

**Untersuchungen  
zum Auftreten von Schmelzpunktalternanzen  
in isomeren und homologen Reihen**

Protokoll zum Analytikteil des ACF-Praktikums  
vom 13.02. – 29.03.2006  
bei Dr. Carsten Schauerte  
im Arbeitskreis von Professor Dr. M. U. Schmidt  
am Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der J. W. Goethe-Universität

Stephan Frömmel  
Margaretenstraße 8  
D - 60489 Frankfurt am Main

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>2</b>
<b>Einleitung .....</b>	<b>3</b>
<b>Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
<b>Theoretischer Teil.....</b>	<b>8</b>
<i>Datensammlung.....</i>	<i>8</i>
<i>Datenaufbereitung .....</i>	<i>10</i>
<i>Auswertung.....</i>	<i>11</i>
<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>23</b>
<i>Einleitung .....</i>	<i>23</i>
<i>Theoretische Grundlagen.....</i>	<i>23</i>
Röntgenbeugung .....	23
Pulverdiffraktometrie.....	24
Polymorphie .....	25
<i>Versuchsdurchführung- und auswertung.....</i>	<i>26</i>
<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>27</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>28</b>

## Einleitung

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen kommen in vielen Bereichen der Chemie eine große Bedeutung zu. Mit dem Wissen über die Struktur eines Reinstoffes lässt sich entscheiden, ob es sich dabei um ein Salz, ein kleines Molekül oder auch um ein Makromolekül wie etwa ein Polymer handelt und welche Eigenschaften dieser Stoff zeigen wird. Hierbei handelt es sich aber meist nur um die chemischen Eigenschaften, also wie sich dieser Stoff gegenüber anderen Substanzen verhalten wird oder wie stabil er ist.

Über die wechselseitigen Beziehungen von Teilchen in Festkörpern ist wenig bekannt. Dies hängt mit den schwachen, im atomaren Maßstab jedoch weitreichenden Wechselwirkungen der Teilchen innerhalb eines Festkörpers zusammen, die schwer zu erfassen sind. Viele dieser Wechselwirkungen sind attraktiv und sorgen für den Zusammenhalt des Festkörpers. Es treten aber auch repulsive Wechselwirkungen auf, die jedoch von der Summe der attraktiven Wechselwirkungen überkompensiert werden.

Ein weiteres Problem stellt das Verständnis der Entstehung von Festkörpern dar. Zuerst lagern sich nur wenige Atome oder Moleküle zusammen. Bei dieser ersten Aggregation gelten aber andere Gesetzmäßigkeiten als wenn danach hunderttausende oder mehr Moleküle in gegenseitige Wechselwirkungen treten. Ob und wie eine Umordnung der Moleküle beim Übergang von wenigen zu vielen beteiligten Molekülen auftritt ist weitestgehend nicht erforscht. Idealerweise entstehen Strukturen, die sich in alle drei Raumrichtungen regelmäßig fortsetzen – diese werden dann als Kristall bezeichnet. Für die Kristallentstehung ist es aber nicht ausreichend, nur die Summe der Wechselwirkungen im Kristall zu verstehen, sondern auch alle auftretenden Kräfte während der Kristallentstehung zu kennen. Von diesem detaillierten Wissen ist man jedoch noch weit entfernt, was auch der Grund für das lückenhafte Verständnis des Festkörpers ist. Zwar sind alle Eigenschaften eines festen Körpers charakterisierbar, jedoch nicht vorhersagbar. Zur Zeit sind die Festkörperstrukturen von etwa 300.000 Verbindungen, meist durch Röntgenbeugungsmethoden, genau bestimmt

worden. Eigenschaften des festen Zustandes sind unter anderem die Löslichkeit, die Härte sowie optische und magnetische Eigenschaften. Desweiteren gehört natürlich auch der Schmelzpunkt als am einfachsten zu bestimmende makroskopische Eigenschaft dazu, mit der jeder Reinstoff charakterisiert werden kann. Jedoch sind absolute Schmelztemperaturen nicht berechenbar.<sup>9-11</sup>

In den letzten Jahrzehnten wurde viel Forschungsarbeit in die supramolekulare Chemie investiert, die man als Bindeglied zwischen der molekularen und makroskopischen Welt ansehen kann. Auf diesem Verständnis beruht auch die Hoffnung, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen vorherzusagen, wie dies heute auch schon mit den Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen möglich ist. Ein Ansatz hierzu liefert auch die genauere Untersuchung von Schmelzpunktalternanzen isomerer und homologer Reihen.

Motivation dieser Arbeit ist, eine möglichst große Anzahl an isomeren und homologen Reihen von Verbindungen zu erfassen und deren Alternanzverhalten zu ermitteln. Diese Datensammlung soll dabei einen Überblick über das Alternanzverhalten der isomeren und homologen Reihen ermöglichen und eventuell auch einen allgemeinen Trend zum Auftreten von Alternanzen zu erkennen geben.

Eine Verknüpfung zwischen dem Schmelzpunkt einer Verbindung, also einer seiner makroskopischen Eigenschaften, und seinen submikroskopischen Eigenschaften, wie Kristallstruktur, Größe der Endgruppen oder auch Polarität der Endgruppen würde ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglichen.

## Grundlagen

Isomere Reihen sind Gruppen häufig kettenförmiger Moleküle, bei denen eine funktionelle Gruppe an der Kohlenstoffkette des Moleküls entlang verschoben wird, und die folglich auch die gleiche Summenformel besitzen.

Bei homologen Reihen wird die Kohlenstoffkette eines Moleküls von einem Vertreter zum nächsten jeweils um eine Methylengruppe erweitert. In homologen Reihen verändern sich die physikalischen Eigenschaften gleichmäßig mit zunehmender Anzahl Methylengruppen. Dazu gehören in Flüssigkeiten die Siedepunkte und Brechungsindices. Bei homologen Reihen der  $\alpha$ -Alkancarbonsäuren und  $\alpha,\omega$ -Alkandicarbonsäuren erkannte *Adolf Baeyer* 1877 wohl als erster, dass sich ihre Schmelzpunkte nicht monoton erhöhen wie ihre Siedepunkte, sondern alternieren. Die Schmelzpunkte der Homologen mit gerader Anzahl Kohlenstoffatome liegen dabei relativ höher als die der Homologen mit ungerader Kohlenstoffanzahl.<sup>12</sup>

Auch weitere physikalische Eigenschaften homologer Reihen wie Löslichkeiten, Sublimations- und Verbrennungsenthalpien zeigen dieses alternierende Verhalten.<sup>4</sup> Alle diese Eigenschaften stehen in Relation zu den Gitterenergien der Homologen. Dies weist darauf hin, dass das Phänomen der Alternanzen mit dem Festkörper, aber nicht mit der flüssigen Phase, in Verbindung steht.

Obwohl das Phänomen der Schmelzpunktalternanzen schon Ende des 19. Jahrhunderts beschrieben wurde, ist es bis heute noch nicht umfassend zu erklären und immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung. Während man sich bis in die 80er Jahre des 20. Jahrhunderts hauptsächlich mit  $n$ -Alkanen und ihren Derivaten beschäftigte, treten danach vornehmlich Arbeiten zu Schmelzpunktalternanzen von Co-Kristallen auf.

Die Forschung der letzten 130 Jahre auf diesem Gebiet hat zu einem besseren Verständnis der Schmelzpunktalternanzen von homologen Reihen geführt. Schnell wurde erkannt, dass es neben den homologen Reihen, bei denen Vertreter mit gerader Anzahl Kohlenstoffatome relativ höher schmelzen als die mit ungerader, auch solche homologe Reihen gibt, bei denen Vertreter mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome relativ höher schmelzen als die mit einer geraden Anzahl. Erstere werden als homologe Reihen mit normaler, letztere als solche mit inverser Alternanz bezeichnet.<sup>13</sup>

Als Grund für das Auftreten inverser Alternanzen wird angenommen, dass die vorhandenen funktionellen Endgruppen der Homologen im Festkörper ein ähnliches Volumen benötigen wie eine Methylgruppe. Substituiert man nun diese Endgruppe eines Moleküls mit ungerader Kohlenstoffanzahl durch eine Methylgruppe, treten keine Veränderungen in der Kristallstruktur auf und das Molekül verhält sich wie eines mit gerader Kohlenstoffanzahl. Daraus folgt, dass die Homologen mit ungerader Kohlenstoffanzahl einen relativ höheren Schmelzpunkt aufweisen als solche mit gerader Kohlenstoffanzahl.

Homologe Reihen treten nicht nur bei einfach substituierten, sondern auch bei zwei- und dreifach substituierten terminalen Kohlenstoffatomen auf. Desweiteren kann Alternanz auch auftreten, wenn nicht nur eine, sondern mehrere Alkylketten vorliegen und diese jeweils um eine Methylengruppe erweitert werden.

Meist tritt Alternanz nicht gleich mit Beginn einer homologen Reihen auf. Der Bereich bis zum Auftreten der Alternanz wird als Induktionsphase bezeichnet und ist abhängig von der Größe und Art der Endgruppen.

*F. Breusch* geht davon aus, dass die nicht vorhandene Alternanz der Anfangsglieder auf eine noch unregelmäßige Packung im Kristall zurückgeht. Bei kurzer Kettenlänge überwiegt der Einfluss der Endgruppen, während mit zunehmender Kettenlänge die intermolekularen Wechselwirkungen des Kohlenstoffgerüsts überwiegen und so die Kristallstrukturen der geradzahligen und ungeradzahligen Homologen vergleichbar werden. Mit größer werdenden terminalen Substituenten vergrößert sich auch die

Induktionsphase von vergleichbaren homologen Reihen. Aus der Größe der Endgruppen lässt sich also die Länge der Induktionsphase abschätzen.<sup>4</sup>

Dass auch isomere Reihen alternieren können, sieht man, wenn die Schmelzpunkte gegen die Position des durch das Molekül verschobenen Substituenten aufgetragen werden. Als „Substituent“ sind hierbei sowohl funktionelle Gruppen, Alkylketten als auch Doppel- und Dreifachbindungen möglich. Dabei wird die Position des Substituenten systematisch vom ersten Kohlenstoffatom an durch das Gerüst hindurch variiert. *F. Breusch* hat hierzu eine große Anzahl Reihen charakterisiert. Meist treten jedoch glockenförmige Verläufe der Schmelzpunkte auf.<sup>4</sup>

Ein weiteres alternierendes System stellen Co-Kristalle dar. Hier werden aus zwei unterschiedlichen Verbindungen, in der Regel Alkanderivate und eine weitere Verbindung, Co-Kristalle gebildet. Bei dem Alkanderivat wird dabei die Kettenlänge variiert, während das zweite Molekül stets unverändert vorliegt.

