

schon hinter dem Ofen aufgefangenen wurden etwa 40 g Chlorammonium erhalten. — Als alles Benzol, 27 g, abdestilliert war, stieg das Thermometer rasch auf 180°, bei welcher Temperatur etwa 50 g Anilin abdestillierten. Das Thermometer blieb dann bei 192° einige Zeit stehen, und es gingen 5 g Benzonitril über, welches durch Überführung in Benzoesäure identifiziert wurde. Schließlich destillierten bei 330° noch 10 g Carbazol, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 238° zeigte. — Im Destillierkolben verblieben 22 g einer pechartigen Masse.

419. D. Vorländer und Otto Nolte: Zwei isomere Formen des wasserfreien Natriumacetats.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1913.)

Das wasserfreie Natriumacetat wird als Kondensationsmittel gewöhnlich im »frisch geschmolzenen« Zustande empfohlen und angewendet. Auch im Handel befindet sich »geschmolzenes Natriumacetat«. Die Entwässerung des käuflichen Natriumacetat-Trihydrats durch Schmelzen mag zwar den Vorteil bieten, daß möglichst rasch und sicher alles Wasser vertrieben wird — das Trihydrat schmilzt bekanntlich unterhalb 100° zunächst in Krystallwasser, erstarrt dann während der Entwässerung und schmilzt zuletzt als wasserfreies Salz bei 320° —, aber notwendig ist das Schmelzen des wasserfreien Salzes keinesfalls. Das Trihydrat verliert sein Wasser allmählich schon im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure, sehr rasch bei 90–150°, und man könnte auch dieses wasserfreie Salz, welches nicht »geschmolzen« ist, als Kondensationsmittel verwenden. Bei dem Schmelzen erfolgt stets eine geringe Zersetzung und Braunfärbung des wasserfreien Salzes. Ob das entwässerte Salz in mehreren krystallinisch-festen Formen existiert, deren Verschiedenheit bei der Verwendung als Kondensationsmittel vor oder nach dem Schmelzen bemerkbar werden könnte, war bisher nicht untersucht worden.

Außer dem Trihydrat und dem durch völliges Entwässern bei niederer oder höherer Temperatur erhaltenen wasserfreien Natriumacetat kennt man noch ein drittes Salz, welches beim Schmelzen oder Krystallisieren des Trihydrats entsteht und von einigen Forschern als wasserärmeres Hydrat (Jeannel 1866, Zettnow 1871, Pickering 1882, Lescoeur 1888, Duleski 1909, Gernez 1909), von andren als wasserfreies Salz (Reischauer 1860, Baumbauer 1868,

Müller-Erzbach 1888, Miller und Green 1909) angesprochen wird. Das Salz findet infolge dieser Widersprüche und vielleicht auf Grund der Angabe von Miller¹⁾ und Green²⁾, daß es nichts anderes sei als wasserfreies Natriumacetat, nach Löslichkeit und Krystallform identisch mit dem durch Schmelzen entwässerten Natriumacetat, in den meisten Lehrbüchern gar keine Erwähnung³⁾.

Da uns bei einer früheren Untersuchung die Alkalisalze der Carbonsäuren in zahlreichen krystallinisch-festen und -flüssigen Formen begegnet waren⁴⁾ — propionsaures Natrium und essigsaures Rubidium existieren in zwei krystallinisch-festen Phasen —, so hatten wir besonders auch nach genauerer Durchsicht der Mitteilungen von Miller und Green Anlaß zum Zweifel, ob der Beweis für die Identität der wasserfreien Natriumacetate verschiedener Darstellung erbracht sei. Nach Green ist das unterhalb 100° aus geschmolzenem Trihydrat gebildete Natriumacetat wasserfrei, weil es nur 0.3—0.02 % Wasser enthalten soll; Green hat jedoch seine Krystalle nach dem Abschleudern der Hydrat-Mutterlauge einige Stunden bei 95° getrocknet, und dann könnte das Salz wohl wasserfrei erscheinen, auch wenn es ursprünglich Krystallwasser enthalten hätte. Der Umstand, daß die abgeschleuderten Krystalle bei der Trockenoperation Form und Glanz behielten, beweist nichts gegen die Existenz eines niederen Hydrates. Daß der Schmelzpunkt des fraglichen Salzes übereinstimmt mit dem bei höherer Temperatur entwässerten Salze, ist kein Beweis für die Identität der beiden, weil das bei niederer Temperatur getrocknete Salz möglicherweise beim Erhitzen in das andere Salz übergeht, so daß schließlich beide Präparate den gleichen Schmelzpunkt haben. Aus einem ähnlichen Grunde kann der Zersetzungspunkt von Trihydrat in das fragliche wasserfreie Salz (und Wasser) durch Zusatz von »geschmolzenem«, wasserfreiem Natriumacetat unbeeinflusst bleiben, selbst wenn beide wasserfreien Salze verschieden wären. In der Identität der Krystallformen beruft sich Green auf Haushofer⁵⁾, der vor Jahren ein Natriumacetat beschrieben hat, das aus essigsaurer, alkoholischer Lösung in langen, dünnen Nadeln krystallisierte.

