

276. Matti Herman Palomaa und Irma Mikkilä: Studien über ätherartige Verbindungen, XXVII. Mitteil.*): Trübe Phase bei Verbindungen mit Reaktionsminimum.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 6. November 1942.)

Gelegentlich einer Arbeit, welche die Bestimmung der Schmelzpunkte und der Viscositäten der Methyl- und Äthylester der Oxalsäurereihe zum Gegenstand hatte, trat bei den Estern der Malonsäure eine bisher nicht beobachtete Erscheinung auf, nämlich eine Trübung der Flüssigkeit vor der Erstarrung¹⁾. Die Malonsäure und ihre Ester nehmen weiter unter ihren Homologen noch eine andere ausgeprägte Ausnahmestellung ein, indem sie bei Veresterung bzw. Verseifung in saurer Lösung ein tiefes Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen²⁾. Es entsteht somit die Frage, inwieweit die trübe Phase und die Reaktionsminima in direkter Beziehung zueinander stehen, vorausgesetzt, daß die Trübung nicht durch Verunreinigungen verursacht war³⁾.

Die Beobachtung war überraschend, ja sogar wenig wahrscheinlich. Das Schmelzen und Erstarrenlassen von Malonsäureestern ist mehrfach ausgeführt worden, ohne daß anscheinend etwas Ungewöhnliches dabei beobachtet wurde. So gibt v. Schneider⁴⁾ an, daß der Malonsäuredimethylester erst unter -80° glasartig erstarrt. Nach Timmermans⁵⁾ erstarrt der Ester ebenfalls glasartig. Dagegen haben Kendall und Booge⁶⁾ sowie Verkade, Coops und Hartman⁷⁾ den Schmelzpunkt (-62°) bestimmen können. Ceder¹⁾ fand -59.6° .

Die Erscheinung einer trüben Phase wird auf die Anwesenheit flüssiger Krystalle zurückgeführt. Nach Vorländers Baugesetz muß das Molekül eines Stoffs möglichst larggestreckt und geradlinig sein, wenn die krystallinisch-flüssige Natur sich verwirklichen soll⁸⁾. Angesichts dieses Gesetzes schien es merkwürdig, daß die kurzkettigen Malonsäureester größere Neigung zur Bildung der trüben Phase besäßen als die largkettigen Homologen.

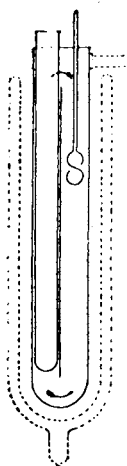
Andererseits ist es eigentümlich, daß man krystallin-flüssige Stoffe, deren Schmelz- und Klärpunkte unter 0° liegen, nicht angetroffen hat. In dem ziemlich ausführlichen Verzeichnis flüssiger Krystalle von Foote⁹⁾ sucht man vergebens nach solchen. Weygand und Gabler¹⁰⁾ gaben vor einiger Zeit an, daß die *p-n*-Butyl-benzoesäure zurzeit der einfachste krystallinisch-flüssige Stoff ist. Eine Erklärung liegt wohl darin, daß viele Flüssigkeiten bei tieferen Temperaturen mehr oder minder dickflüssig werden, zur Unter-

*) XXVI. Mitteil.: B. 75, 336 [1942].

¹⁾ R. Ceder, Viscositäts- und Schmelzpunkts-Bestimmungen in der Oxalsäurereihe, Ann. Univ. fenn. Abonsis [A] 2, Nr. 4 [1926] (C. 1927 I, 2398); B. 71, 491, Fußnote [1938].²⁾ Ann. Acad. Sci. fenn. [A] 10, Nr. 16 [1917]; s. a. Patela, Watson, C. 1934 I, 814.³⁾ Es handelte sich um alte Präparate (s. ihre früheren Arbeit²⁾).⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. 22, 225, 233 [1897].⁵⁾ C. 1921 III, 1266.⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 38, 1725 [1916].⁷⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 585 [1926] (C. 1927 I, 34).⁸⁾ Weygand, Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle, Leipzig 1941, S. 17.⁹⁾ Intern. Critical Tables I, 314, New York 1926.¹⁰⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] 46, 270 [1940].

kühlung neigen und bei Bildung der trüben Phase Verzögerungserscheinungen zeigen können¹¹⁾. Auch die Beobachtungs-Schwierigkeiten nehmen mit der Tiefe der Temperatur zu.

Die erste Aufgabe war daher die Schaffung eines zweckmäßigen und handlichen Apparats (Abbild.). Der wesentlichste Teil desselben besteht aus einem Röhrengesäß von etwa 3 cm Weite, das durch eine lose Zwischenwand in zwei Abteilungen in der Weise geteilt ist, daß zwischen der unteren Kante der Zwischenwand und dem Gefäßboden genügend Raum zur Zirkulierung der Badflüssigkeit vorhanden ist. Diese Flüssigkeit reicht etwa 1 cm über die obere Kante der Zwischenwand. In der einen Abteilung befindet sich ein Rührer mit Motorantrieb, in der anderen ein schmäleres Röhrengesäß, das die Substanz und ein Thermometer enthält. Durch den Rührer wird die Badflüssigkeit um die Zwischenwand bewegt. Die Zwischenwand wird durch kleine Einbohrungen des äußeren Gefäßes festgehalten.



