

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

76. Jahrg. Nr. 6. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 41—61. — 9. Juni

DANIEL VORLÄNDER

11. 6. 1867—8. 6. 1941

Daniel Vorländer wurde am 11. Juni 1867 als Sohn des Färbereibesitzers und früheren Philologen Hermann Vorländer in Eupen bei Aachen geboren. Die Familie lebte seit 1871 in Dresden, wo er das Gymnasium bis zum Abitur besuchte. Das Chemiestudium begann er 1886 in Kiel, setzte es 1887 in München fort und leistete vom Oktober dieses Jahres an in Berlin sein Militärjahr ab. Hier beendete er das Studium und promovierte im Dezember 1890 mit einer auf Anregung von Tiemann durchgeführten Arbeit „Über die Amidine der Oxalsäure“, allerdings nicht in Berlin, sondern in Halle bei Volhard. Dort wurde er auch Assistent und habilitierte sich 1896 mit einer Arbeit über „Die Synthese hydrierter Abkömmlinge des Resorcins“. 1897 übernahm er die organische Abteilung, 1900 wurde er Titularprofessor und 1902 planmäßiger Extraordinarius. Seit dieser Zeit überließ ihm Volhard die organische Hauptvorlesung und 1908 folgte er diesem in seiner Stellung als ordentlicher Professor und Direktor des Chemischen Instituts.

1894 hatte er mit Margarete Schmidt, der Tochter eines Dresdner Juristen die Ehe geschlossen, aus der 6 Kinder hervorgegangen sind.

Im ersten Weltkrieg war er seit dem August 1914 als Hauptmann und Munitionskolonnenführer zunächst im Westen und dann im Osten tätig. 1916 stand er als Batterieführer an der Westfront, dann wurde er Gasoffizier, um im August 1917 in seine alte Stellung nach Halle zurückzukehren. An den Unruhen in den Jahren 1919 und 1920 nahm er aktiv als Mitglied der Bürgerwehr, unter anderem als Kommandant der Moritzburg, teil. Am 1. April 1935 wurde er emeritiert.

Bei Ausbruch des gegenwärtigen Krieges übernahm der Zweiundsiebzigjährige die Leitung eines im Familienbesitz befindlichen Wehrmachtbetriebes, einer Feilenfabrik in Radeberg, deren Betriebsführer sein zur Wehrmacht eingerückter ältester Sohn gewesen war. Aus dieser selbstgewählten und in schonungsloser Pflichterfüllung durchgeführten Aufgabe riß ihn zu Beginn des Jahres 1941 die Krankheit heraus, unter der er noch schwer zu leiden hatte, bis ihn am 8. Juni 1941 in Halle der Tod erlöste.

In den Anfängen seiner wissenschaftlichen Entwicklung erscheint er zunächst als eines der vielen Glieder jener großen Bauhütte, der organischen



Vorländer

Chemie, deren Dom sich der klassischen Vollendung und seinem einstweiligen Abschluß näherte. Was aus dieser Periode und aus diesem Themenkreis her stammt, gehört der Geschichte an und bietet heute keine Problematik mehr. Unter seinen nach unserer Zählung 214 Publikationen gehören dazu die ersten 68. Um den Umfang seines Interessenkreises zu kennzeichnen, mögen zunächst Themen aus der anorganischen Chemie angegeben werden, die ihn beschäftigt haben. So die Frage der Gewinnung von Ammoniak aus elementarem Stickstoff (178, 183), die Berlinerblau-Reaktion (103) und die Zeitreaktionen von Alkalien mit Kohlendioxyd (102, 104, 115). Er arbeitet über wasserfreie Überchlorsäure (35, 136), über weißen Phosphor (145) und krystallisierten Stickstoff (154, 155), über Isomorphie der Sulfate und Perchlorate (158).

Längere Zeit hat ihn die Frage beschäftigt, wie der als Zwischenprodukt bei der Kohlendioxyd-Assimilation vermutete Formaldehyd sicher nachzuweisen wäre (173, 174, 176); dabei konnte er auf eines seiner frühesten Arbeitsgebiete zurückgreifen, das ihm im Dimethyldihydroresorcin, oder wie er es gern nannte, im „Methon“ ein besonderes empfindliches Reagens in die Hand gegeben hatte. Auch sonst hat er sich verschiedentlich mit analytischen Themen beschäftigt, wir erwähnen das von ihm als Aminometrie (202) bezeichnete Verfahren. Zu nennen sind unter anderem noch interessante Ergebnisse rein synthetischer Natur, wie die Darstellung des Tetraphenylallens (76, 128), das er an Stelle von Tetraphenylaceton aus Diphenyllessigsäure erhielt und dessen merkwürdige Umlagerung zum Triphenylinden er studiert und aufgeklärt hat.

Was ihn aus der Zahl der anderen Systematiker oder Naturstoffchemiker heraushebt, erscheint unter drei verschiedenen Gesichtspunkten. Es sind erstens diejenigen Arbeiten, welche die farbigen Anlagerungsverbindungen der ungesättigten Ketone mit Säuren zum Gegenstand haben, zweitens seine Vorstellungen von den innermolekularen Gegensätzen im aromatischen Kern und schließlich das, was ihn zur einmaligen Erscheinung macht, was ihn in die Reihe der eigentlichen Pioniere stellt, seine Untersuchungen — um dieses Hauptthema seines Forschertums mit seinen eigenen Worten einzuführen — zur Chemischen Kristallographie der Flüssigkeiten.

Seine Arbeiten über farbige Addukte ungesättigter Verbindungen (61, 62, 64, 69, 71—74, 133, 134) gehören zum Problemkreis der Molekülverbindungen. Sie entstanden aus Studien über Anlagerungsreaktionen des Malonesters (25, 60, 78, 80, 81—83) und bieten experimentell nichts außergewöhnliches, so reizvoll und geistreich sie sind. Wesentlich und für künftig bedeutungsvoll muß daran die Grundhaltung erscheinen, in welcher er, immer anschaulich vorstellend, den Ort, den wirklichen Sitz der angreifenden Kräfte auszumachen sucht: Sein Interesse ist ein eigentlich stereochemisches, die Frage nach der Natur der Bindungsarten ist diesem gegenüber zwar keineswegs unbedeutend, aber doch sekundär; wenn man die betreffenden Arbeiten aufmerksam liest, erkennt man deutlich, wie sie eine Durchgangsstufe zu Ideen bilden, welche ihn später besonders beschäftigen.

Seine Idee von den innermolekularen Gegensätzen soll in ihren Grundzügen in die Erinnerung gerufen werden. Die klassische organische Chemie nannte, in meist unbewußter Fortführung der ursprünglichen elektrochemischen Theorie von Berzelius gewisse Atome oder Atomgruppen negativ (53, 54, 56), andere positiv. Vorländer nun, hier durchaus mit bahn-

brechend, geht in dieser Lage auf das Einzelatom, damit auf die einzelne Bindung zurück und vermutet, daß am Sauerstoff gebundene Atome als positiv, am Wasserstoff gebundene dagegen oder auch solche, die wie die Halogene Träger negativer Ladungen sein können, als negativ (116, 117, 146) anzusehen seien.

So ist nicht die Nitrogruppe als ganzes negativ, der Stickstoff darin ist vielmehr vom Sauerstoff her positiv induziert und umgekehrt der gleiche Stickstoff in der Aminogruppe vom Wasserstoff her negativ. Die Induktion setzt sich in den Benzolkern hinein fort, dessen C-Atome abwechselnd positiv und negativ erscheinen, womit nun, worin das Entscheidende liegt, der Dualismus von *ortho/para*-Stellung einerseits, *meta*-Stellung andererseits erstmalig auf ein allgemeines und bewährtes Prinzip zurückgeführt ist. Um die Bedeutung dieser Idee richtig zu würdigen, muß man sich in Erinnerung rufen, daß Kolbe bei seiner oft mißverstandenen Kritik an der Strukturtheorie von Kekulé gerade für solche Erscheinungen die eigentliche Deutung vermißt hatte. Es will dagegen weniger bedeutungsvoll erscheinen, daß Vorländers Gedanke in seiner einfachsten Gestalt noch nicht alle Einzelheiten der Substitutionsvorgänge erfaßt. Sie ist richtungweisend und fruchtbar gewesen, wir nennen als Nachweis dafür eine Arbeit von K. L. Wolf und J. Herold¹⁾. Der Grundgedanke ist durchaus modern: Vorländer geht, ohne diesen Ausdruck schon zu verwenden, auf die Dipolmomente der einzelnen Bindungen zurück, so gehört er durchaus in die Reihe der Berzelius-Erneuerer, und indem er seine Theorie ausdrücklich eine „stereo-elektrische“ nennt, zeigt er gleichzeitig seine morphologische Grundhaltung.

Mit den krystallinen Flüssigkeiten ist Vorländer zuerst im Jahre 1903 in Berührung gekommen. Man findet in einer Arbeit von F. Meyer und K. Dahlem²⁾ in Fortsetzung einer Untersuchung von D. Vorländer und F. Meyer (57) die Darstellung des *p*-Azoxy-benzoesäure-äthylesters beschrieben und die Beobachtung angegeben, die Substanz zeige einen doppelten Schmelzpunkt: „sie gehört zu den von O. Lehmann und R. Schenck untersuchten merkwürdigen Körpern, welche beim Schmelzen eine anisotrope krystallinische Flüssigkeit bilden“.