Der bei kleiner Kettenlänge vorliegenden Induktionsphase steht bei großer Kettenlänge die Konvergenz der Schmelzpunkte gegenüber. Die Schmelzpunkte der Vertreter einer homologen Reihe mit geradzahligem und ungeradzahligem Kohlenstoffanzahl in der Kette nähern sich mit zunehmender Kettenlänge einem gemeinsamen Grenzwert an, der weitestgehend von der Anzahl der Kohlenstoffatome innerhalb der Kette bestimmt wird. Als Grenzwert der Schmelzpunkte der homologen Reihen könnte man den Schmelzpunkt eines hypothetischen, unendlich langen, kristallinen *n*-Alkans annehmen.<sup>14</sup>

# Theoretischer Teil

## Datensammlung

Die Daten der Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien wurden aus verschiedenen Artikeln und Nachschlagewerken zusammengestellt und durch Daten aus Online-Datenbanken ergänzt.<sup>15,16</sup> Die Arbeiten von *F. Breusch* aus den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts stellen einen sehr umfassenden Überblick über die Forschungen auf dem Gebiet der homologen und isomeren Reihen der damaligen Zeit dar. Viele der zu erfassenden Daten lagen in Tabellenform vor und konnten direkt übernommen werden.<sup>5,7,17-31</sup> Verschiedene Reihen lagen jedoch nur in Form von Graphiken vor.<sup>4</sup> Diese Graphiken wurden durch Einscannen digitalisiert, und anschließend mittels des Programmes Un-Scan-It 6.0 die Daten aus den Graphiken extrahiert.<sup>32</sup>

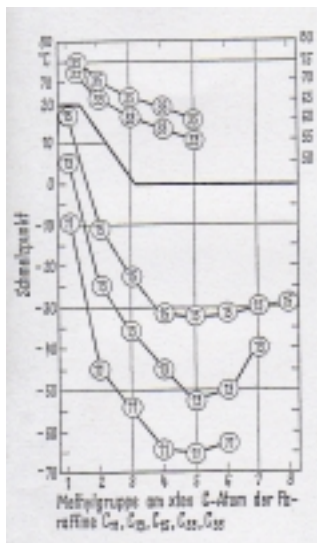


Abb. 1: Scan einer isomeren Reihe

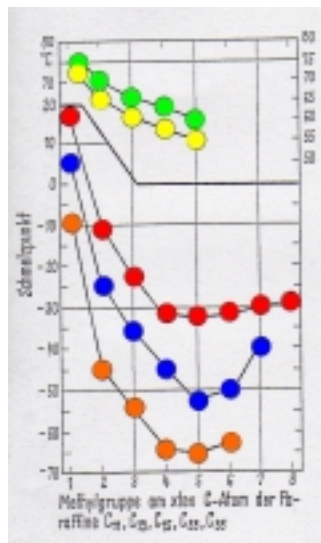


Abb. 2: Colorierter Scan der links abgebildeten isomeren Reihe zur Datendigitalisierung

X-Wert	Y-Wert
<b>Seite 138, Reihe 11</b>	
1	-8,84
2	-44,77
3	-54,10
4	-64,50
5	-65,58
6	-62,88

X-Wert	Y-Wert
<b>Seite 138, Reihe 33</b>	
1	72,37
2	65,78
3	61,36
4	58,32
5	55,42

<b>Seite 138, Reihe 13</b>	
1	5,89
2	-24,24
3	-35,45
4	-44,77
5	-52,75
6	-49,91
7	-39,78

<b>Seite 138, Reihe 35</b>	
1	75,68
2	70,62
3	66,20
4	63,84
5	60,53

<b>Seite 138, Reihe 15</b>	
2	-10,46
3	-22,21
4	-31,13
5	-31,94
6	-31,00
7	-29,50
8	-28,83

Tab. 1: Ergebnisse der Datendigitalisierung der links abgebildeten Scans. Die X-Werte definieren den Vertreter der isomeren Reihe, die Y-Werte geben die Schmelztemperatur an.



Dazu war es notwendig, die Datenpunkte in den Graphen einzeln zu colorieren, um die Digitalisierung mit diesem Programm zu ermöglichen. Jeder Reihe wurde eine Farbe zugeordnet, so dass die Zuordnung der Daten zu den verschiedenen Reihen innerhalb einer Graphik automatisiert werden konnte. Diese Art der Datensammlung wurde hauptsächlich bei den isomeren Reihen in einer Arbeit von *F. Breusch* angewendet.<sup>4</sup>

Da in anderen Arbeiten von *F. Breusch* verschiedene Reihen auch in Tabellenform zu finden waren, ließ sich die gute Genauigkeit dieser Digitalisierungsmethode bestätigen und die Datensammlung um noch fehlende Datenpunkte und -reihen ergänzen. Die Abweichungen zwischen den Schmelzpunkten, die aus den Scans ermittelt wurden, und denen aus Tabellen, liegen in der Regel unterhalb von einem Grad (vgl. Tabelle 2).<sup>6,8,33-44</sup>

Tabelle 2: Exemplarischer Vergleich der durch Einscannen ermittelten Schmelztemperaturen in °C (siehe die Spalten „Un-Scan-it 6.0“ und „Literaturwert“) mit den tabellarischen Werten anhand der isomeren Reihe der Monohydroxy-monoaceto-heneikosane<sup>4,8</sup>

C-Atom	Un-Scan-it 6.0	Literaturwert
2	61,09	59,9 - 60,6
3	77,78	76 - 78
4	70,96	70 - 71,8
5	72,72	71,8 - 72,8
6	51,70	50 - 51,3
7	58,81	55,5 - 58,8
8	53,38	52 - 53,5
9	63,40	62,2 - 63,8
10	52,61	50,8 - 52,4
11	64,28	63,7 - 64,7

## Datenaufbereitung

Nach der Zusammenstellung der Daten wurden für jede Reihe ein Excel-Tabellenblatt und ein Origin-Graph angefertigt, um vorhandene Alternanzen nicht nur aus den Tabellen, sondern auch optisch aus den Graphen erkennen zu können.<sup>45</sup> Zur besseren Visualisierung ist auf jedem Origin-6.0-Graphen neben dem Namen der Reihe auch noch das Grundmolekül dargestellt.

Insgesamt wurden so über 80 homologe und über 60 isomere Reihen erfasst. Folgende Übersicht zeigt die Gliederung der Datenwerte (Anlage 3):

### 1) Isomere Reihen

#### i) Alkane

- (a) Carboxy-Alkane
- (b) Hydroxy-Alkane
- (c) Hydroxy-Carboxy-Alkane
- (d) Hydroxy-Aceto-Alkane
- (e) Methyl-Alkane
- (f) Oxo-Alkane

#### ii) Alkene

#### iii) Säuren

- (a) Ketosäuren

### 2) Homologe Reihen

#### i) Monohomologe Reihen

- (a) *n*-Alkane
- (b)  $\alpha, \omega$ -Alkane
- (c)  $\alpha$ -Alkane
- (d) Alkansäuren
- (e) Co-Kristalle
- (f) Salzartige Verbindungen
- (g) Diverses

#### ii) Bihomologe Reihen

#### iii) Trihomologe Reihen

#### iv) Alkene

#### v) Fettsäuren

#### vi) Cyclen

## Auswertung

Alle erfassten Reihen werden getrennt nach isomeren und homologen Reihen in je einer Word-Tabelle für die anschließende Auswertung zusammengestellt (Anlage 1: Isomere Reihen, Anlage 2: Homologe Reihen).

Ein Problem stellt dabei die Quantifizierung der Alternanz dar. Die ersten Überlegungen gehen dahin, die Beträge der Differenzen der Schmelztemperaturen benachbarter Homologen zu erfassen und daraus den Mittelwert zu bilden. Dieser Ansatz wird jedoch wieder verworfen, da die Ergebnisse verschiedener Reihen nicht direkt miteinander vergleichbar geworden wären. Probleme wären beispielsweise bei den folgenden Serien aufgetreten:

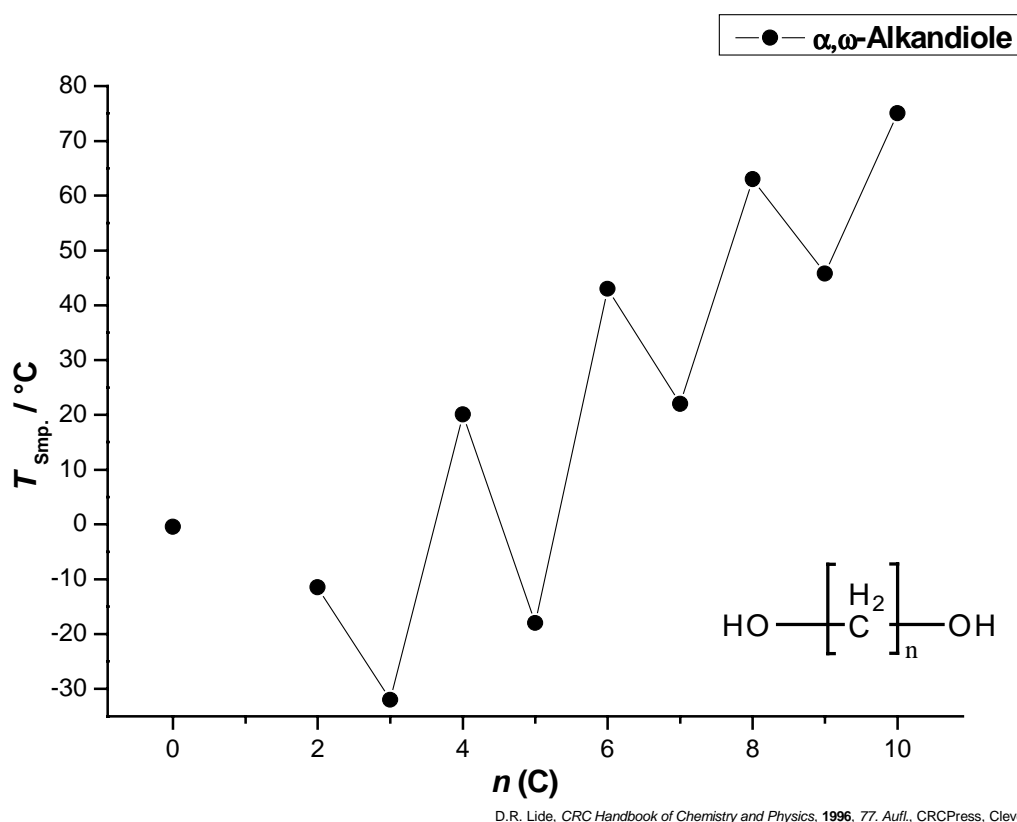


Abb. 3: Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -Alkandiole<sup>1</sup>