Abbild.

Je nach der Beschaffenheit des äußeren Abkühlungs- bzw. Erwärmungsbads und der Eintauchtiefe des Röhrensystems kann man verschiedene Temperaturen erreichen und genügend lange Zeit ziemlich konstant beibehalten. Um Unglücksfälle bei der Anwendung von flüssiger Luft zu verhüten, haben wir eine dünne Schutzhülse aus Kupfer benutzt. Feuchtigkeit wird durch eine entsprechende Vorrichtung ausgeschlossen und alles in einem Weinholdschen (Dewarschen) Gefäß eingebaut.

Die Bestimmungen wurden nach der sogen. Tigelmethode ausgeführt¹²⁾. Hierbei taucht die Thermometerkugel gänzlich in die zu untersuchende Substanz ein. Zur Aufhebung der Verzögerung bei der Kristallbildung erwies sich nach mehreren Versuchen ein kleines Stück Fließpapier als besonders geeignet. Nach Kristallisation bzw. Trüben der Substanz wurde der Apparat in ein anderes gleich großes, leeres Weinhold-Gefäß gesetzt, worin ein langsames Erwärmen eintrat. Der besseren Durchsicht wegen gießt man in das leere Gefäß bei tiefen Temperaturen etwas Alkohol. Man notiert den Gang der Temperatur, z. B. nach je 10 Sekunden.

Von den nach dem beschriebenen Verfahren ermittelten Umwandlungspunkten der Ester einiger Säuren der Oxalsäurereihe verdienen die der Malonsäureester besonderes Interesse, weil für diese sowohl der Schmelzpunkt der festen Phase als auch der Klärpunkt der trüben Phase bestimmt werden konnte. Alle Ester waren durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck mit Hilfe des früher angegebenen Dephlegmators¹³⁾ sorgfältig gereinigt worden.

Tafel 1.

Schmelz- und Klärpunkte der Dialkyl-ester der Malonsäure.

Dialkyl-ester	Schmelzpunkt	Klärpunkt	Größe des Existenzgebiets der trüben Phase
Dimethyl-ester	—61.9°	—42.4°	19.5°
Diäthyl-ester	—48.9°	—40.3°	8.6°
Di-n-propyl-ester	—77.1°	—62.9°	14.2°
Di-n-butyl-ester	—95° ± 5°	—45.8°	etwa 50°
Di-n-amyl-ester	—54.9°	—34.0°	20.9°
Di-n-octyl-ester	— 6.3°	—	—
Diisopropyl-ester	—50.7°	—	—

¹¹⁾ Vergl. Weygand u. Gabler, Ztschr. physik. Chem. [B] **44**, 69 [1939]; Weygand, Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle, Leipzig 1941, S. 20.

¹²⁾ Landolt, Ztschr. physik. Chem. **4**, 371 [1889]; Lynn, C. **1927** II, 2465.

¹³⁾ B. **65**, 1594 [1932].

Das Fehlen der trüben Phase (krystallinisch-flüssige Form) bei dem Diisopropylester stimmt mit der Auffassung überein, daß die Verzweigung der Kette die Bildung krystallinisch-flüssiger Formen erschwert¹⁴⁾. Das Ausbleiben der trüben Phase bei dem langkettigen Di-*n*-octylester ist auch keine vereinzelte Beobachtung¹⁵⁾, obwohl die langgestreckte Form des Moleküls das Auftreten der Erscheinung begünstigt¹⁶⁾. Vorländer schreibt: „Wird die molekulare Seitenkette in diesen Verbindungen zu lang . . . , so verschwinden schließlich jegliche kr.-fl. Äußerungen infolge allzu großer Dissymmetrie der Moleküle“. Allerdings kann man in vorliegendem Falle von keiner Dissymmetrie sprechen.

Die Differenz zwischen dem Schmelz- und Klärpunkt, die das Existenzgebiet der trüben Phase umfaßt, erreicht das Maximum bei der Dibutyl- und das Minimum bei der Diäthyl-Verbindung (s. Tafel 1). Von Dibutyl zu Diamyl fällt die Größe schroff ab, bei Dioctyl ist sie Null. Der Schmelzpunkt ist für den Di-*n*-propyl- und insbesondere für den Di-*n*-butylester niedrig; der Wert für den letztgenannten konnte sogar wegen des schnellen Ansteigens der Temperatur und ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aus der Zeit-Temperatur-Kurve nur mit einer Genauigkeit von $\pm 5^\circ$ zu etwa 95° festgestellt werden. Von den Dipropylestern schmilzt die Isoverbindung viel höher als die normale¹⁶⁾. Die Umwandlungstemperaturen bei der Phasenänderung trüb \rightarrow klar im Verhältnis zu der Phasenänderung fest \rightarrow trüb sind sich erheblich näher gerückt.