Es dauert indessen noch 3 Jahre, bis Vorländer in einer Arbeit „über krystallinisch-flüssige Substanzen“ (75) sich mit dem Problem zuerst grundsätzlich befaßt. Man muß sich ins Gedächtnis rufen, daß seit der Entdeckung durch F. Reinitzer³⁾ nunmehr schon fast ein Menschenalter verstrichen war, ohne daß ein Chemiker die neue Erscheinung der Aufmerksamkeit für wert gehalten hätte: Physiker und Physikochemiker waren die einzigen, welche sich des Gebietes annahmen. Der Entdecker selbst hat sich nur kurze Zeit damit beschäftigt. O. Lehmann, dem alle diejenigen, welche nun wie z. B. Gattermann, Franzen und van Romburgh neue krystallin-flüssige Substanzen entdeckten, diese zur Untersuchung und Bearbeitung überließen, war lange Zeit der einzige, dem überhaupt an einer Untersuchung der Phänomene gelegen schien. Unter den Physikochemikern waren solche, die wie R. Schenck physikalische Eigenschaften objektiv messend verfolgten

¹⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **13**, 201 [1931].

²⁾ A. **326**, 331 [1903].

³⁾ Monatsh. Chem. **9**, 421 [1888].

und andere, die sich wie W. Nernst und G. Tammann lediglich polemisch verhielten.

Die nach Angabe von Vorländer damals bekannten 35 krystallin-flüssigen Substanzen waren über das Gesamtgebiet der organischen Chemie so gut wie regellos verstreut. Irgendein Zusammenhang zwischen Molekülbau und krystallin-flüssiger Natur war einstweilen nicht zu erkennen oder zum mindesten nicht erkannt worden. Es ist deshalb von der größten Bedeutung, daß Vorländer in dieser Lage sofort das eigentliche chemische Problem auffaßt und ergreift. Denn ihn interessiert am Azoxybenzoesäureester keineswegs allein, daß er überhaupt krystallin-flüssig auftritt, sondern ihm fallen sofort Parallelen zwischen den Azo- und Azoxy-anisolen einerseits und den Azo- und Azoxy-benzoesäureestern andererseits auf:

„Bei beiden, den Phenoläthern und den Benzoesäureestern ist die Azoxygruppe diejenige, welche die krystallinisch-flüssige Natur hervorruft, denn durch Reduktion zu den Azokörpern verschwindet die Erscheinung. Sodann ist bei beiden die Parastellung der Substituenten von Einfluß, denn Ortho-azoxyanisol bildet im Gegensatz zur Paraverbindung keine krystallinische Flüssigkeit und ebenso fehlt letztere bei den von Felix Meyer und K. Dahlem dargestellten *ortho*- und *meta*-Azoxybenzoesäureestern. Von K. Dahlem wurden außer den Äthylestern auch die Methylester der Azoxybenzoesäuren geprüft, doch ohne Erfolg. Die Parallele mit den Azoxyphenoläthern ist also hier nicht mehr vorhanden; sowohl Methyl- als Äthyläther und auch der von Gattermann und Rising untersuchte gemischte Methyläthyläther des *p*-Azoxy-phenols, welchem wir noch den neuen Propyläther (1. Schmp. 116^o; 2. Schmp. 122^o) hinzuzählen können, bildet eine krystallinische Flüssigkeit.“

Mit diesen wenigen Sätzen stellt sich Vorländer das Thema für eine mehr als 30-jährige Forschungsarbeit auf einem Gebiet, das er bis zuletzt fast allein bearbeitet hat. Aus den 35 als krystallin-flüssig erkannten Substanzen sind bis heute mehr als 1000 geworden. Wie bei einer umfassenden Durchforschung der zum Teil nur in — während der Nachkriegszeit nicht einmal gedruckten — Dissertationen erhaltenen Ergebnisse des Vorländerschen Instituts durch W. Kast/Halle festgestellt wurde, beträgt die Zahl der als krystallin-flüssig vorkommend beschriebenen und vermessenen Substanzen zur Zeit 1050, die Zahl der überhaupt beobachteten ist erheblich höher. Eine systematische Zusammenstellung darüber wird in einem Tabellenwerk veröffentlicht und enthält im Literaturverzeichnis die benutzten, im Chemischen Institut der Universität Halle vorhandenen Dissertationen. Es ist also dafür gesorgt, daß dieses einzigartige Material nicht unfruchtbar bleibt.

Die weit überwiegende Mehrzahl aller krystallin-flüssigen Substanzen hat Vorländer mit seinen Mitarbeitern selbst aufgefunden. Die Art wie er dabei vorgeht, ist als Thema ebenfalls schon in der ersten Veröffentlichung angeschlossen. Er läßt sich durch den Gedanken leiten, „daß die Bildung des krystallinisch-flüssigen Zustandes durch dieselben Atomgruppen hervorgerufen oder begünstigt werden könnte, welche auch andere physikalische Eigenschaften, Lichtbrechung, Farbe, Drehungsvermögen u. a. beeinflussen“.

Indem nach diesem Arbeitsprogramm in das Molekül des Azoxybenzoesäureesters die Äthylengruppe mit der Kohlenstoffdoppelbindung eingebaut wird, gelangt Vorländer zu den *p*-Azoxyzimtsäureestern, von denen

nun nicht nur wie bei den entsprechenden Benzoessäureestern der Äthylester, sondern vom Methyl- bis zum *n*-Cetyl-Derivat sämtliche Ester der normal-kettigen aliphatischen Monocarbonsäuren krystallin-flüssig auftreten. In der gleichen Arbeit wird über eine weitere neue Reihe krystalliner Flüssigkeiten berichtet, die *p*-Acyloxy-benzalazine, welche er aus der schon als krystallin-flüssig erkannten Reihe der Alkoxybenzalazine sinngemäß ableitet.

Es wäre außerordentlich reizvoll und von hohem didaktischen Wert, im einzelnen zu verfolgen, wie Vorländer den schon in dieser ersten Arbeit klar gespannten Rahmen dann im Laufe eines Menschenalters mit Inhalt erfüllt hat. Wir müssen uns das hier versagen, es muß genügen, auf einige entscheidende Momente hinzuweisen, damit die vollbrachte Leistung überhaupt sichtbar wird. Dabei ist zunächst wichtig, daß er die für den Chemiker aus der historischen Situation sich ergebenden Aufgaben klar erkannte; es galt zu prüfen, ob die merkwürdige Eigenschaft des Krystallin-Flüssigwerdens beliebigen Kohlenstoffverbindungen eigentümlich wäre oder ob Auswahlprinzipien und welche etwa wirksam wären. Diese Aufgabe hat Vorländer dann in weitem Umfange gelöst, ohne indessen auf ein eigentliches Interesse der engeren Fachkollegen für dieses Arbeitsgebiet zu stoßen. Selten ist eine solche Aufgabe einsamer, ohne eigentliche Resonanz und ohne mehr als eine formale und unbeteiligte Anerkennung durchgeführt worden. Den Chemikern blieb die krystallin-flüssige Natur doch nur eine Merkwürdigkeit, von der man in den Lehrbüchern entweder gar nicht sprach, sie allenfalls mit wenigen Zeilen abtat oder schließlich, die man einseitig oder irrig darstellte. Beispiele hierfür ließen sich bis in die neueste Zeit anführen. Vorländer hat unter dieser Vereinzelung zweifellos zu leiden gehabt; daß sie der Gesamtleistung abträglich gewesen sei, ist nicht eigentlich zu erkennen; wurde er nicht angeregt, so wurde er doch auch auf seinem liebsten Arbeitsgebiet wiederum nicht gestört.

Noch im gleichen Jahr erscheint die nächste Veröffentlichung (88), in der berichtet wird, daß an manchen Substanzen nicht nur eine, sondern mehrere verschiedene krystallin-flüssige Modifikationen zu beobachten sind. Zwar hatte schon O. Lehmann kurz vorher dieses Phänomen an einer ihm von Jaeger überlassenen Substanz beobachtet und publiziert, Vorländer betont aber, daß bei den von ihm neu hergestellten Substanzen schärfere und deutlichere Übergänge zu beobachten sind. Während Lehmann Zeit seines Lebens auf die ihm von anderen überlassenen Präparate angewiesen bleibt, greift Vorländer mit glücklicher Intuition in den riesigen Schatz der organischen Chemie und baut sich nach alsbald gefaßten Ideen diejenigen Stoffe auf, von denen er in dieser oder jener Beziehung Günstiges erwarten zu können glaubt. Sehr bald macht er wichtige Beobachtungen zur Untersuchungsmethodik: „Für Auffindung und Nachweis krystallin-flüssiger Substanzen ist die Unterkühlung der isotropen Schmelze von der größten Wichtigkeit“. — Man hat inzwischen eingesehen, daß sehr viele, ja die meisten aller krystallin-flüssig vorkommenden Substanzen nur im bezüglich der krystallin-festen Form unterkühlten Gebiet anisotrop-flüssig werden. Die Aussage, eine bestimmte Substanz trete nicht krystallin-flüssig auf, ist also jedenfalls dahin zu ergänzen, daß offenbleiben muß, ob unterhalb einer bestimmten bisher erreichbaren Unterkühlungstemperatur bei verbesserter Experimentiertechnik nicht doch noch krystallin-flüssige Formen beobachtbar sein würden. Da die erreichbare Unterkühlung vom Auftreten krystallin-

fester Keime abhängig ist, muß die Unterkühlbarkeit rein statistisch bei kleinen Mengen tiefer heruntergehen als bei großen; Vorländer empfiehlt daher das Arbeiten mit kleinen Schmelztröpfchen, natürlich unter dem schon von Lehmann empfohlenen Mikroskop. Es könnte verwunderlich erscheinen, daß Vorländer auf seinem Lieblingsgebiet nicht eigentlich konstruktiv tätig gewesen ist, vielmehr sich Zeit seines Lebens mit nach heutigen Begriffen äußerst primitiven Apparaten beholfen hat. Wer aber selbst erleben konnte, was er aus diesen bescheidenen Mitteln herausholte, mußte ihm recht geben.