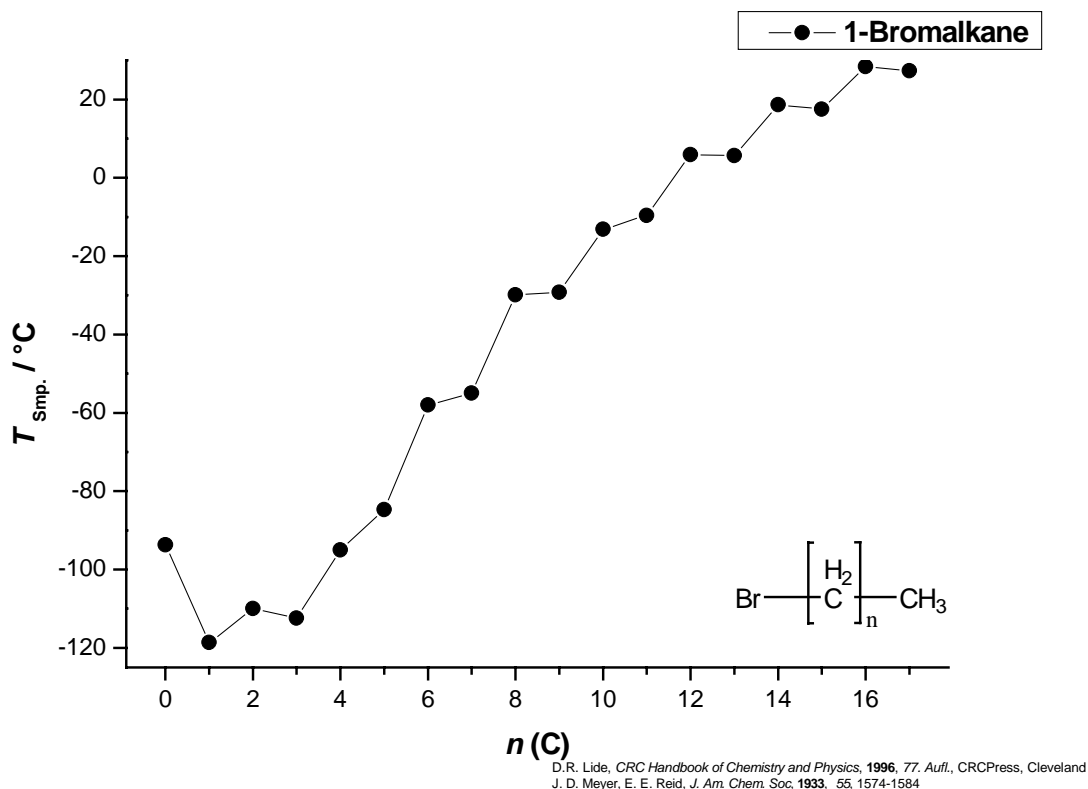


Abb. 4: Schmelzpunkte der 1-Bromalkane <sup>1,7</sup>

Bei Abbildung 3 ist die Alternanz klar zu erkennen, bei Abbildung 4 ist es schwieriger. Hier ist entscheidend, wie man Alternanz definiert hat. Legt man der Definition zugrunde, dass die absoluten Schmelzpunkte innerhalb der Reihen abwechselnd steigen und fallen müssen, trifft dies auf die  $\alpha, \omega$ -Alkandiole zu, nicht jedoch auf die 1-Bromalkane. Ähnliches lässt sich auch bei der Anwendung der Beträge der Differenzen benachbarter Schmelztemperaturen erkennen. Hier ist nicht mehr zu unterscheiden, ob der Schmelzpunkt einer Verbindung relativ höher oder tiefer liegt als der des vorangegangenen Homologen.

Aus diesem Grund wird ein anderes Verfahren zur Quantifizierung der Alternanz verwendet. Dazu wird versucht, durch den Verlauf der Schmelzpunkte eine Ausgleichskurve zu legen, so dass sich die Schmelzpunkte abwechselnd über- und unterhalb dieser Ausgleichskurve befinden. Der Bereich der Induktion sowie ggf. der Bereich, bei dem sich die Schmelzpunkte einem gemeinsamen Wert annähern, wird beim Einpassen der Ausgleichskurve nicht berücksichtigt (Abbildungen 5 und 6).

Als charakteristische Größe der Alternanz wird nun das Fehlerquadrat ( $R^2$ ) als Maß für die Abweichung der Werte von der Ausgleichsgeraden bestimmt. Liegen die Schmelzpunkte komplett auf der Ausgleichskurve, erhält man für das Fehlerquadrat den Wert 1; je größer die Abweichung wird, desto kleiner wird dann auch das Fehlerquadrat  $R^2$ .

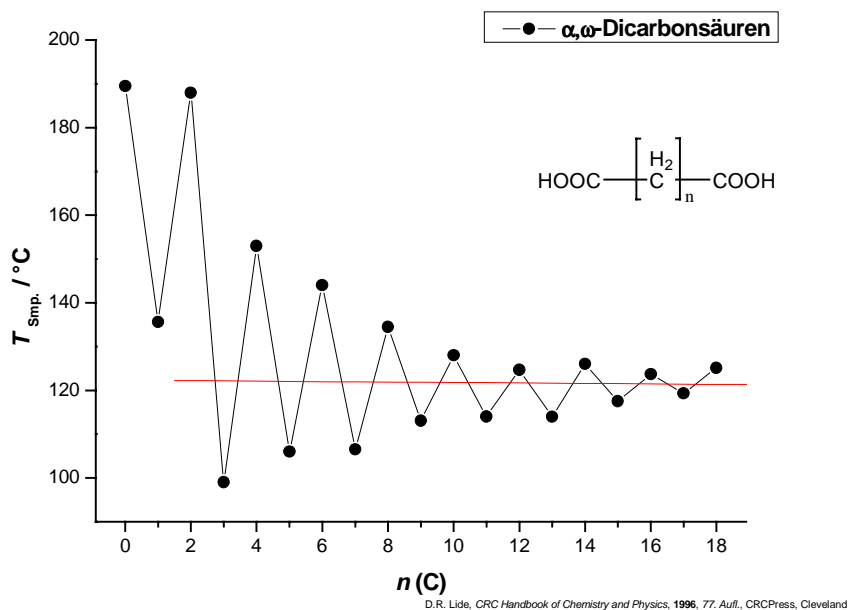


Abb. 5: Ausgleichsgerade durch die Schmelzpunkte der homologe Reihe der  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren <sup>1</sup>

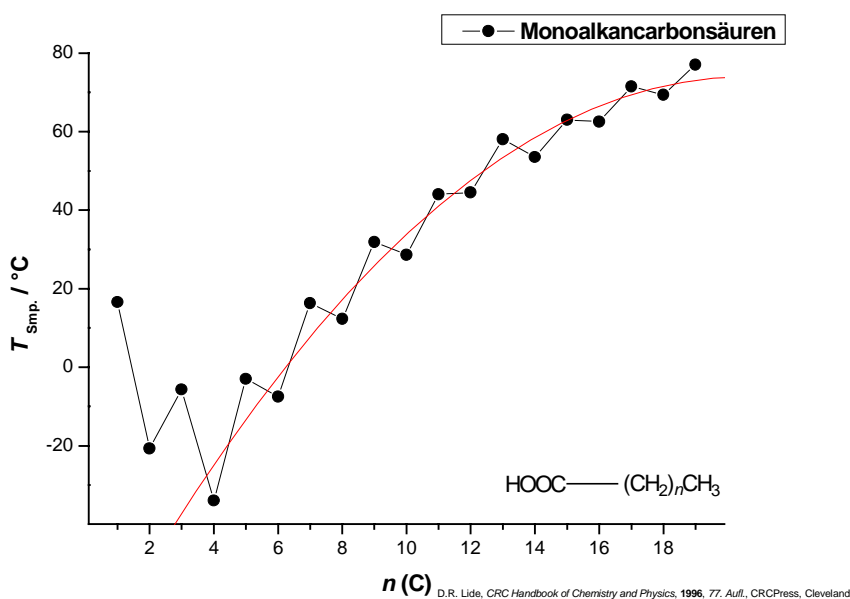


Abb. 6: Ausgleichsgerade durch die Schmelzpunkte der homologe Reihe der Monoalkancarbonsäuren <sup>1</sup>

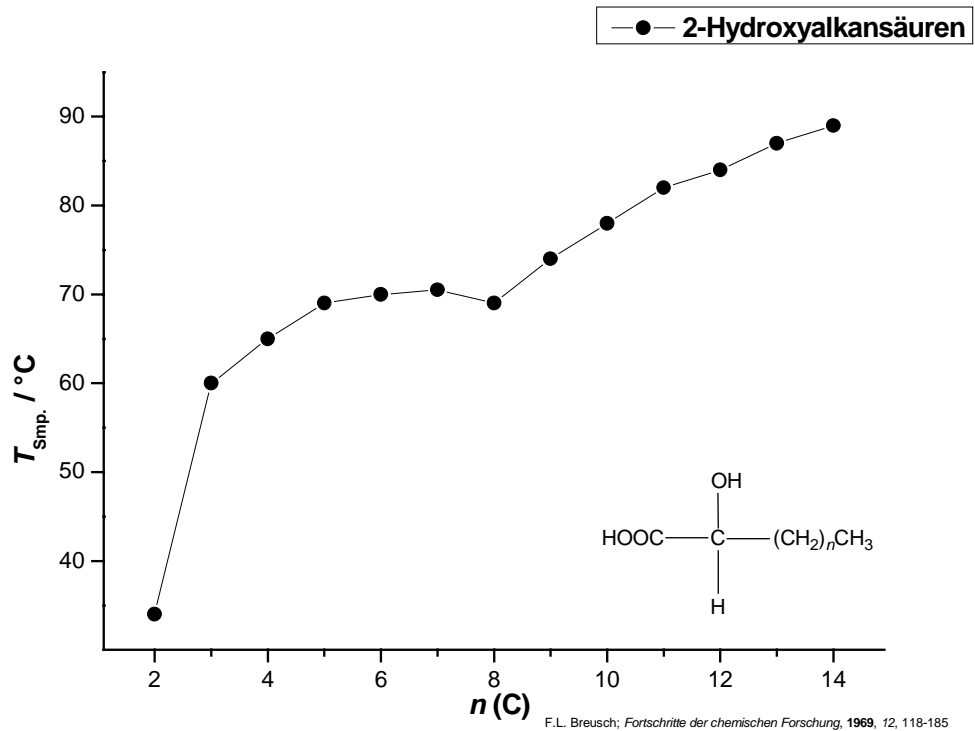


Abb. 7: Schmelzpunkte der 2-Hydroxyalkansäuren<sup>4</sup>

Bei Graphen, durch die keine Ausgleichskurve zu legen ist, weil keine Alternanz vorliegt, wird das Fehlerquadrat mit dem Wert 1 definiert. Abbildung 7 zeigt dies am Beispiel der 2-Hydroxyalkansäuren.