Die Schmelzpunkte der Ester der homologen Säuren Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure sind in der Tafel 2 zusammengestellt. Sie wurden alle in gleicher Weise ermittelt.

Tafel 2.

Schmelzpunkte der Di-*n*-alkylester homologer Dicarbonsäuren $[\text{CH}_2]_n(\text{CO}_2\text{R})_2$
($n = 0, 1, 2, 4$).

	R \rightarrow	CH_3	C_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
Oxalsäure	$n = 0$	+53.3°	—38.5°	—44.3°	—30.5°	—13.5°
Malonsäure	$n = 1$	—61.9°	—48.9°	—77.1°	—95° \pm 5°	—54.9°
Bernsteinsäure	$n = 2$	+18.3°	—20.6°	— 5.9°	—29.0°	—12.5°
Adipinsäure	$n = 4$	+10.3°	—20.5°	—15.7°	—31.5°	—

Bei obigen Estern, mit Ausnahme der Malonsäureester, wurde keine trübe Phase beobachtet. Das Vorkommen der trüben Phase und des Reaktionsminimums bei den Malonsäureestern ($n = 1$) wird somit in ziemlicher Ausdehnung bestätigt. Etwas ähnliches findet man bei der *n*-Buttersäure. Diese Säure und ihre Ester besitzen unter den homologen

¹⁴⁾ Vorländer, Ztschr. Kristallogr. Mineral. **79**, 69 [1931]; Ztschr. physik. Chem. **57**, 357 [1906]; B. **62**, 2836 [1929], u. a.

¹⁵⁾ Dieser Ester konnte wegen des hohen Siedepunkts mit Hilfe des Diphlegmators nicht destilliert werden. Nach fraktionierter Krystallisation wurde der Schmelzpunkt jedoch unverändert gefunden. Die Molekularrefraktion (s. Versuchsteil) zeigt, daß dieser Ester trotzdem ziemlich unrein war.

¹⁶⁾ In Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel, daß von zwei isomeren Verbindungen diejenige, deren Kohlenstoffkette stärker verzweigt ist, den höheren Schmelzpunkt hat, s. Smiles u. Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften, Dresden und Leipzig 1941, S. 191.

¹⁷⁾ B. **74**, 1868 [1941].

Verbindungen ein allerdings weniger ausgeprägtes Reaktionsminimum¹⁷⁾. Andererseits hat Vorländer¹⁸⁾ gefunden, daß die wasserfreien Alkalisalze von der Buttersäure an aufwärts beim Erhitzen anisotrope Schmelzen geben, wogegen wasserfreies essigsaures und propionsaures Natrium, Kalium und Thallium unter keinen Umständen krystallinisch-flüssige Schmelzen gaben. Vergleichshalber sei bemerkt, daß die Malonsäureester durchgehend viel tiefer schmelzen, als die übrigen Ester in der Tafel 2 und daß dementsprechend der *n*-Buttersäureäthylester bei -78° noch flüssig ist⁴⁾ und erst bei -93.3° , der entsprechende Ester der Propionsäure aber viel höher, bei -72.6° , schmilzt¹⁹⁾.

Die Malonsäureester neigen stark zu Unterkühlung ($10-20^{\circ}$). Bei langsamer Abkühlung und Eintauchen von Fließpapierstreifen entsteht eine feste Krystallmasse. Die trübe Phase bildet eine zähe Flüssigkeit; beim Dimethylester z. B. ist sie schließlich so dickflüssig, daß das Thermometer darin kaum bewegt werden kann. Aber auch der Diisopropylester, der keine Trübung aufweist, ist bei tieferen Temperaturen sehr dickflüssig. Bei den Malonsäureestern hätte man es demnach mit den zähflüssigen Bz-Formen (smektischen)¹⁰⁾ zu tun. Um Irrtümer auszuschalten, wurden einige weitere Versuche angestellt.

Eine Zugabe von etwas Wasser ruft in den klarbleibenden Estern der übrigen Säuren bei tieferen Temperaturen kein Trübwerden hervor.

Um die Anisotropie der trüben Flüssigkeiten zwischen gekreuzten Nikols zu prüfen, haben wir uns folgender kleiner Vorrichtung bedient:

An die Mitte eines ziemlich schmalen Glasrohrs wird ein dünnwandiges Kügelchen angeblasen. Durch Erhitzen auf einer Seite und Saugen kann man leicht ein doppelwandiges Schälchen mit zwei Zuleitungsrohren schaffen. Dasselbe wird in eine Korkbohrung zwischen zwei Deckgläsern gelegt. Nimmt man etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit, lißt einen Strom trockner Luft durch die Korkbohrung und genügend gekühlte Flüssigkeit (z. B. Pentan) durch die Zuleitungsrohre, so kann man das Trübwerden der Flüssigkeit im Schälchen bewirken und beobachten. Als Zeichen der Anisotropie trat eine Aufhellung des Gesichtsfeldes ein; wir glaubten sogar getrennte Partikeln wahrnehmen zu können. Ohne Substanz im Schälchen verblieb das Gesichtsfeld dunkel. Es scheint jedoch angebracht, die Versuche nochmals unter besseren Bedingungen zu wiederholen. Die Versuche wurden hauptsächlich mit dem Diamylester der Malonsäure ausgeführt.