In der nächsten Arbeit (89) merkt Vorländer an, daß die Zahl der krystallin-flüssig vorkommenden Substanzen inzwischen mehr als 100 beträgt. Die Konstitutionsspezifität der krystallin-flüssigen Natur ist ihm vollkommen klar geworden: „Man darf sogar behaupten, daß eine andere physikalische Eigenschaft, die so prompt der chemischen Konstitution folgt, wie die liquido-krystallinen Beschaffenheiten bei organischen Verbindungen bisher kaum bekannt war“. — Schon stellt er konstitutive Bedingungen auf, die das Krystallin-flüssigwerden begünstigen; so die Alkylierung oder Acylierung von Phenolhydroxylen, die Gegenwart ungesättigter Reste, die Parastellung der Substituenten am Benzolkern. Alsbald (90) macht er eine neue wichtige Beobachtung; er findet, daß Substanzpaare, die für sich allein nicht krystallin-flüssig erhalten werden können, im Gemisch miteinander sehr wohl anisotrop-flüssig auftreten. Ferner schließt er in dieser Arbeit Stereoisomerie als Grund für die Verschiedenheit im flüssigen Zustand aus, nachdem schon früher Tautomerie als Urheberin dieser Unterschiede hatte ausgeschlossen werden können. Wenig später (91) schreibt er: „Obwohl die zahlreichen krystallin-festen und krystallin-flüssigen Isomeren sich einstweilen nicht den verschiedenen Arten von Stereoisomerie oder Strukturisomerie zuordnen lassen, so ist doch die molekulare Struktur neben anderen Faktoren von Bedeutung für den krystallin-flüssigen Zustand. Die bisher erhaltenen Resultate deuten darauf hin, daß der krystallin-flüssige Zustand durch eine möglichst lineare Struktur des Moleküls hervorgerufen wird. die chemischen Untersuchungen treffen auf diesem Gebiete zusammen mit Ansichten, welche O. Lehmann seit Jahren vertritt. Nach Lehmann liegt die Ursache für die Existenz der krystallin-festen und krystallin-flüssigen Modifikationen nicht in der Art der Aggregation der Moleküle, sondern in der Beschaffenheit der Moleküle selbst, also in deren Konstitution und Änderung. Die Doppelbrechung im krystallin-flüssigen Zustand wird verursacht durch die Anisotropie des Moleküls“.

Man sieht an der Überschrift dieser Arbeit, wohin das Interesse des Autors künftig gerichtet sein wird. Sie lautet: „Einfluß der molekularen Gestalt auf den krystallin-flüssigen Zustand“. Gestalt und Zustand, mit diesen beiden Worten geben sich die beiden polaren Geisteshaltungen zu erkennen, zwischen denen das Spannungsfeld der Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert und bis ins 20. Jahrhundert hinein sich ausdehnt. Daß Vorländer gestalthaft, nicht zuständlich erlebt, dafür ist nichts klarer beweisend als die Selbstverständlichkeit, mit der er die krystallin-flüssigen Substanzen aufgreift so wie er ihnen begegnet und wie er von ihnen spricht: „Diese wunderbaren Substanzen haben also einen dreifachen Schmelzpunkt“, schreibt er einmal, zu einer Zeit, wo den meisten Chemikern nicht eigentlich mehr die Substanz das Wunderbare war, sondern nur noch die Reaktion.

Schon im nächsten Jahre, 1908, faßt Vorländer den Stand der chemischen Forschung auf dem Gebiet der krystallin-flüssigen Substanz erstmalig zusammen (95). In der Tat ist in den zwei kurzen Jahren von 1906—1908 für ihn die künftige Problemstellung endgültig geschehen. In der folgenden Zeit entfaltet er seine Grundgedanken, er unterbaut seine Lehre experimentell immer fester, er greift in die theoretische Diskussion ein und er wendet sich, wie noch zu schildern sein wird, dem Problem der molekularen Gestalt in seiner ganzen Ausdehnung zu. Verfolgt man seine Veröffentlichungen von 1908 bis zum Beginn des Weltkrieges (96, 98, 109, 112, 114), so fällt auf, daß er sich in dieser Zeit vornehmlich mit physikalischen Eigenschaften der krystallinen Flüssigkeiten befaßt. Ihn interessiert u. a. der Charakter der Doppelbrechung, die positiv, negativ oder zirkular sein kann. Es gelingt ihm die Entdeckung der „zirkularen Infektion“ (112), die darin besteht, daß optisch aktive Substanzen in minimalen Mengen die Fähigkeit haben, optisch inaktive krystalline Flüssigkeiten in zirkular polarisierende umzuwandeln. Er wendet sich (94) gegen die immer noch nicht aufgegebene Emulsionshypothese der krystallinen Flüssigkeiten von Tammann und Nernst, indem er zeigt, daß diese durchaus nicht immer trübe sein müssen, sondern genau so gut optisch leer erscheinen können. Er entdeckt die krystallin-flüssige Natur zahlreicher Alkalisalze von Carbonsäuren (97), wobei er bemerkt, daß die konstitutive Abhängigkeit bei den Salzen weniger spezifisch ist als sonst, indem nicht nur *para*-, sondern auch *ortho*- und *meta*-Substitutionsprodukte der Benzoesäure ausgesprochen anisotrope Schmelzen liefern.

Nach der Lücke der Kriegsjahre nimmt er die Arbeit an seinem Lieblingsgebiet wieder auf. Er wendet seine Erkenntnisse ins Breite, so wenn er (127) aus der vorhandenen oder mangelnden Bereitschaft krystallin-flüssig zu erscheinen, Aussagen macht über die am Sauerstoff, Schwefel oder Quecksilber anzunehmende Winkelung der Valenzen. Fordert er in Konsequenz davon für das Wasser die Winkelgestalt, so gibt er damit einen unter anderen Beiträgen zum Valenzwinkelproblem. Die unmittelbar anschauliche Beweiskraft solcher Überlegungen mochte zu dieser Zeit wenig interessieren, da man der Rechnung lieber traute als den Augen. Es stimmt aber recht nachdenklich, in einer früheren Arbeit Vorländers aus dem Jahre 1907 (92) den folgenden Satz zu lesen: „Trotz der optischen Aktivität und des asymmetrischen Kohlenstoffatoms müßte das Cholesterin sich mit einer geradlinigen Aufeinanderfolge von hydrierten Ringen . . . den bei anderen Verbindungen bestehenden Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und liquido-krystallinen Eigenschaften anpassen“. Erblickt man darin eine Prognose über die vermutliche Ringstruktur des Cholesterins, so erscheint sie wörtlich nicht, wohl aber dem Sinne nach erfüllt. Bedenkt man, wieviel Irrwege die rein chemische Konstitutionsforschung gerade hier hat gehen müssen, bis sie ans Ziel kam, so muß man doch bedauern, daß solche Anregungen ganz unbeachtet geblieben sind.

Im Jahre 1924 läßt Vorländer noch einmal eine zusammenfassende Darstellung des Gebietes unter dem Titel „Chemische Krystallographie der Flüssigkeiten“ erscheinen (140). Hier bemüht er sich, die krystallin-flüssige Natur unter den verschiedensten Ansichten zu zeigen und Beziehungen mit vielen Gebieten herzustellen. Betrachtet man diese Monographie, so springt ins Auge, daß der Bezirk von Substanzen, unter denen sich die krystallin-

flüssig auftretenden finden, nunmehr nur noch auf dem Gebiet der organischen Chemie und auf diesem wiederum ganz einseitig auf dem der aromatischen oder benzoiden Substanzen liegt. Aliphatischer Natur sind unter ihnen ausschließlich die Alkali- und Thallo-Salze der Carbonsäuren. Es ist nicht sicher festzustellen, ob Vorländer bewußt Versuche unternommen hat, diese Schranke zu durchbrechen. Es spricht für sein sicheres Gefühl vom Wesentlichen, wenn er diesem Umstand keine allzu entscheidende Bedeutung beilegt, denn sein Baugesetz der krystallin-flüssigen Substanzen spricht nicht von einer notwendig aromatischen Natur, sondern allein von der möglichst linearen Erstreckung der Moleküle, wofür nun allerdings der aromatische Kern ein besonders günstiges Bauelement war.