In Tabelle 3 und 4 werden die homologen und isomeren Reihen aufgeführt, bei denen es nicht möglich ist, Ausgleichskurven zur Ermittlung des Fehlerquadrates  $R^2$  zu bestimmen.

Tabelle 3: Homologe Reihen, durch die keine Ausgleichskurve zu legen war

$\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren	2-Alkyl-propan-2-ole	<i>tert</i> -Butylperester
$\alpha,\omega$ -Bromcarbonsäuren	5-Alkyl-nonan-5-ole	4-(4-Aminobenzylthio)phenole
2-Hydroxy-alkansäuren	14-Alkylheptakosan-14-ole	2,5-Di- <i>n</i> -alkoxy-1,4-benzochinone
2-Alkyl-2-hydroxyhexansäuren	15-Alkylnonakosan-15-ole	<i>cis</i> -2-Alkene
2,3-Dihydroxyalkansäuren	16-Alkylhentriakontan-16-ole	<i>trans</i> -2-Alkene
2,4-Dioxoalkansäuren	17-Alkyltritriakontan-17-ole	<i>cis</i> -3-Alkene
4,7-Dioxoalkansäuren	18-Alkylpentatriakontan-18-ole	<i>trans</i> -3-Alkene
Pyrazin-Carbonsäure-Cokristalle	19-Alkylheptatriakontan-19-ole	Cycloalkane
<i>N</i> -Alkyl-piperidiniumchloride	1-(Thiophen-2-yl)-alkan-1-ole	Cycloalkanone
Alkyl-triethyl-ammoniumchloride	4-Hydroxy-alkan-2-ole	Symmetrische Cycloalkandione
Alkyl-(2-naphthyl)-ammoniumbromide	Alkyl-4- <i>tert</i> -butylbenzoate	

Tabelle 4: Isomere Reihen, durch die keine Ausgleichskurve zu legen war

Monoketo-dekansäuren	Monomethyl-pentadekane	Monohydroxy-oktadekane
Monoketo-hexadekansäuren	Monomethyl-tetratriakontane	Monohydroxy-nonadekane
Monoketo-oktadekansäuren	Monomethyl-pentatriakontane	Monohydroxy-eikosane
Monoketo-tetrakosansäuren	Monohydroxy-monoaceto-oktadekane	Monohydroxy-heneikosane
Monomethyl-oktadekansäuren	Monohydroxy-monoaceto-dokosane	Monohydroxy-dokosane
<i>trans</i> -Undekene	Monohydroxy-monoaceto-trikosane	Monocarboxyoktadekane
<i>cis</i> -Undekene	Monohydroxy-monocarboxy-nonadekane	Monocarboxy-eikosane
Monooxo-oktadekane	Monohydroxy-monocarboxy-heneikosane	Monooxo-heptadekane
Monooxo-eikosane	Monohydroxy-monocarboxy-trikosane	Monomethyl-tritriakontane
Monooxo-heneikosane	Monohydroxy-tetradekane	Monohydroxy-trikosane
Monomethyl-undekane	Monohydroxy-pentadekane	Monocarboxy-nonadekane
Monomethyl-tridekane	Monohydroxy-heptadekane	Monocarboxy-heneikosane

Die ermittelten Fehlerquadrate werden dann nach ihrem Betrag sortiert und gegen die Verbindungen aufgetragen.

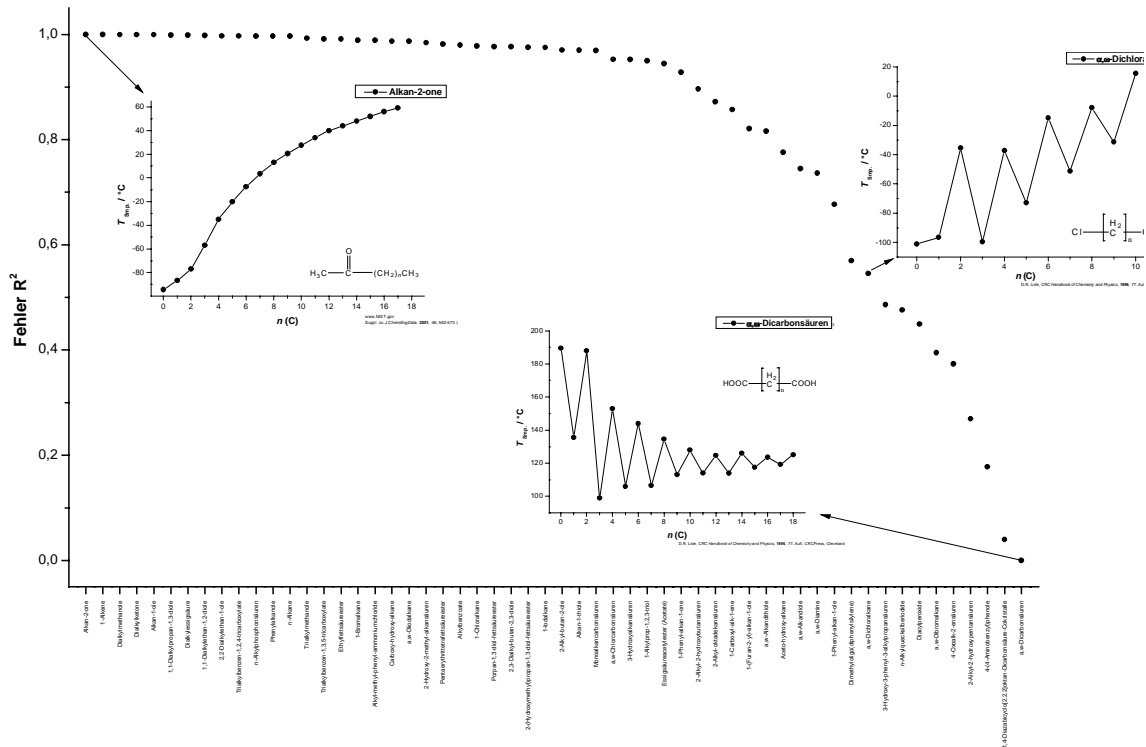


Abb. 8: Auftragung der Fehlerquadrate gegen die Verbindungen der homologen Reihen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Reihen, die keine Schmelzpunktalternanz zeigen, nicht mit aufgetragen. Diese sind in den Tabellen 3 und 4 aufgelistet. (Anlage 4)

In Abbildung 8, bei der die Graphen von drei homologen Reihen mit großem, mittlerem und kleinem  $R^2$ -Wert auch mit abgebildet sind, lässt sich gut erkennen, dass die Alkan-2-one nur eine sehr geringe Alternanz zeigen, während die Schmelzpunkte der  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren eine große Alternanz besitzen.

Jedoch ist aus dieser Auftragung keine Beziehung zwischen der Struktur der Molekülgruppen und dem Auftreten von Alternanz zu erkennen.



Deshalb werden die Daten der einzelnen Verbindungsgruppen analog der Gliederung nach ihren Funktionalitäten aufgetragen – auch diese Auftragung lässt aber keinen einheitlichen Schluss zur Beziehung zwischen Struktur und Alternanz zu.

Wie *F. Breusch* schon beschrieben hat, soll das Auftreten von alternierenden Schmelzpunkten unter anderen von der Größe der funktionellen Endgruppen abhängig sein.<sup>4</sup> Darum werden im nächsten Schritt die Volumina der funktionellen Endgruppen jeder Verbindung nach einem von *A. Gavezzotti* ermittelten Inkrementsystem berechnet.<sup>46</sup> Zur Auswertung werden die Fehlerquadrate gegen die Volumina der funktionellen Endgruppen aufgetragen.

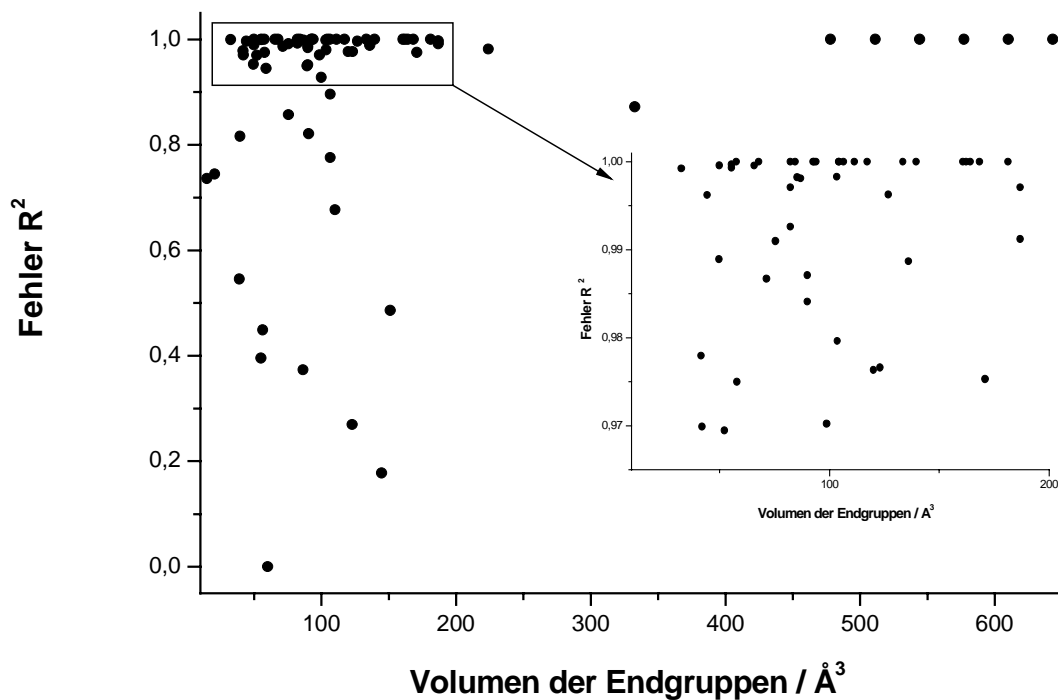


Abb. 9: Abweichung der Schmelzpunkte von der Ausgleichsfunktion in Abhängigkeit der Volumina der funktionellen Endgruppen in Å<sup>3</sup>.