Wir haben nun eine Untersuchung über die verschiedenen Natriumacetate durchgeführt und Folgendes festgestellt:

¹⁾ Journ. of phys. Chem. **12**, 649 [1909]. C. **1909**, I, 836.

²⁾ Journ. of phys. Chem. **12**, 655 [1909]. C. **1909**, I, 837.

³⁾ Gmelin-Kraut, Handb. II [1], 452; Abegg, Handb. II [1], 315.

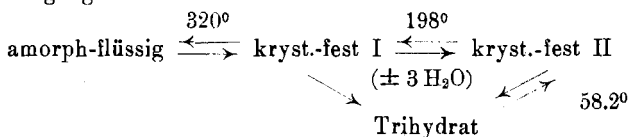
⁴⁾ Vorländer, B. **43**, 3120 [1910].

⁵⁾ Z. Kr. **4**, 572; J. **1880**, 763; Groth, Handb. chem. Kryst. III, 59 und 64.

1. Das unterhalb 100° beim Schmelzen von Natriumacetat-Trihydrat entstehende oder aus der Schmelze beim Abkühlen kristallisierende Salz ist tatsächlich kein wasserärmeres Hydrat von konstanter Zusammensetzung, sondern wasserfreies Natriumacetat, dessen Krystalle nach dem Abzentrifugieren und Abpressen auf Tontellern wechselnde Mengen von Trihydrat enthalten, wenn die eingelagerten Reste der Mutterlauge zum Trihydrat erstarrt sind. Niedere Hydrate zwischen Trihydrat und wasserfreiem Salz lassen sich nicht nachweisen. Hierin stimmen unsere Ergebnisse mit denen von Miller und Green überein.

2. Das aus dem Trihydrat durch Entwässern bei niederer Temperatur, durch Schmelzen des Trihydrats oder durch Erstarren der Trihydrat-Schmelze hervorgehende wasserfreie Natriumacetat ist nicht identisch mit dem oberhalb 200° entwässerten oder im wasserfreien Zustande geschmolzenen und wieder erstarrten Salz¹⁾. Beide Salze sind im Gegensatz zu den Beobachtungen von Green auch in der Krystallform ganz verschieden. Es gibt zwei isomere feste Formen des wasserfreien Natriumacetats. Wir nennen, der üblichen Nomenklatur folgend, dasjenige Salz, welches beim Abkühlen der amorphen Schmelze zunächst erscheint, Natriumacetat I; es kristallisiert wahrscheinlich monoklin. Das bei niederer Temperatur erhaltene Natriumacetat II kristallisiert rhombisch. Bei 198° (nach vorläufiger Bestimmung) geht Natriumacetat II in I über. Die Umwandlung ist enantiotrop; die Rückverwandlung des Salzes I in II erleidet eine weitgehende Verzögerung, so daß beide Salze monatelang bei Zimmertemperatur neben einander existieren können.

Der Zersetzungspunkt des Trihydrats in wasserfreies Natriumacetat II und Wasser liegt bei 58.2° . Das Gesamtbild der verschiedenen Übergänge ist:



Eine krystallinisch-flüssige Form ist nicht vorhanden.