Es konnte nicht ausbleiben, daß ein Mann von Vorländers Natur in manche wissenschaftliche Polemik verwickelt wurde. Wollte man, wie es oft geschieht, in einem Nachruf davon nicht mehr reden, so täte man ihm unrecht, ja wir glauben, er würde ein Eingehen darauf vermissen. Erwähnt war schon, daß er sich gegen die in diesem Falle von keiner Sachkenntnis getriebene Kritik mehrerer bedeutender Physikochemiker zur Wehr setzte, die den „Organiker“ möglicherweise gar nicht recht ernst nehmen zu müssen glaubten. Hier wird deutlich, an welchem Wendepunkt einer langen geistesgeschichtlichen Entwicklung Vorländer steht. Es handelt sich um die Flüssigkeiten, und Flüssigkeiten sollten ja, wie man glaubte, im Grunde kondensierte Gase sein, Gebilde also, in denen nach Ordnung zu suchen nicht sinnvoll wäre. — Die krystallin-flüssigen „Phasen“ zeigten aber Ordnung, das konnte selbst der gläubigste Thermodynamiker nicht übersehen, also mußte diese Ordnung, ja sie durfte gar nicht der Flüssigkeit selbst innewohnen, die krystallin-flüssigen Phasen hatten heterogen zu sein. Seit dem Erscheinen der Vorländerschen Monographie mit ihrem programmatischen Titel sind noch nicht 20 Jahre verstrichen. Inzwischen haben sich die Anschauungen vom Wesen der Flüssigkeit grundlegend in Richtung auf die Erkenntnis ihrer innewohnenden Ordnung gewandelt. Fast paradoxerweise kehrt sich vorübergehend die Situation in ihr Gegenteil um: Früher, als man von der Ordnung im Flüssigen nichts hatte wissen wollen, hatte man gewaltsam nach entfernten Ursachen zur Erklärung der „Anisotropie“ gesucht; jetzt, als die Flüssigkeiten sogar „quasikrystallin“ genannt wurden, verstand man wieder nicht, was sich denn, wenn sie anisotrop würden, noch besonderes abspiele⁴⁾.

Vorländer ist, soweit er in den Meinungsstreit um die theoretische, was hier noch immer ausschließlich hieß die energetische Deutung der Phänomene, eingegriffen hat, wie in anderen Fällen einer einmal gefaßten Anschauung zeitlebens treu geblieben. Es ist nicht wichtig, ob sie künftig in allem Geltung behalten wird, viel wichtiger ist, daß Vorländer sich — nicht selten mehr intuitiv — gegen jede Auffassung zur Wehr setzt, die das unverkennbar Gestalt hafte an den Phänomenen nicht sieht, es nicht zu würdigen versteht oder es überhaupt leugnen möchte. Was die Art seiner Abwehr angeht, so erklärt sich das meiste daran sehr einfach aus einem immer wiederkehrenden Sachverhalt: Was wußten denn die meisten von denen, die über **krystalline Flüssigkeiten** lange Abhandlungen schrieben, überhaupt von ihnen? Hatten sie die Phänomene mit Augen gesehen, so doch gewöhnlich nur an dem im Handel befindlichen einzigen Azoxyanisol. Schließlich war er doch

⁴⁾ Vergl. dazu beispielsweise J. R. Katz, Naturwiss. **40** 758 [1928].

derjenige, welcher — mit Ausnahme vielleicht von Lehmann — allein sich in den Phänomenen wirklich auskannte. Und gerade Lehmann, der wie kein anderer vor Vorländer die Erscheinungen studiert, beschrieben und abgebildet hat, mußte jenem doch äußerst problematisch erscheinen. Daß er sie in einer Weise popularisierte, die bis heute in den Köpfen von Laien und Halbgebildeten immer noch bedenkliche Verwirrung anrichtet, hat er ihm vor allem deshalb nie verziehen, weil dadurch das ihm immer mehr ans Herz wachsende Gebiet in eigentümlicher Weise vorbelastet worden war. Um eine gerechte Würdigung der Verdienste von Reinitzer hat er sich lange bemüht, wie aus einer im Nachlaß erhaltenen Korrespondenz Lehmann—Reinitzer—Vorländer klar hervorgeht.

Am entschiedensten hat er die Ansprüche von E. und G. Friedel abgewehrt, worauf wir noch etwas näher eingehen müssen. Das eine Moment betrifft dabei den Streit um die Polymorphie der krystallinen Flüssigkeiten, das andere die Namengebung.

Die Polymorphie der krystallinen Flüssigkeiten hatte Vorländer selbst mit begründet. E. und G. Friedel hatten nun 1922 diejenigen beiden Haupttypen der krystallinen Flüssigkeiten, welche er selber seit 20 Jahren als tropfen- oder schlierenförmig und als stäbchenförmig unterschied und die er später als Pl- und Bz-Formen bezeichnete, „nematisch“ und „smektisch“ genannt. Sie hatten eine naheliegende und durchaus diskutabile Hypothese für diese Verschiedenheit entwickelt; da ihre Hypothese aber für mehr als zwei krystallin-flüssige Formen bei einer einzelnen Substanz keinen Raum ließ, wurden alle, insbesondere Vorländers Angaben über mehr als zwei polymorphe krystallin-flüssige Modifikationen einfach für irrtümlich erklärt. Wiederum kommt es hier nicht darauf an, ob Vorländers besondere Vorstellungen von der Natur der Polymorphie der krystallinen Flüssigkeiten auf die Dauer gültig bleiben. Und wieder richtet sich seine Abwehr nicht gegen Nebensächliches; wogegen er sich wehrt, das ist die Tendenz, dem Phänomen um der Theorie willen Gewalt anzutun. In der Hauptfrage hat ihm die Zeit recht gegeben; daß mehr als zwei, daß drei, ja vier verschiedene krystallin-flüssige Modifikationen an einer und derselben Substanz vorkommen, kann heute niemand mehr bezweifeln. Was Vorländer aber darüber hinaus besonders erzürnte, das waren Nomenklaturfragen. Hier war eine allerdings bedenkliche Verwirrung eingetreten: Lehmann hatte von fließenden und flüssigen Krystallen gesprochen, Vorländer von krystallinen Flüssigkeiten; andere drückten sich noch vorsichtiger aus, indem sie von anisotropen Flüssigkeiten redeten. Hierüber konnte man diskutieren. Nun aber, nachdem doch das Gebiet von deutschen Naturforschern nicht nur längst begründet, sondern auch auf breiter Basis entwickelt worden war, tauchten auf einmal neue Bezeichnungen auf. Man sprach jetzt von sogenannten Mesophasen, von mesomorphen Zuständen der Materie; hören wir Vorländer (185, S. 281) selbst:

„Es gibt Experimente, um richtige und unrichtige naturwissenschaftliche Namengebung zu erkennen; richtig ist ein Name, der sich auf Tatsachen und experimentelle Beobachtung stützt, unrichtig ist der Name, der Theorien und Hypothesen zur Unterlage hat. Mesomorphie, Mesophasen oder Zwischenphasen für krystallin-flüssige Zustände sind unrichtige Namen, denn es gibt keine einzige Tatsache, keine Erscheinung zum Beweis dafür, daß die flüssigen Krystalle zwischen den festen Krystallen und den amorphen Schmelzen stün-

den. Man nenne mir eine einzige Eigenschaft der krystallinen Flüssigkeiten, die die Zwischenstellung als Sonderheit der Erscheinungen anzeigt. Ich kenne keine solche Eigenschaft. Überall, sogar bei den Röntgeninterferenzen und deren elektromagnetischen Verzerrungen: scharfe, sprunghafte Änderungen, keine Zwischenstellung! Dagegen könnte man wohl mehr als ein Dutzend Eigenschaften anführen, welche beweisen, daß sich die flüssigen Krystalle einerseits genau so wie die festen Krystalle verhalten, andererseits genau so wie die amorphen Öle. Also Zwitterstellung! Allenfalls könnte man statt krystalline Flüssigkeiten die Bezeichnung krystallähnliche, krystalloide Flüssigkeiten oder flüssige Krystalloide einführen, doch wird damit ein wesentlicher Fortschritt nicht erreicht.

Ich lehne die Worte mesomorphe Zustände und Mesophasen zur Bezeichnung von krystallin-flüssigen Eigenschaften oder krystallin-flüssigen Phasen ab und halte die Ausdrücke Mesomorphie und Mesophasen, ebenso die Worte nematisch und smektisch für vollständig verfehlt, selbst dann, wenn die Theorie, die zu den Worten geführt hat, später als zutreffend erkannt werden sollte.“

Er hat noch im Jahre 1934 eine grundsätzliche Zustimmung durch W. Bragg⁵⁾ erfahren. Darf man diese Dinge allzu leicht nehmen? Vorländer war sich sehr klar darüber, daß bloße Objektivität auch im wissenschaftlichen Leben noch keinen dauernden Erfolg verbürgt, wenn der andere nicht objektiv ist. Er sah, wie hier auf dem Wege über eine von außen her usurpierte Nomenklatur die Gefahr drohte, daß der deutsche Anteil an diesen Dingen im Bewußtsein der Halb- oder Nichtsachverständigen zurückgedrängt würde. Ist aber einmal in solcher Lage Boden verloren, so gewinnt man ihn schwer zurück; haben wir nicht den koordinativ zweiwertigen Wasserstoff von A. Werner und A. Hantzsch als Wasserstoffbindung noch jüngst aus dem Hydrogenbond so verändert zurückbekommen, daß es nottut, sogar im eigenen Lager die wirklichen Zusammenhänge aufzuhellen?