In Abbildung 9 ist zu erkennen, dass Verbindungen, deren funktionelle Endgruppen ein kleineres Volumen als 200 Å<sup>3</sup> aufweisen, nahezu keine Alternanz aufzeigen. Zur besseren Übersicht wird der Bereich oben links im Graphen vergrößert und in einem weiteren Diagramm dargestellt. Auch hier

lässt sich der Trend, dass, im Fall von Zunahme der Endgruppenvolumina ( $>400 \text{ \AA}^3$ ), das Auftreten von Alternanz geringer wird, erkennen. Dies bestätigt die von *F. Breusch* gemachten Annahmen. Jedoch ist diese Tendenz nicht allgemeingültig anwendbar. Eine Vorhersage aufgrund der Endgruppenvolumina, ob Alternanz auftritt oder nicht, ist immer dann möglich, wenn die Endgruppen sehr groß werden. Bei kleineren Endgruppen ist eine gesicherte Vorhersage allerdings nicht möglich.

Bemerkenswert ist, dass Alternanz nicht nur bei homologen Reihen mit kettenförmigen Grundgerüst auftritt. Dies kann anhand der Arbeit zu den  $\alpha, \omega$ -Dimethyloligo-(diphenylsilylenen) von *Ichiro et al.* gezeigt werden.<sup>25</sup>

Bei der von *Okamoto et al.* erfassten Reihe der *n*-Alkylphosphonsäuren ist auffällig, dass die Schmelzpunkte im Bereich von 10 bis 17 Kohlenstoffatomen mit zunehmender Kettenlänge stetig fallen (Abbildung 10). Bei den *n*-Alkylcarbonsäuren ist dieses Phänomen nicht beobachtbar, die Schmelzpunkte in dieser homologen Reihe steigen in Richtung der größeren Homologen stetig an (Abbildung 11).<sup>5</sup>

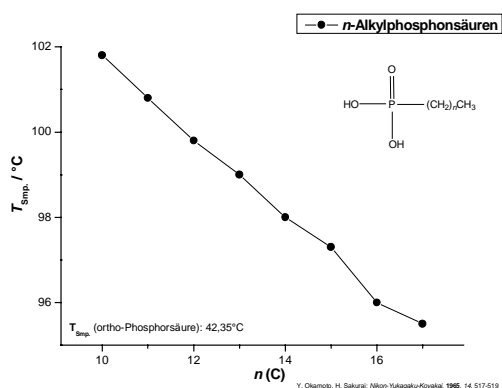


Abb. 10: Homologe Reihe der *n*-Alkylphosphonsäuren<sup>5</sup>

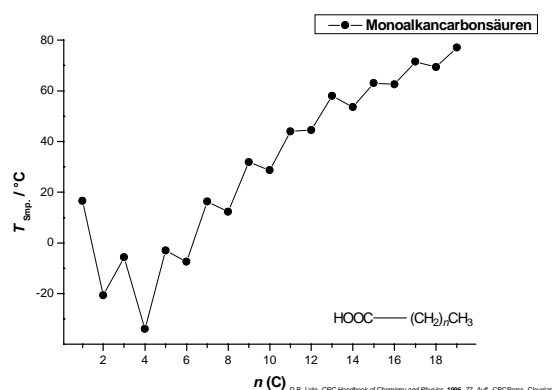


Abb. 11: Homologe Reihe der Monoalkancarbonsäuren<sup>1</sup>

1977 erfassten *Depmaier et al.* als erste eine Cokristall-Reihe. Bei den Tetrachloro-*bis*(ammoniumalkyl)-manganaten ist eine geringe Neigung zur Alternanz erkennbar.<sup>23</sup> *Bond* und *Braga et al* konnten anhand der Systeme Pyrazin/Monocarbonsäure bzw. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan/ $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäure zeigen, dass ausgeprägte Alternanz nicht nur bei Kristallen, die

aus einem Molekültyp bestehen, sondern auch bei Cokristallen auftreten kann.<sup>19,47</sup>

Homologe Reihen von salzartigen Verbindungen zeigen, wie *Breusch* feststellte, keine Alternanzen.<sup>4</sup>

Die Auftrags- und Auswertungsmethoden der homologen Reihen werden auch auf die isomeren Reihen angewendet. Alternanz tritt bei diesen eher selten auf, da isomere Reihen mit zwei gleichen Endgruppen meist einen glockenförmigen Verlauf der Schmelzpunkte beobachten lassen (Abbildung 12). Da zum Beispiel das 1-Hydroxy-tetradekan mit dem 14-Hydroxy-tetradekan identisch ist, tritt die zu beobachtende Spiegelbildsymmetrie auf. Bei den isomeren Reihen, deren Moleküle zwei unterschiedliche Endgruppen besitzen, tritt diese Symmetrie nicht auf, da hier keine identischen Moleküle vorhanden sein können (Abbildung 13).

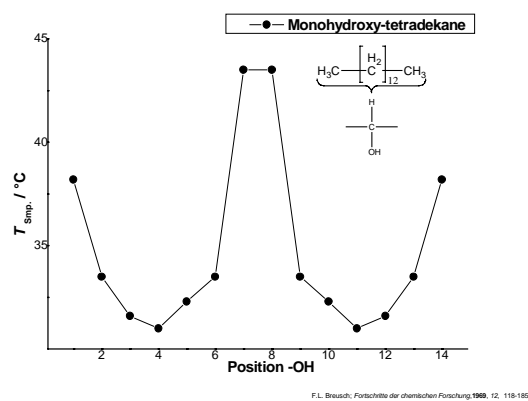


Abb. 12: Glockenkurve der isomeren Reihe der Monohydroxy-tetradekane<sup>4,6</sup>

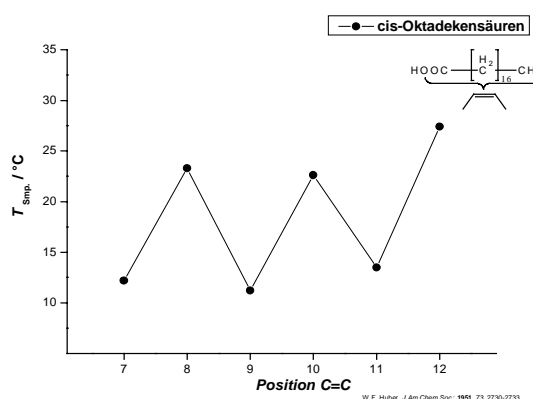


Abb. 13: Alternanz der isomeren Reihe der *cis*-Oktadekensäuren<sup>3</sup>

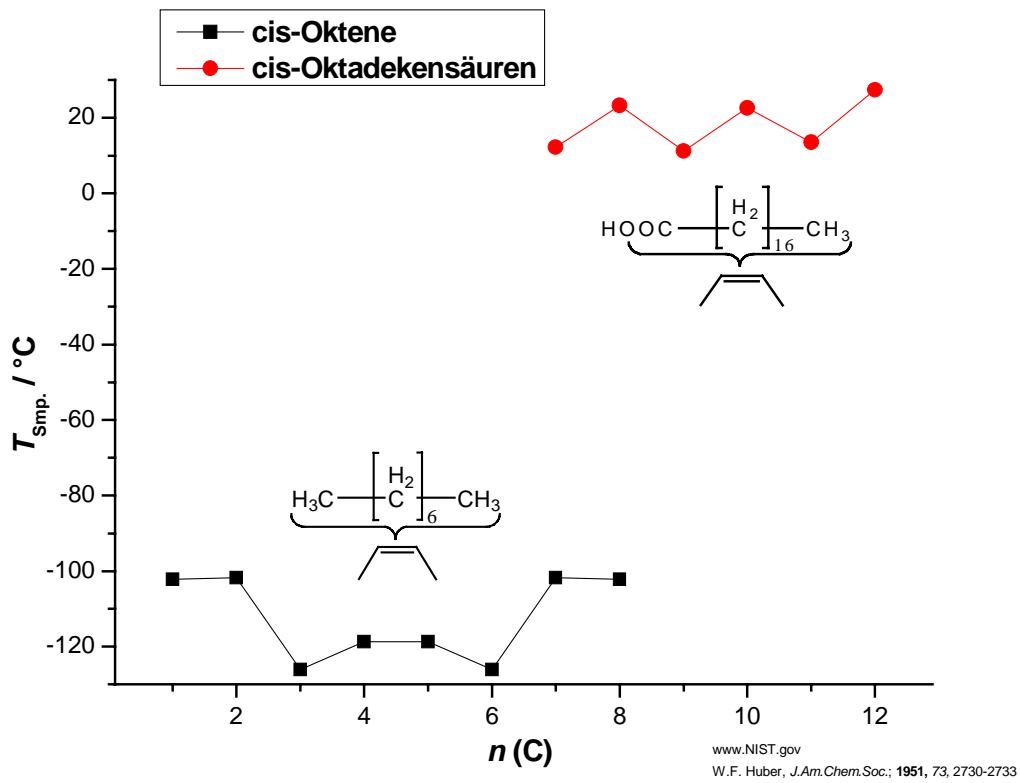


Abb. 15: Vergleich der Schmelzpunkte der *cis*-Oktene mit denen der *cis*-Oktadekensäuren<sup>3</sup>

In Abbildung 15 ist zu erkennen, dass sowohl die *cis*-Oktene wie auch die *cis*-Oktadekensäuren Schmelzpunktalternanz zeigen. Hierfür ist aufgrund der Struktur bisher noch keine Erklärung möglich.

Zur Bestimmung, ob eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung vorhanden ist, wurden die isomeren Reihen nach dem gleichen Schema aufgetragen wie die homologen Reihen.