Krüger²⁰⁾ hat gefunden, daß die Viscosität vieler Verbindungen beim Klärpunkt sehr erheblich steigt, so daß die trübe Flüssigkeit viel zäher ist als die klare. Vorländer²¹⁾ hat auch den umgekehrten Fall beobachtet, insbesondere bei aliphatischen Verbindungen. Um das Verhalten der Malonsäureester in dieser Hinsicht zu erforschen, haben wir die Ausflußzeit des Dimethyl- und des Diamylesters mit Viscosimetern, deren Ausflußzeit für Wasser bei 20° 4.13 Sek. und bei 0° 6.58 Sek. (Viscosimeter I) sowie bei 20° 18.65 Sek. und bei 0° 32.47 Sek. (Viscosimeter II) betrug, gemessen.

Um die Handhabung der Viscosimeter zu erleichtern, wurde ihr Bau etwas verändert:

¹⁷⁾ Ztschr. Kristallogr. Mineral. **79**, 68, 69 [1931]. Sonderheft „Flüssige Kristalle (krystalline Flüssigkeiten, mesomorphe Stoffe)“.

¹⁸⁾ Guttman, Journ. Amer. chem. Soc. **29**, 347 [1907], nach Beilsteins Handbuch, 4. Aufl., Bd. II, S. 270.

²⁰⁾ Physik. Ztschr. **14** II, 651 [1913].

²¹⁾ Vorländer u. Selke, Ztschr. physik. Chem. **129**, 437 [1927]; Vorländer, Ztschr. angew. Chem. **43**, 14 [1930]; Sammlung Ahrens, **12**, 330 [1908].

Der Schenkel auf der Capillarrohrseite eines Ostwaldschen Viscosimeters ist gebogen und an den anderen Schenkel als Seitenrohr angeschlossen. Dieser Schenkel ist mit einer Schliffstelle und daran anschließendem hohlen Pfropf mit hohlem langen Stiel versehen. Der Stiel ist mit dem Hals des Schenkels mittels eines Gummischlauchs luftdicht aber schiebbar verbunden. Wird die Schliffstelle mit dem Pfropf geschlossen, so wird durch Druck auf den Stiel die Flüssigkeit aufwärts getrieben, beim Öffnen des Pfropfs strömt sie wieder herab.

Tafel 3.

Ausflußzeit in Sek., (relative Zähigkeit) des Dimethylmalonsäureesters (Viscosimeter II) und des Di-*n*-amylester der Malonsäure (Viscosimeter I).

Dimethylester		Di- <i>n</i> -amylester			
Klare Phase		Klare Phase		Trübe Phase	
Temperatur °	Zeit (Sek.)	Temperatur °	Zeit (Sek.)	Temperatur °	Zeit (Sek.)
+20.0	34.3	+20.0	17.9	(-33.5)	(178.6)
0.0	56.4	+15.0	20.7	-37.0	231.0
-9.5	80.9	0.0	33.3	-40.0	301.0
-16.1	99.7	-18.5	73.9	-43.0	367.5
-18.2	109.8	-20.0	78.8	-43.5	386.7
-21.2	125.8	-22.0	84.2	-44.5	434.8
-22.5	137.2	-23.0	93.8	-45.0	446.9
-24.2	145.9	-24.5	104.0	-47.0	553.5
-28.0	173.6	-27.5	122.5	-48.5	655.3
-28.8	178.1	-31.0	154.6	-50.5	713.3
-34.9	225.9			-51.0	768.6
-40.0	365.1			-60.0	1896.8
-42.5	441.2				
-48.0	722.6				
-57.0	1716.5				

Wegen der zunehmenden Zähflüssigkeit konnten die Bestimmungen nicht weiter geführt werden. Beim Dimethylester trat außerdem eine Verzögerung im Trübwerden ein. Die Zeit-Temperatur-Kurven haben, wie eine zeichnerische Darstellung am besten zeigt, in beiden Fällen einen ganz regelmäßigen Gang.

Vergleichshalber wurden die Ausflußzeiten der *n*-Amylester der Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure mit demselben Viscosimeter (Viscosimeter II) bestimmt.

Tafel 4.

Di- <i>n</i> -amylester der Oxalsäure		Malonsäure		Bernsteinsäure	
Temperatur °	Zeit (Sek.)	Temperatur °	Zeit (Sek.)	Temperatur °	Zeit (Sek.)
+20.0	82.0	+20.0	86.5	+20.0	113.8
0.0	148.5	+10.0	115.7	+4.0	206.1
-10.0	240.1	0.0	158.9	0.0	227.8
-15.0	303.2	-0.5	172.0	-6.0	312.5
		-10.0	254.3	-10.0	387.8
		-20.0	401.8	-13.5	461.1
		-31.5	767.9	-18.5	615.5
		-40.0	>1800	-31.0	1465.2

Während die relativen Zähigkeiten des Oxalsäure- und des Malonsäureesters ziemlich gleich sind, ist die des Bernsteinsäureesters viel größer. Die letzten Werte des Oxalsäureesters (Schmp. -13.5°) und des Bernsteinsäureesters (Schmp. -12.5°) wurden für unterkühlte Flüssigkeiten bestimmt.