Daß er bei seinen Bemühungen um die krystallinen Flüssigkeiten stets das Grundproblem der molekularen Gestalt vor Augen hatte, ist überall deutlich zu erkennen. Das führte ihn in den letzten Jahren noch zu einem weiteren Arbeitsgebiet. Er versuchte das Anisotropwerden der Flüssigkeiten durch Parallelstellung der Moleküle zu erzwingen. Diese Untersuchungen (139, 151, 186, 192, 208) sind unvollendet geblieben und sollen daher nicht im einzelnen besprochen werden.

Viele seiner Gedanken sind unveröffentlicht geblieben. Zwar hat er gleich nach seiner Emeritierung eine letzte vielversprechende Publikations-tätigkeit (210—214) entfaltet. Einzelne zusammenfassende Aufsätze, wie der (207, vergl. a. 197) über die suprakrystallinen Verbindungen, lassen erkennen, daß ihm eine großzügige Zusammenschau vieler vereinzelt aber nicht ohne inneren Zusammenhang gewachsener Erkenntnisse vorgeschwebt hat. Zuerst Krankheit, dann der letzte Aufbruch des Patrioten zum letzten Einsatz haben das vereitelt. Zu erkennen ist an diesen letzten Arbeiten aber mit besonderer Klarheit, wie er den Gedanken, daß es eine vordringlich wichtige Aufgabe der organischen Chemie sei, die Stereochemie zu einer eigentlichen Lehre von der molekularen Gestalt fortzubilden, niemals aus den Augen verloren hat.

⁵⁾ Suppl. Nature Nr. 3360 [1934].

Das Bild der wissenschaftlichen Persönlichkeit soll durch einige Züge des Menschen ergänzt werden. Von Jugend auf galt seine besondere Liebe der Musik. Als Alter und Krankheit ihm den Cellobogen aus der Hand nahmen, verlor er viel. Seine Bildung war umfassend, so wenig er damit prahlte. Als Lehrer ist er nach den Aussagen von Schülern und Mitarbeitern zugleich gütig und kritisch gewesen, er hat an ihren späteren Lebensschicksalen stets Anteil genommen und gern vom einen oder anderen erzählt. Fachlich in entschiedener Weise nach bestimmter Richtung hin zu erziehen, war nicht seine Sache; hatte er sich seine Arbeitsgebiete selbst gesucht, so mochten sie die ihrigen allein finden. Sein Gerechtigkeitsempfinden war sehr stark; wie er das Seinige zu verteidigen wußte, wenn es angegriffen wurde, so hat er anderen das Ihrige gegeben.

Daß er im Eigensinn keine wissenschaftliche Schule begründet hat, lag zum guten Teil an seinem Verantwortungsbewußtsein. Hatte er selbst erfahren, was es bedeutet, abseits von den allgemein anerkannten Interessengebieten des Fachs einen dornenreichen Weg zu suchen, so warnte er eher, ihm darauf zu folgen, als daß er dazu ermunterte. Der bekannteste unter seinen Schülern ist H. Staudinger, der, wie sein Lehrer, doch bemerkenswerterweise zu den wenigen gehört, denen das Problem der molekularen Gestalt von jeher bedeutend gewesen ist.

Ist er in seiner ganzen wissenschaftlichen Laufbahn an der einen Hallischen Hochschule verblieben, so führten ihn doch Reisen verschiedentlich ins Ausland, insbesondere nach England, Amerika und Holland, wo er noch 1926 im Kältelaboratorium von Keesom über kristallisierten Stickstoff arbeitete.

Offizielle Repräsentation hat ihm wie vielen nicht gelegen; doch ist er lange Zeit Vizepräsident der Leopoldina gewesen. Auf ihn geht die Begründung der heute zu einem selbständigen Institut gewordenen physikalisch-chemischen Abteilung am Hallischen Institut zurück, die in den Räumen der ehemaligen Direktorwohnung eingerichtet wurde, welche er bei seinem Amtsantritt für diesen Zweck freimachte.

Die Nation und der Dienst an ihr waren ihm jederzeit das Höchste. Auf seine alte Abstammung ist er stolz gewesen, er hat seine Familiengeschichte gepflegt. Sein Familienleben war einfach und klar wie er selbst. Kummer ist ihm dabei nicht erspart geblieben; er sprach selten davon, tat er es aber einmal, so ließ er das tiefe Verantwortungsgefühl des Patriarchen erkennen. Ein besonderes Glück war ihm an der Seite einer nicht nur geistig hochstehenden, selbst schriftstellerisch erfolgreich tätigen Gattin beschieden.

So könnte man meinen, das Leben habe ihm wenig versagt. Seine akademische Laufbahn war einfach und ohne Krisen. Fand er nicht jene augenblickliche Resonanz für seine liebsten Gedanken, die anderen beschert wird, stand er nie im heißen Brennpunkt des Tagesinteresses, so wußte er sich doch Achtung und Respekt zu verschaffen. Daß seine krystallinen Flüssigkeiten Zukunft haben würden, daß seine Arbeit nicht vergebens geleistet war, hat er gewußt. Er hat ihr Halbjahrhundertjubiläum in der Hallischen Naturforscher-Akademie noch mit einer schönen Rede gefeiert. Was er zu leiden hatte, war schließlich nur das allgemein menschliche, und das wußte er in einem wahrhaft philosophischen Gemüt mit sich selber abzumachen.

Wer aber in seinen nachgelassenen, unendlich sorgsam für ein erhofftes langes Emeritum vorbereiteten Papieren blättern durfte, der stieß auf Anmerkungen, auf Merktzettel, auf Lesefrüchte, in denen sich noch eine andere Seite dieses Forscherdaseins kundtut. Sie tritt, wie es seiner Generation eigentümlich ist, nicht in den Fachschriften hervor. Sie kennzeichnet ihn als einen der Männer, denen um mehr zu tun war als um saubere Fachwissenschaft und denen es nicht genügte, den Ausgleich in einer edlen Liebhaberei wie dem Cellospielen zu finden. Wir bewahren einen seiner Merktzettel als teures Vermächtnis, auf dem zu lesen ist:

Amorph

Es wäre kein Chaos

Wenn es nicht auch einen
Teil Ordnung enthielte.

Wer dünkte dabei nicht an Goethe, den Begründer der Morphologie, dessen Erkenntnishaltung ihm, dem die Gestalt im Reich der Stoffe stets das Merkwürdigste gewesen ist, unmittelbar entgegenkommen mußte? In dessen naturwissenschaftlichen Schriften hat sich der Satz nicht finden lassen. Hat er ihn selbst in einer glücklichen Stunde so rein geprägt? Hat er ihn anderwärts bei einem Geistesverwandten gefunden? Wir wissen es nicht. Aber Goetheworte drängen sich ungesucht an, wenn man nach einem Stichwort für dieses Naturforscherleben sucht. Ein Wort, das ein anderer, stolz und bescheiden zugleich wie er, Adalbert Stifter, von sich gesagt hat, will uns hier angemessen erscheinen: Auch er, Daniel Vorländer, gehörte zu Goethes Verwandtschaft und seinem Auftrag ist er eitlebens treu geblieben.

Conrad Weygand.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen von D. Vorländer.

1. Anilin und Isodibrombernsteinsäureester, B. **27**, 1604 [1894].
2. Die Einwirkung von Malonester auf Benzylidenaceton, B. **27**, 2053 [1894].
3. Über Äthylenester zweibasischer Säuren und Phenole, A. **280**, 167 [1894].
4. Spaltung und Synthese des Dihydroresorcins, B. **28**, 2348 [1895].
5. Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Diäthylketon, B. **29**, 1352 [1896] (mit K. Hobohm).
6. Synthese hydrierter Abkömmlinge des Resorcins, A. **294**, 253 [1897].
7. Synthese und Spaltung des Hydroresorcins, A. **294**, 269 [1891].
8. Über Alkylresorcyllsäuren, A. **294**, 273 [1897].
9. Über Alkylhydroresorcine, A. **294**, 302 [1897] (mit J. Erig).
10. Über δ -Ketonsäuren, A. **294**, 317 [1897] (mit A. Knöttsch).
11. Hydrierung des Orcins, B. **30**, 1801 [1897] (mit F. Kalkow).
12. Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Ketone, B. **30**, 2261 [1897].
13. Über Benzalpinakolin, B. **30**, 2268 [1897] (mit F. Kalkow).
14. Über Malonsäuremethylanilid, B. **31**, 1826 [1898] (mit P. Herrmann).
15. Dibenzaldiäthylketon, B. **31**, 1886 [1898] (mit F. Wilcke).
16. Darstellung von Indoxylsäureestern, A. **301**, 349 [1898] (mit R. von Schilling).
17. Über die Einwirkung von Malonsäureester auf ungesättigte Ketone, A. **304**, 1 [1898] (mit S. Gärtner).
18. Mesityloxyd und Malonsäureester, B. **32**, 245 [1899].
19. Molekulargewichtsbestimmungen von Natriummalonester und -acetessigester, B. **32**, 1876 [1899] (mit R. v. Schilling).
20. Überführung der Hydroresorcine in Glutarsäuren, B. **32**, 1878 [1899] (mit M. Kohlmann).
21. Hydrierte Derivate des Diphenyl- und Triphenylmethans, A. **309**, 348 [1899].