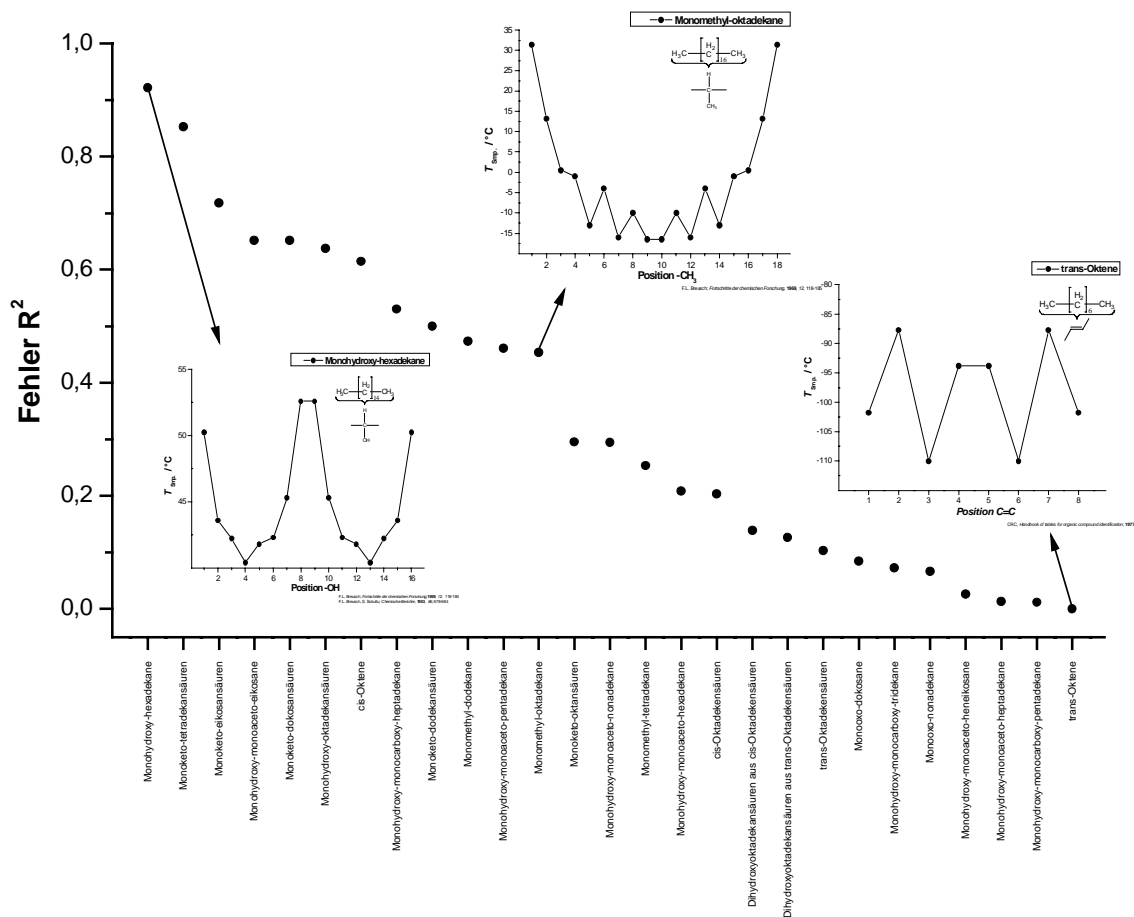


Abb. 15: Auftragung der Abweichung der Schmelzpunkte der isomeren Reihen gegen die Verbindungstypen. (Anlage 5)

Die Auftragung der Abweichungen der Schmelzpunkte von der Ausgleichskurve in Abbildung 15 zeigt, dass Alternanz auch bei den isomeren Reihen auftritt. Anhand der quantitativen Werte für das Fehlerquadrat lässt sich erkennen, dass der komplette Bereich zwischen Null und Eins für die Fehlerquadrate abgedeckt wird, ohne dass eine Anhäufung von Werten erkennbar ist, was bei der Auftragung der homologen Reihen (Abbildung 8) nicht der Fall ist. Bei diesen kumulieren sich etwa zwei Drittel der Abweichungen im Bereich zwischen 0,95 und 1,0.

Ein allgemeiner Trend zur Größe der auftretenden Alternanz in Bezug auf die funktionelle Gruppe ist aber nicht erkennbar. Eine große Anzahl isomerer Reihen zeigt keine Alternanz (Tabelle 4).

Auch bei den isomeren Reihen wurde versucht, anhand der Volumina der entscheidenden funktionellen Gruppen einen Einblick in die Beziehung von Struktur zu Schmelzpunkt zu erhalten. Zur Bestimmung der jeweiligen Volumina werden sowohl die entlang der Kohlenstoffkette verschobene funktionelle Gruppe als auch die terminalen funktionellen berücksichtigt.

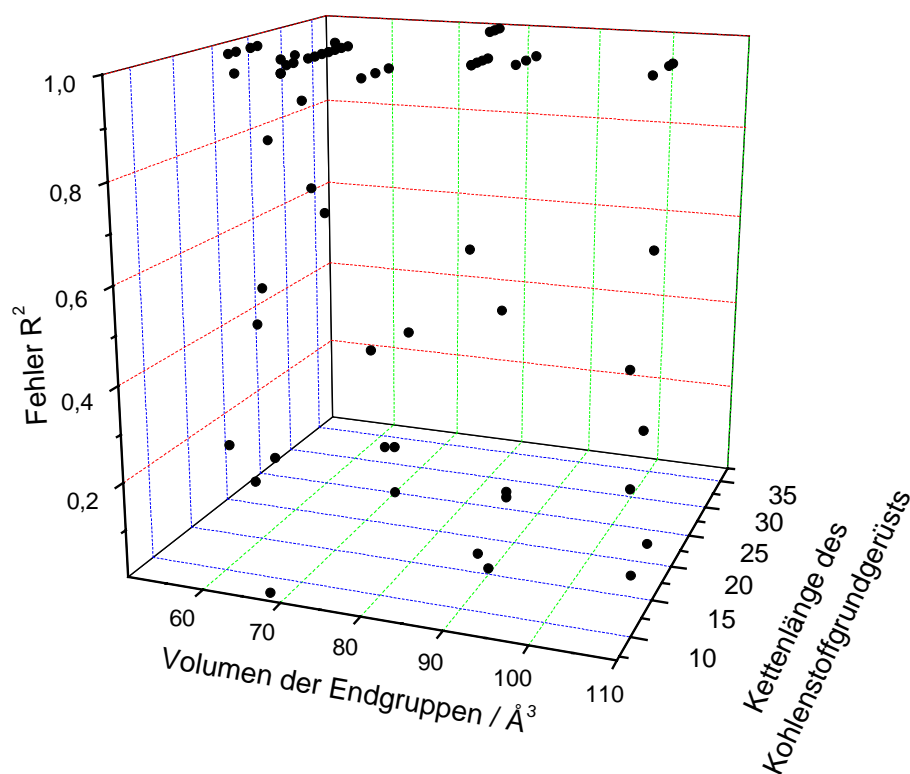


Abb. 16: Auftragung des Fehlers  $R^2$  gegen die Volumina der funktionellen Gruppen und die Kettenlänge des Kohlenstoffgrundgerüsts

In Abbildung 16 für isomere Reihen ist, ebenso wie auch bei den homologen Reihen (Abbildung 9), keine klar definierte Beziehung zwischen der Struktur und dem Auftreten von Alternanz erkennbar. Eine Beziehung der Fehlerquadrat-Werte zum Volumen der Endgruppen und der Kettenlänge des Kohlenstoffgrundgerüsts ist nicht erkennbar.

## Experimenteller Teil

### Einleitung

Während des experimentellen Teils des Praktikums sollte versucht werden, die Kristallstruktur des 1-Heptens aus Pulverdiffraktogrammen zu lösen. Es ist bekannt, dass bei 1-Hepten eine fest-fest-Phasenumwandlung auftritt. Für eine der beiden Phasen sowie für 1-Hexen und 1-Okten ist die Struktur aus Einkristalldaten bekannt. Die Struktur der anderen Phase sollte nun versucht werden, aus Pulverdaten zu lösen. Um aber Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bei Auftreten von Alternanz bestimmen zu können, sind mindestens vier aufeinanderfolgende Vertreter einer homologen Reihe nötig. Deswegen sollte anschließend versucht werden, die Struktur des 1-Nonens aus Pulverdaten zu lösen.

### Theoretische Grundlagen

#### Röntgenbeugung

1912 haben *von Laue, Friedrich* und *Knipping* durch Aufnahme eines Laue-Diagramms gezeigt, dass Kristalle als Beugungsgitter für Röntgenstrahlen dienen können. Damit haben sie auch die Wellennatur der Röntgenstrahlung bewiesen. Wenn nun kohärente, monochromatische Röntgenstrahlung (Primärstrahl) in einem ganz bestimmten Einfallswinkel  $\theta$  (Glanz- bzw. Braggwinkel) auf eine Netzebenenschar trifft, wird ein Teil der Strahlung so gebeugt, daß der abgelenkte Teilstrahl, der als Sekundärstrahl bezeichnet wird, den gleichen Winkel mit der Netzebenenschar einschließt wie der Primärstrahl. Die Beziehung zwischen dem Beugungswinkel  $\theta$ , der Wellenlänge  $\lambda$  des Röntgenstrahls und dem Netzebenenabstand  $d$  ist durch die Braggsche Gleichung gegeben:  $n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \theta$  (Abbildung 17)

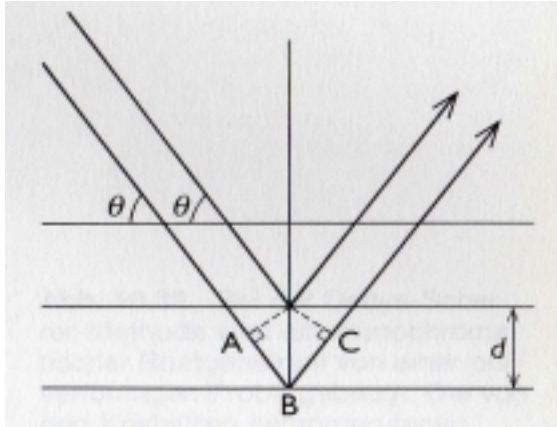


Abb. 17: Braggsche Reflexionsbedingung:  
 $\theta$  = Einfallswinkel  
 $d$  = Netzebenenabstand<sup>2</sup>

Weil äußerlich eine Ähnlichkeit mit der Reflexion eines Lichtstrahls an einem Spiegel besteht, werden die Beugung am Kristallgitter auch als Reflexion und die erhaltenen Beugungsmuster als Reflexe bezeichnet.