Damit ist bewiesen, daß die größere oder geringere Zähigkeit und Unterkühlbarkeit für das Auftreten der trüben Phase nicht ausschlaggebend sind.

In zwei früheren Mitteilungen²²⁾ führte die umgekehrte Proportionalität zwischen der Atomrefraktion und dem Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit zur Annahme von innermolekularer Sättigung unter Teilnahme von Elektronen. Diese Sättigung, etwa durch innermolekulare Ringbildung höherer Ordnung²³⁾, findet ihren Ausdruck in verminderter Kohäsionskraft und deren Folgeerscheinungen (niedere Schmelzpunkte, große Löslichkeit, Mangel an Krystallwasser usw.²⁴⁾. Auf diesem Wege kommt man zum Schluß, daß das Auftreten der trüben Phase eine Folgeerscheinung verminderter Kohäsionskraft zufolge innermolekularer oder — diese Möglichkeit besteht ebenfalls — außermolekularer (zwischenmolekularer) Sättigung ist.

Für und gegen diese Auffassung ließe sich aus der besonders ausführlichen Literatur²⁵⁾ mancherlei anführen²⁶⁾. Darauf soll in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden. Die nächstliegende Aufgabe ist, weitere Fälle der Parallelität zwischen der trüben Phase und dem Reaktionsminimum ausfindig zu machen.

Beschreibung der Versuche²⁷⁾.

Die Schmelz- und Klärpunkte sind nach der bekannten Formel $T = t + a n(t - t')$ berechnet worden²⁸⁾, worin T die korrigierte, t die beobachtete und der Rest die Fadenkorrektur bedeuten. Als Ausdehnungskoeffizient a für Toluol wurde versuchslich der Wert 0.001099 für $+20^\circ$ statt der richtigeren Werte 0.0009—0.0010 für Toluol im Glas bei tieferen Temperaturen²⁹⁾ benutzt. Dies hat jedoch wenig zu bedeuten, denn die Korrekturangaben der physikalisch-technischen Reichsanstalt waren auf halbe Grade abgerundet, und die Fadenkorrekturen sind im übrigen auch mit erheblichen Fehlern behaftet. Wir prüften unsererseits das Thermometer bei drei Fixpunkten, nämlich beim Schmelzpunkt des Kohlenstofftetrachlorids (Schmp. -22.95°), des Quecksilbers

²²⁾ B. **74**, 1866 [1941], **75**, 336 [1942].

²³⁾ Ann. Acad. Sci. fenn. [A] **4**, Nr. 2, S. 31 [1913]; B. **69**, 1349 [1936], u. a.

²⁴⁾ Vergl. Eugen Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Berlin 1940, S. 13.

²⁵⁾ Einige neuere Arbeiten: C. W. Oseen, Die anisotropen Flüssigkeiten; Tatsachen und Theorien, Berlin 1929. Flüssige Kristalle (kristalline Flüssigkeiten, mesomorphe Stoffe), Ztschr. Kristallogr. Mineral. **79**, Sonderheft 1/4 [1931]; C. Weygand, Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle, Leipzig 1941.

²⁶⁾ Vorländer (Ztschr. Kristallogr. Mineral. **79**, 70 [1931]) schreibt z. B.: „Die größere und geringere Möglichkeit zur Unterkühlung einer amorphen oder kristallinen Flüssigkeit ist demnach abhängig von der stärker oder schwächer wirkenden Dissymmetrie in der molekularen Gestalt“ (S. 70); und „kr.-fl. können die aliphatischen Kohlenwasserstoffe trotz ihrer molekularen Länge nicht werden, denn die Assoziative fehlen“ (S. 71). Es wird somit ebenfalls eine Sättigung, hier zwischenmolekular durch Dipole, vorausgesetzt.

²⁷⁾ Der Versuchsteil wurde vor 6—7 Jahren von meiner Mitarbeiterin, Frä. Strd. I. Mikkilä, mit großer Ausdauer und Geschicklichkeit ausgeführt, wofür ich ihr an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. M. H. P.

²⁸⁾ A. Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. II, S. 184, 202.

²⁹⁾ Intern. Critical Tables I, 56, New York 1926.

(Schmp. -38.65°) und des Chloroforms (Schmp. -63.3°)³⁰⁾. Die von uns bestimmten Schmelzpunkte sind im allgemeinen höher, als die in der Literatur angegebenen, was größere Reinheit der Stoffe bedeuten dürfte.