3. Das aus kochendem absoluten Äthylalkohol oder Methylalkohol kristallisierende Natriumacetat besteht aus wasserfreiem Salz II, gleichgültig ob das Salz I oder II zur Auflösung kommt.

¹⁾ Auch beim Natriumsulfat ist anscheinend das geschmolzene und wieder erstarrte wasserfreie Salz nicht identisch mit dem beim Schmelzen von Dekahydrat bei 32.4° entstehenden wasserfreien Salz; vergl. Wyrouboff, C. 1901, I, 494.

4. Das neue Natriumacetat II ist ein vorzügliches Kondensationsmittel; es zieht Wasser rascher an als das Salz I. Das viel geübte »Schmelzen« des wasserfreien Natriumacetats hat keine Bedeutung und nur den Nachteil, daß die braunen Zersetzungsprodukte des geschmolzenen Salzes die Präparate verunreinigen. Um ein für synthetische Zwecke brauchbares wasserfreies Natriumacetat darzustellen, entwässert man das Trihydrat am besten bei 120—160°.

Darstellung und Eigenschaften des wasserfreien Natriumacetats I.

Wenn man entwässertes Natriumacetat schmilzt und wieder erstarren läßt, so erhält man die bekannte graue, blättrige Krystallmasse des Salzes. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 320°. Wir haben vergebens versucht, durch langsames Erkalten oder partielles Krystallisieren der Schmelze größere und gut ausgebildete Krystalle zu gewinnen. Bringt man das geschmolzene Salz auf Objektträgern von Quarzglas mit Deckglas in dünner Schicht zum Krystallisieren und beobachtet die stark doppelbrechenden, in lebhaften Polarisationsfarben erscheinenden Krystalle zwischen gekreuzten Nikols, so erkennt man unter den verschiedenen tafeligen Krystallen einige, die gerade auslöschten, und andre, welche eine schiefe Auslöschungsrichtung haben. Das Salz würde demnach monoklin krystallisieren, ähnlich wie das Natriumacetat-Trihydrat. Beim Erhitzen des wasserfreien, frisch geschmolzenen und wieder erstarrten Salzes I unter dem Polarisations-Heizmikroskop sieht man bis zum Schmelzpunkt keine Umwandlungerscheinung an den Krystallen (Unterschied von Natriumacetat II).

Die weiße Krystallmasse, welche man durch Entwässern von Natriumacetat-Trihydrat oberhalb 200° gewinnt, besteht ebenso wie das geschmolzene und wieder erstarrte Salz aus Natriumacetat I.

Darstellung und Eigenschaften des wasserfreien Natriumacetats II.

Um größere Mengen dieses Salzes darzustellen, entwässert man das Trihydrat bei Temperaturen unterhalb 190° im Trockenschrank oder bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator. Das so dargestellte Salz II ist ein weißes Pulver oder eine weiße, doppelbrechende, krystalline Masse, die ebenso wie das Salz I an feuchter Luft Wasser aufnimmt, sich in Trihydrat verwandelt und schließlich zerfließt.

In Gestalt glänzender Täfelchen und Blättchen krystallisiert das Salz II aus kochendem, absolutem Äthylalkohol.

100 ccm der gesättigten Lösung enthielten bei 18° 1.05 g Salz¹⁾. Das auskristallisierte Salz ergab bei der Analyse: 28.0 und 27.7% Na; 0.87, 1.15 und 0.94% H₂O (Gewichtsverlust bei 120°).

Auch aus wasserfreiem Methylalkohol kristallisiert ein beinahe alkoholfreies Salz aus; 100 ccm der Lösung enthielten bei 18° 11.8 g Salz II.