Heute verwendet man automatische Einkristalldiffraktometer (Abbildung 18) mit unterschiedlicher Geometrie. Dieser

Diffraktometertyp erlaubt es, beliebige Netzebenenscharen in Reflexionsstellung zum einfallenden Röntgenstrahl zu bringen und die Intensität des gestreuten Röntgenstrahls mit einem Zählrohr oder einem ortsempfindliche Detektoren zu messen.<sup>48</sup>

## Pulverdiffraktometrie

Neben den Einkristallverfahren gibt es auch Kristallpulvermethoden. Die wichtigste dieser Methoden ist das von *Debye* und *Scherrer* entwickelte

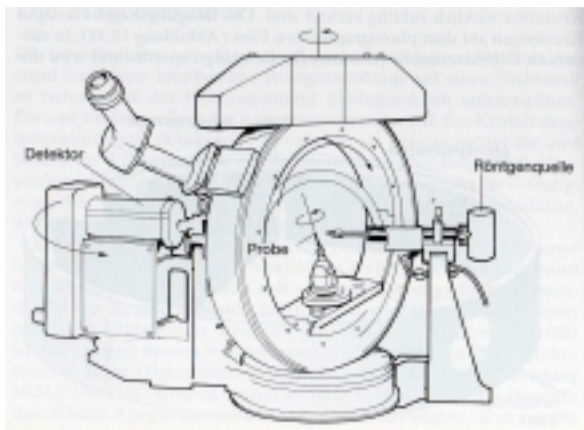


Abb. 18: Aufbau eines Diffraktometers<sup>2</sup>

Debye-Scherrer-Verfahren. Eine Probe der zu untersuchenden Substanz wird in einem zylindrischen Röhren von ca. 0,5 mm Durchmesser als feines Kristallpulver (Korngröße  $< 0,1$  mm) von monochromatischem Röntgenlicht durchstrahlt. Der Röntgenstrahl trifft dabei immer auf eine Vielzahl von Kriställchen, die

gerade so orientiert sind, daß die Bragg-Bedingung erfüllt ist (vgl. Seite 23). Die Gesamtheit der reflektierten Strahlen einer Netzebenenserie liegt auf einem Kegelmantel mit einem bestimmten Öffnungswinkel, nämlich  $\theta = \arcsin(n \cdot \lambda / 2d)$ .



Pulverdiffraktogramme dienen unter anderen in der Analytik zur Routine-Substanzcharakterisierung durch Vergleich der Diffraktogramme mit Diagrammen aus Datenbanken.

Um eine Kristallstruktur aus Pulverdaten zu ermitteln, müssen die Linien bestimmten Netzebenenscharen zugeordnet werden. Dies wird als Indizierung bezeichnet. Die Indizierung dient dazu, die Dreidimensionalität der Daten aus den Intensitäten der eindimensionalen Peakverteilung im Diffraktogramm zu ermitteln und die unbekannt Parameter der Elementarzelle zu erhalten. Dies funktioniert bei kubischen und hexagonalen Kristallstrukturen gut, während bei Strukturen mit niedrigerer Symmetrie oder auch mit schlechten Pulverdaten die Strukturermittlung mit heutigen Mitteln schwierig bis unmöglich ist.<sup>48</sup>

## **Polymorphie**

Als Polymorphie bezeichnet man das Auftreten von mehreren Kristallstrukturen der gleichen Verbindung. Die einzelnen Phasen können sich dabei ineinander umwandeln.

Man unterscheidet zwischen:

- ↳ *enantiotropen* Umwandlungen, bei denen sich eine kristalline Phase in eine andere reversibel umwandelt
- ↳ *monotrope* Umwandlungen bei denen sich eine (oft auch metastabile) kristalline Phase in eine andere irreversibel umwandelt
- ↳ Es können aber auch verschiedene Kristallphasen gleichzeitig nebeneinander vorliegen. Diese werden dann als *concomitant Polymorphs* bezeichnet.

## Versuchsdurchführung und -auswertung

Zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme wird 1-Hepten in eine Glaskapillare eingeschmolzen und diese auf dem Diffraktometer ausgerichtet. Anschließend wird die Probe im Kaltstickstoffstrom abgekühlt und somit bei einer Temperatur unter  $-122^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Die einzelnen Messungen erfolgen bei immer höher werdenden Temperaturen. Dabei ist zu beobachten, dass sich das jeweils aufgenommene Pulverdiffraktogramm verändert. Bei höheren Temperaturen wird es einem simulierten Diffraktogramm des 1-Heptens, das aus experimentellen Einkristallstrukturdaten abgeleitet wurde, zwar immer ähnlicher, stimmt jedoch nicht komplett mit ihm überein. Diese Phänomen tritt bei allen Messreihen auf und ist reproduzierbar. Durch sehr langsame Erhöhung der Temperatur zwischen den einzelnen Messungen ist eine Kristallphasenumwandlung im Bereich des Schmelzpunktes, der zu  $-122^{\circ}\text{C}$  bestimmt wurde, erkennbar.

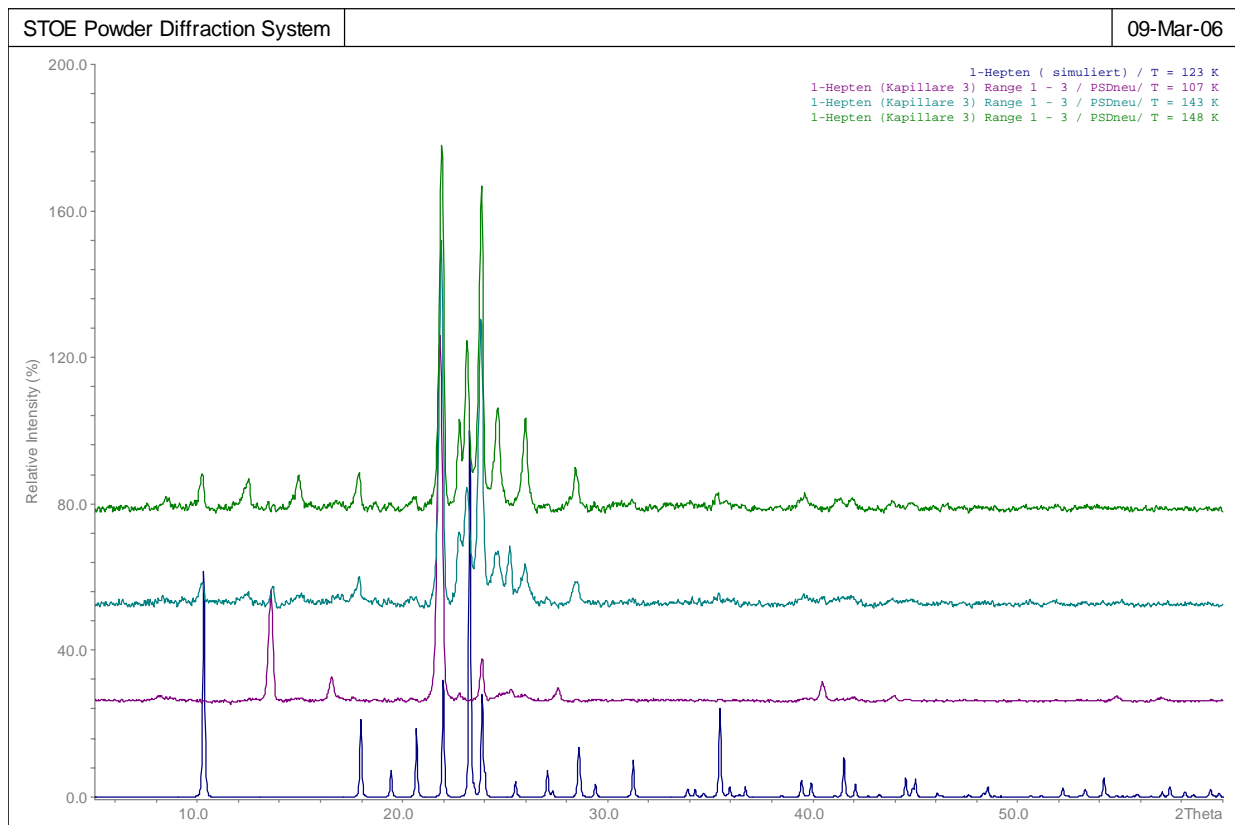


Abb. 23: Pulverdiffraktogramme des 1-Heptens  
blau: 123 K, simuliert  
violett: 107 K  
blaugrün : 143 K  
grün : 148 K

Eine Strukturvorhersage des kristallinen 1-Heptens war aufgrund der beobachteten Phasenumwandlung und der nebeneinander vorliegenden unterschiedlichen Phasen nicht möglich.

Es wurde kein Diffraktogramm einer reinen Kristallphase des 1-Heptens erhalten.

## Zusammenfassung

Ein einfacher allgemeingültiger Zusammenhang zwischen der Struktur einer Verbindung und deren Schmelzpunkt ist auch mit der relativ großen Datenmenge, die hier zusammengetragen wurde, nicht möglich. Weder über die Art der funktionellen Endgruppen noch über die Größe dieser funktionellen Endgruppen ist eine Vorhersage für das Auftreten von Alternanz möglich. Auch die Quantifizierung der Alternanz durch eine Ausgleichskurve ermöglicht keine tieferen Einblicke in die Voraussetzungen, die zum Auftreten von Alternanz notwendig sind.

*Chickos* hat einen anderen Ansatz zur Bestimmung der Alternanz publiziert. Dazu legt er jeweils eine Ausgleichskurve durch die Schmelzpunkte der Verbindungen mit gerader und durch jene mit ungerader Kohlenstoffanzahl. Diese beiden Kurven nähern sich für große Kohlenstoffkettenlängen einem gemeinsamen Grenzwert an.<sup>+49</sup>

Eine Möglichkeit der Vorhersage von Alternanz liegt noch in der Betrachtung der Kristallstrukturen der jeweiligen Reihen. Besitzen alle Verbindungen mit gerader Kohlenstoffanzahl in der Kette isostrukturelle Kristallpackungen und sind die mit ungerader Anzahl untereinander ebenfalls isostrukturell, so tritt Alternanz auf.<sup>50</sup> Dieser Zusammenhang ist aufwändiger zu analysieren und

<sup>+</sup> Um eine Quantifizierung der Alternanz zu ermöglichen, bestünde die Möglichkeit, die Fläche zwischen den beiden Kurven zu bestimmen. Die Fläche erhält man, indem man die obere Kurve von der unteren subtrahiert und diese Differenz integriert. Je größer die Alternanz ist, desto weiter liegen die beiden Kurven voneinander entfernt und desto größer wird nach Integration die erhaltene Fläche sein. Sind nun die Integrationsgrenzen verschiedener Reihen identisch, lassen sich die berechneten Flächen direkt vergleichen und können als ein Kriterium zur Quantifizierung der Alternanz dienen.

damit nicht so einfach beobachtbar wie der der Endgruppenart oder –größe, verspricht aber ein besseres Ergebnis auf der Suche nach der Struktur-Eigenschaftsbeziehung.