Die benutzten Präparate waren teils reine, käufliche; größtenteils wurden sie von uns durch azeotrope Destillation^{31) 32) 33) 34)}, nachherige Behandlung nach üblichen Methoden und schließlich durch sorgfältige fraktionierte Destillation bei Drucken unter 10 mm mit Hilfe des früher beschriebenen Dephlegmators³⁵⁾ gewonnen. Wir überzeugten uns in mehreren Fällen, daß nach Umkrystallisieren der Schmelzpunkt unverändert blieb.

Oxalsäuredimethylester: Kahlbaumsches Präparat. Sublimierte unter 20 mm schon bei Zimmertemperatur und wurde deshalb durch Krystallisieren gereinigt. Schmp. $+53.3^{\circ}$ (Skrabal³⁶⁾: 53.5° , Karvonen³⁷⁾: 53.2° .

Oxalsäurediäthylester: Käufliches Präparat (E. Merck), durch fraktionierte Vakuumdestillation (Dephlegmator) gereinigt. Schmp. -38.6° , -38.4° , i. M. -38.5° . Frühere Angaben erheblich niedriger: Timmermans³⁸⁾: -40.6° , Jaeger³⁹⁾: -40.5° , Skinner³²⁾: -40.2° , Ceder¹⁾: -41.7° . d_4^{20} 1.0799, n_D^{20} 1.40989, M_D 33.51 (ber. 33.22). Die Werte von Contzen-Crowet³³⁾ kommen den unsrigen am nächsten.

Oxalsäure-di-n-propylester: Durch azeotrope Destillation mit Kohlenstoff-tetrachlorid (zur Analyse) als Lösungsmittel bereitet und durch fraktionierte Destillation bei niedrigem Druck (Dephlegmator) gereinigt. Schmp. -44.2° , -44.1° , -44.6° , i. M. -44.3° . Von den Literaturangaben kommt der Wert von Skinner³²⁾, -46.3° , am nächsten; die übrigen sind noch viel niedriger. d_4^{20} 1.0188, n_D^{20} 1.41621, M_D 42.90 (42.45). Die Refraktionsindizes anderer Forscher (Skinner³²⁾, Contzen-Crowet³³⁾) sind praktisch gleich, die Dichte teils größer, teils kleiner, die von Contzen-Crowet wiederum am nächsten.

Oxalsäure-di-n-butylester: Bisher Darstellung Benzol (zur Analyse) als Lösungsmittel. Schmp. -30.3° , -30.7° , -30.4° , i. M. -30.5° . Die Werte von Timmermans, $-29.6 \pm 0.5^{\circ}$, Skinner, -30° , von Contzen-Crowet, -29.5° , sind praktisch gleich. d_4^{20} 0.9881, n_D^{20} 1.42315, M_D 52.11 (51.69). Die Werte von Skinner sind nahezu identisch.

Oxalsäure-di-n-amylester: Bereitet wie der obige Ester. Der benutzte Amylalkohol war nach Bouveault und Blanc dargestellt. Schmp. -13.6° , -13.6° , -13.5° , -13.5° , i. M. -13.6° . Nach Skinner: Schmp. -12.8° . d_4^{20} 0.9672, n_D^{20} 1.42912, M_D 61.36 (60.92). Die Werte von Skinner sind etwas höher.

Malonsäuredimethylester: Kahlbaumsches Präparat, sorgfältig durch fraktionierte Destillation im Vak. (Dephlegmator) gereinigt. Schmp. -61.8° , -62.0° , i. M. -61.9° . Die Bestimmungen waren wegen schneller Erwärmung erschwert. Die Schmelze war wie bei den anderen Malonsäureestern⁴⁰⁾ klar. Der Ester erstarrt glasig (Timmermans⁶⁾) unter -80° (v. Schneider⁴¹⁾). Schmp. nach Ceder¹⁾ -59.6° , nach Kendall und Booge⁶⁾ sowie nach Verkade, Coops und Hartman⁷⁾ -62° .

³⁰⁾ Nach Timmermans, C. 1911 II, 1015. Die Reinigung geschah nach Moles u. Cômez, Ztschr. physik. Chem. 80, 526 [1912]; Hantzsch u. Hofmann, B. 44, 1777 [1911] bzw. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 3. Aufl., S. 164.

³¹⁾ Org. Syntheses 2, 23 [1922]; 5, 59 [1925].

³²⁾ C. 1933 II, 217.

³³⁾ C. 1926 II, 1127.

³⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1934 I, 338.

³⁵⁾ B. 65, 1594 [1932].

³⁶⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Erg.-Bd. II, 232.

³⁷⁾ C. 1919 III, 811.

³⁸⁾ C. 1911 II, 1016; 1928 I, 26; 1931 I, 237; 1934 II, 1278.

³⁹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 101, 80 [1917].

⁴⁰⁾ Betreffend die Verzögerung des kr.-fl. Werdens s. Weygand, Fußn. 8, S. 19, und die Monotropie s. Vorländer, Sammlung Ahrens 12, 348 [1908].

⁴¹⁾ Ztschr. physik. Chem. 22, 233 [1897].

