ernährung der Pflanzen, also die Düngung, eine sehr wichtige Rolle. Von Pflanzennährstoffen kommen vorzugsweise in Betracht: stickstoffhaltige Verbindungen, Kali, Phosphorsäure und Kalk. Stickstoff, Kali und Kalk könnten der deutschen Landwirtschaft in genügender Menge zur Verfügung gestellt werden, falls die Düngerindustrie nicht fortwährend Mangel an Eisenbahntransportwagen und an Brennstoff hätte, dagegen fehlt es in Deutschland fast vollständig an Rohphosphaten, um Düngstoffe zu fabrizieren, die Phosphorsäure enthalten, nachdem wir Lothringen mit der reichen Produktion von Thomasschlacke verloren haben.

⁴⁾ Vgl. Friedr. H. Weber, Diss., Halle 1914.