22. Die Formaldehydverbindungen des Hydroresorcins, A. **309**, 356 [1899] (mit F. Kalkow).
23. Verbindungen der Hydroresorcine mit aromatischen Aldehyden, A. **309**, 375 [1899] (mit O. Strauß).
24. Über den Einfluß des Carbonyls auf benachbarte Gruppen, Abh. Naturforsch. Gesellschaft Halle **21**, 233 [1899].
25. Über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Malonsäureester, Abh. Naturforsch. Gesellschaft Halle **21**, 251 [1899] (mit P. Herrmann).
26. Alkyl, Alhyl und Aryl, Journ. prakt. Chem. [2] **59**, 247 [1899].
27. Isomere Estersäuren der Phenylglycin-*o*-carbonsäure, B. **33**, 553 [1900] (mit R. v. Schilling).
28. Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylglycin-*o*-carbonsäure, B. **33**, 555 [1900] (mit H. Weißbrenner).
29. Acetylierung der Phenyl-glycin-*o*-carbonsäure, B. **33**, 556 [1900] (mit H. Weißbrenner).
30. Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester, B. **33**, 2466 [1900] (mit C. Köttnitz).
31. Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessigester, B. **33**, 2467 [1900] (mit A. T. de Monilped).
32. Über Anildiessig-*o*-carbonsäure, B. **33**, 3182 [1900] (mit E. Mumme).
33. Über Ester der Acylphenylglycin-*o*-carbonsäuren, B. **33**, 3183 [1900] (mit W. Meusel).
34. Über die Anlagerung von Ketomethanderivaten an ungesättigte Verbindungen, B. **33**, 3185 [1900].
35. Darstellung und Eigenschaften der wasserfreien Überchlorsäure, A. **310**, 369 [1900] (mit R. v. Schilling).
36. Verfahren zur Darst. von Phenylglycin-*o*-carbonsäure, Dtsch. Reichs-Pat. 127 577, Kl. 12q, 7. 12. 1900, C. **1902** I, 338 (mit R. v. Schilling).
37. Verfahren zur Darst. von Monoacylverbindungen der Indoxylsäure und des Indoxyls, Dtsch. Reichs-Pat. 131 400, Kl. 12p, 7. 12. 1900, C. **1902** I, 1343 (mit B. Drescher).
38. Konstitutionsformeln der Säuren, B. **34**, 1632 [1901].
39. Über die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen, B. **34**, 1637 [1901].
40. Oxydation der salpetrigen Säure und der Nitrosamine, B. **34**, 1642 [1901].
41. Oxydation von Arylamindiessigsäuren, B. **34**, 1647 [1901] (mit E. Mumme).
42. Einw. von salpetriger Säure auf *o*-Toluidindiessigsäure, B. **34**, 1649 [1901] (mit R. v. Schilling).
43. Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Nitroso-*o*-tolylglycin, B. **34**, 1651 [1901] (mit M. Schrödter).
44. Acylderivate der Indoxylsäure und des Indoxyls, B. **34**, 1854 [1901] (mit B. Drescher).
45. Über die Konstitution des Indigocarmins, B. **34**, 1860 [1901] (mit Ph. Schubart).
46. Verfahren zur Darst. von Diacetindigweiß, Dtsch. Reichs-Pat. 126 799, Kl. 12p, 28. 3. 1901, C. **1902** I, 82 (mit B. Drescher).
47. Verfahren zur Darst. von Phenylglycin-*o*-carbonsäure, Dtsch. Reichs-Pat. 121 287, Kl. 12q, 21. 7. 1900, 6. 6. 1901, C. **1901** II, 73 (mit R. v. Schilling).
48. Verfahren zur Darst. von Diacetylindoxyl, Dtsch. Reichs-Pat. 133 146, Kl. 12p, 22. 3. 1901, C. **1902** II, 491 (mit B. Drescher).
49. Indoxylbildung aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure, B. **35**, 1683 [1902].
50. Über *N*-Alkylderivate der Phenylglycin-*o*-carbonsäure, B. **35**, 1699 [1902] (mit E. Mumme).
51. Das kristallisierte Indoxyl, B. **35**, 1701 [1902] (mit B. Drescher).
52. Über die Beziehung des Wasserstoffs zu ungesättigten Elementen und Elementgruppen, B. **35**, 1845 [1902].
53. Über die sogenannte negative Natur der ungesättigten Radikale, B. **35**, 2309 [1902].
54. Über die sogenannte negative Natur der ungesättigten Radikale, B. **35**, 4142 [1902].
55. Kohlenstoffdoppelbindung und Carbonyl, A. **320** 66 [1902].

56. Über die Natur der Radikale, A. **320**, 99 [1902].
57. Aromatische Diazoniumsalze und ammoniakalische Kupferoxydullösung, A. **320**, 122 [1902] (mit F. Meyer).
58. Halogenderivate des Dimethylhydroresorcins, A. **322**, 239 [1902] (mit M. Kohlmann).
59. Verfahren zur Darst. von Acetylphenylglycin-*o*-carbonsäure, Dtsch. Reichs-Pat. 147 633, Kl. 12_o, 22. 11. 1902, C. **1904** I, 66 (mit E. Mumme).
60. Die sauren Eigenschaften des Malonsäureesters, B. **36**, 268 [1903] (mit E. Mumme, P. Groebel u. K. Tubandt).
61. Addition von Säuren an α, β -ungesättigten Ketonen, B. **36**, 1470 [1903] (mit E. Mumme).
62. Einwirkung von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid auf Dibenzalacetone, B. **36**, 1490 [1903] (mit M. Schroedter).
63. Anlagerung von Malonester an α, β -ungesättigte Ketone und Säureester, B. **36**, 2339 [1903].
64. Über die Addition der Säuren an α, β -ungesättigte Ketone, B. **36**, 3528 [1903] (mit M. Hayakawa).
65. Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd als Farbstoff, Ztschr. angew. Chem. **16**, 840 [1903].
66. Über die Natur der Radikale, Ztschr. Naturwiss. **75**, 68 [1903].
67. Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyclopentans, B. **37**, 1133 [1904] (mit H. v. Liebig).
68. Darstellung von Indol aus Indoxyl, B. **37**, 1134 [1904] (mit O. Apelt).
69. Anlagerung von Säuren an Azoverbindungen und α, β -ungesättigte Ketone bei tiefer Temperatur, B. **37**, 1644 [1904] (mit C. Tubandt).
70. Bistriphenylmethyl und Hexaphenyläthan, B. **37**, 2397 [1904].
71. Über die Addition von Säuren an α, β -ungesättigte Ketone, B. **37**, 3364 [1904] (mit C. Siebert).
72. Addition von Säuren und Salzen zu α, β -ungesättigten Ketonen, A. **341**, 1 [1905] (mit C. Siebert, P. Weißheimer u. O. Rolle).
73. Zur Kenntnis der Additionsvorgänge, A. **345**, 155 [1906].
74. Zur Kenntnis der Additionsvorgänge. Die reaktive Wirkung des ungesättigten Stickstoffs, A. **345**, 251 [1906].
75. Über kristallinisch-flüssige Substanzen, B. **39**, 803 [1906].
76. Neue aromatische Kohlenwasserstoffe, B. **39**, 1024 [1906] (mit C. Siebert).
77. Benzoldiazoniumperchlorat und Phenylacridinperchlorat, B. **39**, 2713 [1906].
78. Pulegon und Natriummalonester, A. **345**, 158 [1906] (mit F. Köthner).
79. Über Pulegonessigsäure, A. **345**, 188 [1906] (mit A. May u. W. König).
80. Anlagerung von Malonester an Cinnamylidenacetone und Cinnamylidenacrylsäureester, A. **345**, 206 [1906] (mit P. Groebel).
81. Cinnamylidenacetophenone und Natriummalonester, A. **345**, 217 [1906] (mit H. Staudinger).
82. Sorbinsäureester und Natriummalonester, A. **345**, 227 [1906] (mit P. Weißheimer u. F. Sponnagel).
83. Einw. von Natriummalonester auf β, γ -ungesättigte Carbonsäureester, A. **345**, 233 [1906] (mit E. Strunck).
84. Oxydation von Ammoniakderivaten mit Permangansäure, A. **345**, 261 [1906] (mit G. Blau u. Th. Wallis).
85. Darstellung von reinem Piperidin, A. **345**, 277 [1906] (mit Th. Wallis).
86. Verbindungen der Wolle mit farblosen Aminen und Säuren, A. **345**, 288 [1906] (mit A. J. Perold).
87. Über die Salze des Azobenzoltrimethylammoniums, A. **345**, 303 [1906] (mit A. Logothetis u. A. J. Perold).
88. Neue Erscheinungen beim Schmelzen und Krystallisieren, Ztschr. physik. Chem. **57**, 357 [1907].
89. Substanzen mit mehreren festen und mehreren flüssigen Phasen, B. **40**, 1415 [1907].