Klärpunkt der trüben Phase -43.1° , -41.6° , -42.5° , i. M. -42.4° . d_4^{20} 1.1528, n_D^{20} 1.41348, M_D 28.59 (28.60). Die Werte für Dichte und Refraktion stimmen vorzüglich mit denjenigen von Vogel³⁴⁾ überein.

Malonsäurediäthylester: Reinigung des Präparats (E. Merck) wie oben. Schmp. -48.7° , -49.1° , i. M. -48.9° , nach v. Schneider⁴¹⁾ -49.8° , nach Timmermans³⁸⁾ -49.9° , später 51.5° , nach Jaeger³⁹⁾ -50° . Klärpunkt -40.3° . d_4^{20} 1.0551, n_D^{20} 1.41386. M_D 37.90 (37.83). Nach Vogel: d_4^{20} 1.0550, n_D^{20} 1.41386. Eine ähnliche Dichte fand z. B. Brühl.

Malonsäure-di-*n*-propylester: Bereitet durch azeotrope Destillation mit Benzol als Lösungsmittel. Schmp. -77.0° , -77.1° , i. M. -77.1° . Erstarrt nach Timmermans glasig. Klärpunkt -62.9° . d_4^{20} 1.0097, n_D^{20} 1.42061, M_D 47.21 (47.07). Die Werte von Contzen-Crowet kommen diesen Werten nahezu gleich.

Malonsäure-di-*n*-butylester: Lösungsmittel bei der Darstellung: Benzol. Wegen der zu schnellen Erwärmung konnte der Schmelzpunkt nur roh bei $-95^{\circ} \pm 5^{\circ}$ festgestellt werden. Klärpunkt -45.8° . Erstarrt nach Timmermans glasig. d_4^{20} 0.9824, n_D^{20} 1.42626, M_D 56.40 (56.31). Die Werte von Contzen-Crowet stimmen mit diesen Werten gut überein.

Malonsäure-di-*n*-amylester: Darstellung wie oben. Schmp. -54.9° (zuvor nicht bestimmt). Klärpunkt -34.9° , -33.1° , i. M. -34.0° . d_4^{20} 0.9632, n_D^{20} 1.43139, M_D 65.67 (65.54). Die physikalischen Konstanten sind auch von Serwy⁴²⁾ bestimmt worden.

Malonsäure-di-*n*-octylester: Aus *n*-Amylalkohol (Kahlbaum) und Malonsäure durch azeotrope Destillation mit Benzol dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Dürfte vorher nicht dargestellt worden sein. Sdp._{0.1} $170.5-171^{\circ}$. Schmp. -6.3° . Keine trübe Phase beobachtet. d_4^{20} 0.9278, n_D^{20} 1.44129, M_D 92.92 (93.35). Nach der Mol.-Refr. noch ziemlich unrein.

Malonsäurediisopropylester: Durch azeotrope Destillation mit Benzol gewonnen und im Vak. mit Dephlegmator destilliert. Dürfte früher nicht dargestellt worden sein. Sdp._{2.8} 73.5° . Schmp. -50.7° . d_4^{20} 0.9912, n_D^{20} 1.41228, M_D 47.25 (47.07). Krystallisierte beim Eintauchen von Filterpapierstreifen. Keine trübe Phase beobachtet.

Bernsteinsäuredimethylester: Sdp._{3.5} $77.4-77.8^{\circ}$. Schmp. $+18.3^{\circ}$. Am nächsten liegt der Schmelzpunkt, 18.2° , von Jaeger³⁹⁾. Keine trübe Phase wurde wahrgenommen. d_4^{20} 1.1197, n_D^{20} 1.41939, M_D 32.97 (33.22). Diese Werte stimmen mit denjenigen von Karvonen und Vogel gut überein.

Bernsteinsäurediäthylester: Schmp. -20.3° , -20.9° , -20.6° , i. M. -20.6° . Naheliegende Werte: Contzen-Crowet: -20.5° , v. Schneider: 20.8° . d_4^{20} 1.0408, n_D^{20} 1.41965, M_D 42.30 (42.45). Vorzügliche Übereinstimmung dieser Werte mit denjenigen von Vogel und Karvonen.

Bernsteinsäure-di-*n*-propylester: Bereitung durch azeotrope Destillation mit Benzol. Schmp. -5.9° . Mehrere Bestimmungsreihen ergaben denselben Wert. Die Temperatur der unterkühlten Flüssigkeit stieg auf -6.2° , der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden. Frühere Angaben: Timmermans: -11.0° , Contzen-Crowet: -10.4° . d_4^{20} 1.0020 (nach C.-C. 1.0011), n_D^{20} 1.42496 (nach C.-C. 1.4252), M_D 51.58 (51.69).

Bernsteinsäure-di-*n*-butylester: Lösungsmittel bei der Darstellung: Kohlenstofftetrachlorid. Schmp. -29.1° , -29.2° , -28.8° , i. M. -29.0° (Timmermans -29.25°); d_4^{20} 0.9767 (Contzen-Crowet 0.9760); n_D^{20} 1.42982 (C.-C. 1.4298); M_D 60.85 (60.92).