Die Möglichkeit der Vorhersage des Schmelzpunktes aus der Struktur heraus steht aber noch in weiter Ferne.

## Literaturverzeichnis

1. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 77 ed.; CRC Press, Cleveland: 1996.
2. Atkins, P. W. *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*; 1 ed.; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin Oxford: 1996.
3. Huber, W. F. *J. Am. Chem. Soc* **1951**, *73*, 2730-2733.
4. Breusch, F. L. Homologe und isomere Reihen. *Fortschritte der chemischen Forschung* **1969**, *12*, 118-185.
5. Okamoto, Y.; Sakurai, H. Crystals of long-chain n-alkylphosphonic acids. *Nihon-Yukagaku-Kyokai* **1965**, *14* (9), 517-519.
6. Breusch, F. L.; Sokullu, S. Synthese der D,L-Oxyparaffine mit 14 bis 23 Kohlenstoffatomen. *Chemische Berichte-Recueil* **1953**, *86* (6), 678-684.
7. Meyer, J. D.; Reid, E. E. Isomorphism and Alternation in the Melting Points of the Normal Alcohols, Acetates, Bromides, Acids and Ethyl Esters from C<sub>10</sub> to C<sub>18</sub>. *J. Am. Chem. Soc* **1933**, *55*, 1574-1584.
8. Breusch, F. L.; Baykut, F. Darstellung isomerer Reihen asymmetrischer DL-β-Hydroxy-β-Dialkyl-Propionsäuren. *Chemische Berichte-Recueil* **1957**, *90* (4), 526-531.
9. Cotterill, R. M. J. *J. Cryst. Growth* **1980**, *48*, 582.
10. Katritzky, A. R.; Jain, R.; Lomaka, A.; Petrukhin, R.; Maran, U.; Karelson, M. *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 261.
11. Needham, D. E.; Wei, I.-C.; Seybold, P. G. *J. Am. Chem. Soc* **1988**, *110*, 4186.
12. Baeyer, A. v. Über Regelmäßigkeiten im Schmelzpunkt homologer Verbindungen. *Ber.* **1877**, *10*, 1286.
13. Timmermans, J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1929**, *38*, 295.
14. Timmermans, J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1921**, *30*, 89.
15. NIST. 2006.  
Ref Type: Data File
16. *Beilstein Cross fire plus Reactions*, version BS0402; 2004
17. Balaban, A. T.; Klein, D. J.; March, N. H.; Tosi, M. P.; Ausloos, M. Phase-Transition Regularities in Critical Constants, Fusion Temperatures and Enthalpies of Chemically Similar Chainlike Structures. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1741-1745.
18. Boese, R.; Weiß, H. C.; Bläser, D. Die Schmelzpunktalternanz der kurzketigen n-Alkane: Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Propan bei 30 K und von n-Butan bis n-Nonan bei 90 K. *Angew. Chem.* **1999**, *11* (7), 1042-1045.

19. Bond, A. D. In situ co-crystallisation as a tool for low-temperature crystal engineering. *ChemComm* **2003**, 250-251.
20. Chickos, J. S.; Acree, W. E.; Liebmann, J. F. Estimating Solid-Liquid Phase Change Enthalpies and Entropies. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, 28 (6), 1535-1673.
21. Chickos, J. S.; Nichols, G.; Kweskin, S.; Frericks, M.; Reiter, S.; Wang, G.; Orf, J.; Carvallo, B.; Hillesheim, D. Evaluation of the Vaporization, Fusion, and Sublimation Enthalpies of the 1-Alkanols. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 475-482.
22. Dall'Acqua, L.; Della Gatta, G.; Nowicka, B.; Ferloni, B. Enthalpies and entropies of fusion of ten alkane- $\alpha,\omega$ -diamines  $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ . *J. Chem. Thermodynamics* **2002**, 34, 1-12.
23. Depmeier, W. The Uniqueness of the Propyl Compound in the Series  $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MnCl_4$  with  $n=1-10$ . *Journal of Solid State Chemistry* **1979**, 29, 15-26.
24. Howton, D. R. Empirical Melting-Point-Structure Relationships in the Normal Acetylenic Carboxylic Acids. *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 184-188.
25. Ichiro, I.; Kawakami, Y. Even-odd Effect of Chain Length on Glass-forming Property of Oligosilylenes. *MCLC* **2005**, 443, 219-228.
26. Keegstra, E. M. D.; van der Mieden, V.; Zwikker, J. W.; Jenneskens, L. W.; Schouten, A.; Kooijman, H.; Veldman, N.; Spek, A. L. Self-Organization of 2,5-Di-n-Alkoxy-1,4-benzoquinones in the Solid State. *Chem. Mater* **1996**, 8, 1092-1105.
27. Silbert, L. S.; Swern, D. Preparation of *t*-Butyl Peresters and Diacyl Peroxides of Aliphatic Monobasic Acids. *J. Am. Chem. Soc* **1959**, 81, 2364-2367.
28. Starkweather Jr., H. W. Melting and Crystalline Transition in Normal Perfluoralkanes and Poly(tetrafluoroethylene). *Macromolecules* **1986**, 19, 1131-1134.
29. Succaw, G. L.; Weakley, T. J. R.; Han, F. S.; Doxsee, K. M. Crystal engineering with bis(thiourea) derivatives. *J. Cryst. Growth* **2005**, 5 (6), 2288-2298.
30. Vangala, V. R.; Bhogala, B. R.; Dey, A.; Desiraju, G. R.; Broder, C. K.; Smith, P. S.; Mondal, R.; Howard, J. A. K.; Wilson, C. C. Correspondence between Molecular Functionality and Crystal Structures. Supramolecular Chemistry of a Family of Homologated Aminophenols. *J. Am. Chem. Soc* **2003**, 125, 14495-14509.
31. Zhang, Z. Y.; Frenkel, M.; Marsh, K. N.; Wilhoit, R. C. *Landolt-Börnstein, Thermodynamic properties of organic compounds and their mixtures (A)*; 1996.
32. *Un-Scan-It 6.0*, version 1.0; 2006
33. Breusch, F. L. Die Schmelzpunkte der isomeren und homologen Reihen der D,L-Oxyparaffine, Ketoparaffine und D,L-Paraffincarbonsäuren. *Chemische Berichte-Recueil* **1953**, 86 (6), 669-678.
34. Breusch, F. L.; Baykut, F. Darstellung der Di-*n*-Alkyl-Ketone mit 15 bis 22 C-Atomen. *Chemische Berichte-Recueil* **1953**, 86 (6), 684-688.
35. Breusch, F. L.; Ulusoy, E. Synthese der D,L-Di-*n*-Alkyl-Essigsäuren mit 19 bis 23 C-Atomen. *Chemische Berichte-Recueil* **1953**, 86 (6), 688-692.
36. Breusch, F. L.; Ulusoy, E.; Baykut, F. Die bi-homologe Reihe der symm-3-oxy-3,3-Dialkyl-Propionsäuren. *Chemische Berichte-Recueil* **1954**, 87 (7), 1056-1058.
37. Breusch, F. L.; Baykut, F.; Ulusoy, E. Synthese der bi-homologen Reihe der symm-Dialkyl-Glykolsäuren. *Chemische Berichte-Recueil* **1954**, 87 (7), 1058-1060.
38. Breusch, F. L.; Baykut, F. Synthese der bi-homologen Reihe der symm-1,3-Dioxy-3,3-dialkyl-propane. *Chemische Berichte-Recueil* **1954**, 87 (7), 1060-1061.
39. Breusch, F. L. Über bihomologe Reihen. *Chemische Berichte-Recueil* **1954**, 87 (7), 1051-1056.
40. Breusch, F. L.; Oguzer, M. Synthese der bi-homologen Reihe der symm-Phenyl-Dialkyl-Methanole. *Chemische Berichte-Recueil* **1954**, 87 (7), 1061-1062.

41. Breusch, F. L.; Oguzer, M. Synthese der homologen Reihen der Alkyl-Phenyl-Ketone und der D,L-Alkyl-Phenyl-Carbinole. *Chemische Berichte-Recueil* **1954**, 87 (9), 1225-1228.
42. Breusch, F. L.; Oguzer, M. Darstellung der di-homologen, tri-homologen und tetra-homologen Reihen der Methan-Methylol-Fettsäureester. *Chemische Berichte-Recueil* **1955**, 88 (10), 1511-1519.
43. Breusch, F. L.; Baykut, F. Die tri-homologe Reihe der Trialkyl-Methanole. *Chemische Berichte-Recueil* **1955**, 88 (7), 913-917.
44. Breusch, F. L.; Hersek, S. Homologe Reihe von Trialkyl-Carbinolen mit zwei identischen Alkylgruppen - Einfluss der Grundgruppe auf die homologe Reihe. *Chemische Berichte-Recueil* **1957**, 90 (10), 2353-2362.
45. *OriginPro 7.5*, 2003
46. Gavezzotti, A. *Structure Correlation*; Verlag VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio: 1994; Vol. 2.
47. Braga, D.; Maini, L.; Sanctis, G. d.; Rubini, K.; Grepioni, F.; Chierotti, M. R.; Gobetto, R. *J. Chem. Eur.* **2003**, 9, 5538.
48. Falbe, J.; Regnitz, M. *Römpp Lexikon Chemie*; 10 ed.; Georg Thieme Verlag: 1995.
49. Chickos, J. S.; Nichols, G. Simple Relationships for Estimation of Melting Temperatures of Homologous Series. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, 46, 562-573.
50. Schauerte, C. Zur Beziehung der Festkörperstruktur und ihren Eigenschaften. Dissertation, Universität Essen, 1999.