90. Entstehung krystallinischer Flüssigkeiten durch Mischung von Substanzen, B. **40**, 1966 [1907] (mit A. Gahren).
91. Einfluß der molekularen Gestalt auf den krystallinisch-flüssigen Zustand, B. **40**, 1970 [1907].
92. Über Polymorphie der Flüssigkeiten, B. **40**, 4527 [1907].
93. Systembestimmung und Achsenbilder flüssiger Krystalle, Ztschr. physik. Chem. **61**, 166 [1908].
94. Über durchsichtig klare krystallinische Flüssigkeiten, B. **41**, 2033 [1908] (mit W. Kasten).
95. Krystallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart [1908].
96. Systembestimmung und Achsenbilder flüssiger Krystalle, Abh. d. Kaiserl. Leop. Carol. Dtsch. Akad. d. Naturf. **90**, 107 [1909] (mit H. Hauswaldt).
97. Verhalten der Salze organischer Säuren beim Schmelzen, B. **43**, 3120 [1910] (mit R. Wilke u. M. E. Huth).
98. Über den Charakter der Doppelbrechung flüssiger Krystalle, Ztschr. physik. Chem. **75**, 641 [1911] (mit M. E. Huth).
99. Neue Reaktionen des Dicyans und der Acylcyanide, B. **44**, 2455 [1911] (mit A. Friedberg, Ch. van der Merve, L. Rosenthal, M. E. Huth u. M. v. Bodecker).
100. Was sind Basen und Säuren?, Journ. prakt. Chem. **87**, 84 [1913].
101. Überführung des Dibenzalacetons in α, α' -Diphenylpyron, B. **45**, 3355 [1912] (mit G. A. Meyer).
102. Die Einw. von Kohlensäure auf Alkalien und alkalische Erden, eine Zeitreaktion, B. **46**, 172 [1913] (mit W. Strube).
103. Die Berlinerblaureaktion, B. **46**, 181 [1913].
104. Über chem. Zeitreaktionen bei Kolloiden, B. **46**, 1612 [1913] (mit R. Häberle).
105. Darstellung von Diphenylen-essigsäure (Fluoren-9-carbonsäure) aus Benzilsäure und Aluminiumchlorid, B. **46**, 1793 [1913] (mit A. Pritzsche).
106. Zwei isomere Formen des wasserfreien Natriumacetats, B. **46**, 3199 [1913] (mit O. Nolte).
107. Über die quartären Ammoniumsalze aus Trimethylamin und Arylsulfochloriden, B. **46**, 3212 [1913] (mit O. Nolte).
108. Über Triphenylthiocarbinol, B. **46**, 3450 [1913] (mit E. Mittag).
109. Über den Charakter der Doppelbrechung pleochroitischer flüssiger Krystalle, Ztschr. physik. Chem. **83**, 424 [1913] (mit M. E. Huth).
110. Interferenzerscheinungen bei pleochroitischen flüssigen Krystallen im konvergenten polarisierten Licht, Ztschr. physik. Chem. **83**, 723 [1913] (mit M. E. Huth).
111. Vergleich flüssiger Krystalle von racemischen und optisch-aktiven Amylestern, Ztschr. physik. Chem. **85**, 691 [1913] (mit F. Janeke).
112. Entstehung zirkularpolarisierender, flüssiger Krystalle aus optisch-inaktiven, liquo-krystallinen Substanzen durch Beimischungen, Ztschr. physik. Chem. **85**, 697 [1913] (mit F. Janeke).
113. Über kolloid \ddot{u} Lösungen von Farbstoffen und von Kolophonium in flüssigen Krystallen, Ztschr. physik. Chem. **85**, 701 [1913].
114. Die optische Anisotropie der flüssigen Krystalle, Physik. Ztschr. **15**, 141 [1914].
115. Chemische Zeitreaktionen bei Kolloiden, Kolloid-Ztschr. **22**, 103 [1918].
116. Die Lehre von den innermolekularen Gegensätzen und die Theorie des Benzols, B. **52**, 263 [1919] (mit E. Siebert u. E. Spreckels).
117. Bromierung und Nitrierung aromatischer quartärer Ammoniumsalze, B. **52**, 283 [1919] (mit E. Siebert).
118. Bemerkung zur Halogenbestimmung in organ. Verbindungen, B. **52**, 308 [1919]
119. Überführung quartärer Ammoniumsalze in tertiäre Amine mit Natriumalkoholat, B. **52**, 309 [1919] (mit E. Spreckels).
120. Oxydation von *o*-Tolyl-trimethyl-ammoniumsalz zu *o*-Benzbetain, B. **52**, 311 [1919] (mit Fr. Janeke).
121. Über Diacetylidigo, B. **52**, 325 [1919] (mit Joh. v. Pfeifer).

122. Über Triphenylmethyl-Schwefelverbindungen, B. **52**, 413 [1919] (mit E. Mittag).
123. Flüssige Krystalle und anisotrope Flüssigkeiten, Ztschr. physik. Chem. **93**, 516 [1919].
124. Über rhythmisches Erstarren, Ztschr. physik. Chem. **93**, 521 [1919] (mit I. Ernst).
125. Ableitung der molekularen Gestalt aus dem krystallinisch-flüssigen Zustand, Physik. Ztschr. **21**, 590 [1920] (mit F. H. Weber).
126. Über krystallinisch-flüssige Eigenschaften der α -ungesättigten Ketone, B. **54**, 2261 [1921].
127. Ableitung der molekularen Gestalt aus dem krystallinisch-flüssigen Zustand. Ztschr. angew. Chem. **35**, 249 [1922].
128. Stufenweise Addition von Wasserstoff an Tetraphenylallen, B. **56**, 1122 [1923] (mit P. Weinstein).
129. Über die Einwirkung von Natrium auf Diphenylessigsäureester, B. **56**, 1125 [1923] (mit E. Rack).
130. Über die Einwirkung von Natrium auf β, β -Diphenyl-propionsäure-ester, B. **56**, 1131 [1923] (mit E. Rack u. W. Leister).
131. Über β -Phenyl-benzal-acetophenon, B. **56**, 1136 [1923] (mit J. Osterburg u. O. Meye).
132. Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf α, β -ungesättigte Ketone und deren Halogenabkömmlinge, B. **56**, 1144 [1923] (mit A. Friedberg).
133. Über die Addukte der α -ungesättigten Ketone mit Quecksilberhaloiden, B. **56**, 1150 [1923] (mit E. Eichwald).
134. Additions geschwindigkeit von Chlorwasserstoff an α -ungesättigte Ketone, B. **56**, 1153 [1923] (mit E. Eichwald).
135. Neue Formen der überchlorsauren Salze, B. **56**, 1157 [1923] (mit E. Kaascht).
136. Versuche mit wasserfreier Überchlorsäure, B. **56**, 1162 [1923] (mit E. Kaascht).
137. Über Hydrochloride der *p*-Amino-azoverbindungen, B. **56**, 1229 [1923] (mit E. Wolferts).
138. Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der krystallinischen Flüssigkeiten, Ztschr. physik. Chem. **105**, 211 [1923].
139. Die erzwungene Doppelbrechung der amorphen Flüssigkeiten im Zusammenhang mit der molekularen Gestalt, Physik. Ztschr. **25**, 571 [1924] (mit R. Walter).
140. Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig 1924.
141. Säure, Salz, Ester und Addukt, B. **58**, 118 [1925] (mit H. Hiemesch, K. Schoenemann, W. Schade u. K. Kunze).
142. Über 5-Phenyl-pentadienal-(1) und 7-Phenyl-heptatrienal-(1), B. **58**, 1284 [1925] (mit E. Fischer u. K. Kunze).
143. Die Spaltung von *p*-Nitro-jodo-benzol mit Alkalien, B. **58**, 1291 [1925] (mit K. Büchner).
144. Eine grüne Form des *p, p'*-Dioxy-azobenzols, B. **58**, 1403 [1925] (mit K. Kunze).
145. Über den doppelbrechenden weißen Phosphor, B. **58**, 1802 [1925] (mit W. Selke u. G. Kreiß).
146. Die Lehre von den innermolekularen Gegensätzen und die Lenkung der Substituenten im Benzol, B. **58**, 1893 [1925] (mit K. Büchner, E. Spreckels, E. Schroedter, K. Kunze, O. Meißner, F. Caesar, E. Fischer, W. König u. H. Hoffmann).
147. Mikrobestimmung von Schmelz- und Übergangspunkten, B. **58**, 2652 [1925] (mit U. Haberland).
148. Einige Versuche zur Assimilations-Hypothese, B. **58**, 2656 [1925].
149. Ernst Erdmann (Nachruf) Ztschr. angew. Chem. **38**, 980 [1925]; Chem.-Ztg. **49**, 861 [1925].
150. An die Nomenklaturkommission der Dtsch. Chem. Ges. in Berlin, Ztschr. angew. Chem. **38**, 1154 [1925].
151. Die mechanisch erzwungene Doppelbrechung der amorphen Flüssigkeiten im Zusammenhang mit der molekularen Gestalt, Ztschr. physik. Chem. **118**, 1 [1925] (mit R. Walter).