Bernsteinsäure-di-*n*-amylester: Bereitung wie oben. Schmp. -12.5° . (Unterkuhlung bis -40°), viel niedriger als der frühere Wert -9° von Timmermans und Contzen-Crowet. d_4^{20} 0.9616 (C.-C. 0.9613), n_D^{20} 1.43439 (C.-C. 1.4355), M_D 69.98 (70.16).

Adipinsäuredimethylester: Schmp. $+10.3^{\circ}$, nach Verkade, Coops und Hartman $+10.3^{\circ}$, nach anderen Forschern niedrigere Werte. Keine Anzeichen von

⁴²⁾ C. 1934 I, 3840 (Bull. Soc. chim. Belg. 42, 483 [1933], nicht zugänglich).

trüber Phase. d_4^{20} 1.0618, n_D^{20} 1.42833, M_D 42.21 (42.45). Dieselbe oder naheliegende Werte von Vogel und Karvonen.

Adipinsäurediäthylester: Azeotrope Destillation, Benzol als Lösungsmittel. Schmp. -20.5° , -20.5° , in der Literatur (van Rysselberge⁴³), Timmermans, Ceder) etwas niedrigere Werte. d_4^{20} 1.0071, n_D^{20} 1.42743, M_D 51.58 (51.69). Nahezu gleiche Werte hat van Rysselberge erhalten.

Adipinsäure-di-n-propylester: Darstellung wie oben. Schmp. -15.7° (mehrere Bestimmungen). Nach Contzen-Crowet -20° , nach Timmermans -20.25° . d_4^{20} 0.9796, n_D^{20} 1.43109, M_D 60.83 (60.92). Die Zahlen von Contzen-Crowet weichen nur wenig ab.

Adipinsäure-di-n-butylester: Bei der azeotropen Destillation wurde Kohlenstofftetrachlorid angewendet. Schmp. -30.6° , -32.4° , i. M. -31.5° . B im Krystallisieren der unterkühlten Flüssigkeit zersplittet das Glasrohr jedesmal. Nach Contzen-Crowet -37.5° , nach Timmermans gleicher Wert. d_4^{20} 0.9615, n_D^{20} 1.43526, M_D 70.10 (70.16), nach Contzen-Crowet 0.9652, 1.4369.

227. I. N. Stranski:

Über die Reißfestigkeit abgelöster Steinsalzkrystalle.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Techn. Hochschule u. d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. November 1942.)

1) Die technische Reißfestigkeit gehört zu den sogenannten strukturempfindlichen Eigenschaften der Krystalle (Smekal). Sie ist nicht direkt gittertheoretisch ableitbar, sondern hauptsächlich vom Vorhandensein von Krystallrissen (Kerbstellen) abhängig (Griffith). Der Krystall reißt, wenn der angesetzte Zug zur Ausbreitung der bereits vorhandenen Risse ausreicht. So erscheint es verständlich, daß die technische Reißfestigkeit z. B. beim Steinsalz größenordnungsmäßig 1000-mal geringer als die gittertheoretische ausfällt (20—200 gegenüber 20000 kg.cm⁻²)¹⁾.

Die Reißfestigkeit der Ionenkrystalle, insbesondere des Steinsalzes, wurde in weiteren Kreisen aktuell, als 1924 entdeckt wurde, daß sie bei weit genug abgelösten Krystallen sehr stark zunehmen kann (Joffe-Effekt). Reißfestigkeiten von 1000 kg.cm⁻² und darüber konnte man auf diese Weise leicht messen, wobei das Reißen nicht unbedingt während der Ablösung vorgenommen werden muß. Abgelöste und dann getrocknete Krystalle verhalten sich u. U. in gleicher Weise. Über die Deutung dieser Erscheinungen (woran sich hauptsächlich Joffe, Polanyi, Smekal, Schmid, Masing, Orowan u. a. m. beteiligten) herrscht bis heute keine vollkommene Klarheit. Es ist auch nicht sicher, welche Ablösungswirkung als primär zu betrachten wäre: die Zunahme der Reißfestigkeit selbst oder aber die Zunahme der Fließgeschwindigkeit. Im letzteren Falle erscheint die Reißfestigkeitszunahme als eine Folge des einsetzenden Gleitvorganges. Man kam aber ziemlich allgemein zu der Annahme, daß in beiden Fällen die eigentliche Ursache der Reißfestigkeitszunahme bei der Ablösung in einer Behebung bzw. Verkleinerung von Rissen und Fehlstellen zu suchen ist. Die Fehlstellen und Risse (insbesondere die der Oberfläche, die als die gefährlichsten zu betrachten sind) verschwinden bereits beim Lösungsvorgang. Risse können auch ver-

⁴³⁾ C. 1926 II, 1846; Timmermans, C. 1928 I, 27.

¹⁾ Vergl. hierüber E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität, Verlag J. Springer, Berlin 1935, S. 271 usw.; ferner die Beiträge von A. Smekal u. E. Orowan in den Heften über Ideal- und Realkristall der Ztschr. Kristallogr. 89 [1934] u. 93 [1936].