152. Über Hexahydrophenylglycin-*o*-carbonsäure, B. **59**, 2075 [1926] (mit H. Kluge).
153. Über Verbindungen des Cyclohexanons mit Benzaldehyd, B. **59**, 2078 [1926] (mit K. Kunze).
154. Über den kristallisierten Stickstoff, B. **59**, 2088 [1926] (mit W. H. Keesom).
155. Über kristallisierten Stickstoff, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **35**, 671 [1926] (mit W. H. Keesom).
156. Cyclopentanon in den Destillationsprodukten der Braunkohle, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1116 [1926] (mit W. Görnandt u. Hasselbach).
157. Über die Ester der Hexahydrophenylglycin-*o*-carbonsäure, B. **60**, 844 [1927] (mit W. Fachmann).
158. Über Isodimorphie der Erdalkalisulfate und Alkaliperchlorate, B. **60**, 845 [1927] (mit H. Hempel).
159. Über symmetrisches Bisbenzoloäthylen, B. **60**, 849 [1927] (mit W. Zeh u. H. Enderlein).
160. Über die Natur der Kohlenstoffketten in kristallin-flüssigen Substanzen, Ztschr. physik. Chem. **126**, 449 [1927].
161. Die einachsige Aufrichtung von festen weichen Krystallmassen und von kristallinen Flüssigkeiten, Ztschr. physik. Chem. **129**, 435 [1927] (mit W. Selke, E. Däumer, u. W. Zeh).
162. Absorptionsspektren kristalliner Flüssigkeiten, Naturwiss. **16**, 759 [1928].
163. Die grünen Formen der *p*-Dioxy-dibenzalketone, B. **62**, 534 [1929] (mit O. Koch).
164. 5-Phenyl-pentadienal-(1) und 7-Phenyl-heptatrienal-(1), B. **62**, 541 [1929] (mit E. Daehn).
165. 7-Phenyl-heptatriensäure, B. **62**, 545 [1929] (mit E. Daehn).
166. Über die Einwirkung von Alkalilauge auf Chloroform, B. **62**, 549 [1929] (mit F.W. Guthke).
167. Die Richtung der Kohlenstoffvalenzen in Methanabkömmlingen, B. **62**, 2824 [1929] (mit O. Ritter).
168. Die Richtung der Kohlenstoffvalenzen in Benzolabkömmlingen, B. **62**, 2831 [1929] (mit E. Schroedter u. W. Zeh).
169. Über das symmetrische Triphenylbenzol, ein Beitrag zur Kenntnis der amorphen Harze und Lacke, B. **62**, 2836 [1929] (mit E. Fischer u. H. Wille).
170. *p*-Methoxyzimtaldehyd und *p*-Methoxy-5-phenylpentadienal-1, Journ. prakt. Chem. **121**, 237 [1929] (mit K. Gieseler).
171. *p*-Methoxycinnamylidenessigsäure, Journ. prakt. Chem. **121**, 247 [1929] (mit K. Gieseler).
172. Die Oxydation von Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfat mittels Luft bei Gegenwart von Mineralsalzen, Journ. prakt. Chem. **123**, 351 [1929] (mit A. Lainau).
173. Das Dimethylhydroresorcin als Aldehydreagens und die Assimilation des Kohlenstoffs, Ztschr. angew. Chem. **42**, 46 [1929].
174. Nachweis von Formaldehyd bei der Assimilation des Kohlendioxyds in Pflanzen, Ztschr. angew. Chem. **42**, 704 [1929].
175. Das Benzol und die Beweglichkeit der Jodogruppe, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 912 [1929].
176. Methon als Aldehydreagens, Ztschr. analyt. Chem. **77**, 241 [1929] (mit C. Ihle, H. Volkholz, M. P. Neumann, G. v. Brasche u. W. Zeh).
177. Zur Kenntnis der amorphen und der kristallinen Harze und Lacke, Ztschr. angew. Chem. **43**, 13 [1930].
178. Ein anderer Weg zur Darstellung von Ammoniumsulfat und Stickstoff, Ztschr. angew. Chem. **43**, 647 [1930] (mit A. Lainau).
179. Über optisch leere, kristalline Flüssigkeiten und über die verschiedenen Arten der kristallinen Flüssigkeiten, Physik. Ztschr. **31**, 428 [1930] (mit A. H. Krummacher u. K. Thinius).
180. Über die einachsige Aufrichtung der kristallinen Flüssigkeiten, B. **63**, 2506 [1930] (mit J. Fischer).
181. Über quartäre Arylsulfurylalkylammoniumsalze, B. **64**, 1736 [1931] (mit W. Zeh).

182. Die Allgegenwart von Stickoxyden, B. **64**, 1776 [1931] (mit W. Gohdes).
183. Herstellung von Ammoniumsulfat, Dtsch. Reichs-Pat. 519 048, Kl. 12k, 28. 8. 1929, C. **1931** I, 2655 (mit A. Lainau).
184. Chemie der kristallinen Flüssigkeiten, Ztschr. Kristallogr. **79**, 61 [1931].
185. Über die kristallinen Flüssigkeiten, Ztschr. Kristallogr. **79**, 269 [1931].
186. Die mechanische Doppelbrechung der Flüssigkeiten im Zusammenhang mit der molekularen Gestalt, Ztschr. physik. Chem. [A] **152**, 47 [1931] (mit U. Kirchner).
187. Die Herstellung von Kunstkopalen, Chem.-Techn. Rdsch. **46**, 106 [1931].
188. Die Gewinnung synthetischer Harze aus Lignin, Farbe und Lack **1931**, 183 [1931].
189. Einwirkung von Dicyan auf β -Aryl-hydroxylamine, B. **65**, 359 [1932] (mit F. Hoelkeskamp u. P. Günther).
190. Alkaliborfluoride, Alkalifluorsulfonate und Kaliumpererrhenat, B. **65**, 535 [1932] (mit J. Hollatz u. J. Fischer).
191. Die Richtung der Kohlenstoffvalenzen in Benzolabkömmlingen, B. **65**, 1101 [1932] (mit A. Apel).
192. Die mechanische Doppelbrechung der Öle im Zusammenhang mit molekularer Gestalt und Assoziation, B. **65**, 1756 [1932] (mit J. Fischer).
193. Bestimmung und Trennung von Formaldehyd und Acetaldehyd mittels Methons, Ztschr. analyt. Chem. **77**, 321 [1929] (mit C. Ihle u. H. Volkholz).
194. Schmelzpunkt und Siedepunkt des Kaliumpererrhenats, B. **66**, 1534 [1933] (mit G. Dalichau).
195. *p*-Azoxybiphenyl und *p*-Azobiphenyl, B. **66**, 1666 [1933].
196. Bemerkungen über Systeme mit gemischten Dimensionen, Trans. Faraday Soc. **29**, 899 [1933].
197. Suprakristallinität von *p*-Azoxybenzoesäure, Trans. Faraday Soc. **29**, 902 [1933].
198. Bemerkungen über flüssig-kristalline Harze und Lacke, Trans. Faraday Soc. **29**, 907 [1933] (mit S. Baentsch).
199. Cyclopentanon und Cyclohexanon, Trans. Faraday Soc. **29**, 910 [1933].
200. Der Polymorphismus flüssiger Krystalle. Eine Demonstration, Trans. Faraday Soc. **29**, 913 [1933].
201. Krystalle und Molekeln als mischdimensionale Systeme, Naturwiss. **21**, 781 [1933].
202. Zur Aminometrie von Alkaloiden, B. **67**, 145 [1934].
203. Die Isomerie der kristallin-flüssigen *p*-Phenetol-azoxy-benzoesäureester, B. **67**, 1556 [1934] (mit A. Frölich).
204. Über die isomeren *p*-Aminoazoxybenzole, Journ. prakt. Chem. **140**, 193 [1934] (mit H. Schuster).
205. Über *p*-Phenyl-zimtsäure, B. **68**, 453 [1935].
206. Zur Kenntnis des *asym.* Diphenylhydrazins (Schmelzunterkühlung und Molekelgestaltung), B. **68**, 2269 [1935] (mit C. Bittins).
207. Über Suprakristalline organ. Verbindungen, Naturwiss. **24**, 113 [1936].
208. Mechanische Doppelbrechung der Öle im Zusammenhang mit molekularer Struktur und Assoziation, Ztschr. physik. Chem. [A] **178**, 93 [1936] (mit P. Specht).
209. Über die Beweglichkeit der Jodogruppe im *p*-Jodo-nitrobenzol, B. **70**, 146 [1937] (mit H. David).
210. Über die Polymorphie der kristallinen Flüssigkeiten, B. **70**, 1202 [1937].
211. Krystallin-flüssige Kombinationen von *p*-Azo-zimtsäureestern mit *p*-Azo-phenol-Derivaten, ein Beitrag zur Kenntnis der Assoziationsvorgänge, B. **70**, 2096 [1937] (mit R. Wilke, U. Haberland u. K. Ost).
212. Die kristallin-flüssigen und festen Formen des Anisal-*p*-amino-zimtsäureäthylesters, $C_{10}H_{10}O_3N$, Ztschr. Kristallogr. **97**, 485 [1937] (mit R. Wilke, H. Hempel, U. Haberland u. J. Fischer).
213. Die Polymorphie der kristallin-flüssigen Aryliden-*p*-aminozimtsäureester, ein Beitrag zur Kenntnis der Assoziationsvorgänge, B. **71**, 501 [1938] (mit R. Wilke, U. Haberland, K. Thinius, H. Hempel u. J. Fischer).
214. Schmelzpunktserniedrigung durch gemischte Struktur der Molekeln von kristallinfesten und kristallin-flüssigen Substanzen, B. **71**, 1688 [1938] (mit K. Ost).