In großen, oft gut ausgebildeten Krystallen erhält man das wasserfreie Salz II aus wasserhaltiger Schmelze des Trihydrats. Man schmilzt 1 kg Natriumacetat-Trihydrat mit 60 ccm Wasser im kochenden Wasserbade, bis die letzten Salzteile klar gelöst sind; beim Erkalten kristallisiert das wasserfreie Salz II in rechteckigen, langen, prismatischen Tafeln aus. Beim Schmelzen von Trihydrat ohne Wasserzusatz entsteht bei 60° ein Brei von wasserfreiem, feinkrystallinem Salz II und dickflüssiger wäßriger Lösung. Da diese Mutterlauge sich von den Krystallen schwer trennen läßt und beim Absaugen der Krystalle bald zu Trihydrat erstarrt, so enthält das so gewonnene Salz II stets etwas Trihydrat. Die großen Krystalle sehen zwischen gekreuzten Nikols uneinheitlich aus; das wasserfreie Salz ist durchwachsen von den stark doppelbrechenden Krystallen des Trihydrats, welches man unter dem Mikroskop daran erkennt, daß es schon bei gelindem Erwärmen schmilzt und Wasser verliert, während das wasserfreie Salz unverändert bleibt.

Ohne Schwierigkeit lassen sich die Krystalle von Salz II durch Schmelzen des Trihydrats bei gelinder Wärme und durch Krystallisieren beim Unterkühlen zwischen Objektträger und Deckglas zur Untersuchung bringen, da die Mutterlauge hier in den meisten Fällen flüssig bleibt und das wasserfreie Salz II in langen, einheitlichen Tafeln auskristallisiert. Diese Tafeln erwiesen sich deutlich als verschieden von den Krystallen des wasserfreien Natriumacetats I; sie zeigen zwischen gekreuzten Nicols auch in dünnen Schichten nicht die lebhaften Polarisationsfarben von Salz I, sondern sie sind schwach doppelbrechend (weiß-grau 1. Ordnung) und haben gerade Auslöschungsrichtung. Da in der Literatur die bestimmte Angabe gemacht ist²⁾, daß beide Salze identisch seien, so haben wir Hrn. Prof. H. E. Boeke gebeten, die beiden Salze zu vergleichen. — Wir verdanken ihm folgende Angaben:

»Das aus wäßriger Schmelze von Trihydrat krystallisierende Natriumacetat bildet langgestreckte Tafeln. Diese sind gerade auslöschend, schwach doppelbrechend, optisch zweiachsig, positiv, geben im konvergenten polarisierten Licht ein zentrales Achsenbild senkrecht zur ersten Mittellinie; der Achsenwinkel ist klein, etwas kleiner als beim Muscovit. Die Ebene der

¹⁾ Vergl. Schiavon, C. 1903, I, 763.

²⁾ a. a. O.

optischen Achsen liegt quer zur Längsrichtung der Tafeln. Die Krystalle sind nach diesen Ergebnissen rhombisch. Das geschmolzene, wasserfreie Natriumacetat dagegen ist stärker doppelbrechend, optisch negativ und löscht schief aus«.

Die aus Alkohol krystallisierten Blättchen des entwässerten Salzes II verhalten sich optisch ebenso wie die Tafeln aus geschmolzenem Trihydrat.

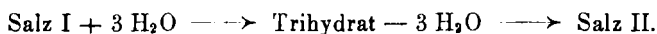
Als wesentliches Hilfsmittel zur Erkennung von Salz II und Unterscheidung von Salz I hat uns das Verhalten beider Salze unter dem Polarisations-Heizmikroskop gedient. Beim Erhitzen des wasserfreien Salzes II entweichen zunächst etwa vorhandene Reste von Wasser. Größere Wassermengen müssen natürlich vor der mikroskopischen Untersuchung entfernt werden. Das Entweichen von sehr geringen Wassermengen unter dem Heizmikroskop hat eine schwache Aufhellung der Krystalle gegen 100° zur Folge, ohne daß die Krystalle Glanz und Gestalt verlieren. Beim weiteren Erhitzen des wasserfreien Salzes II tritt regelmäßig vor dem Schmelzen eine ziemlich rasch verlaufende Umwandlung ein, indem die schwach doppelbrechenden Tafeln oder Blättchen lebhaftere Polarisationsfarben annehmen. Beim vorsichtigen Erhitzen geeigneter, nicht allzu dünner Krystallplatten kann man deutlich erkennen, wie die stärker doppelbrechenden Krystalle des Natriumacetats I mit ihren lebhaften Polarisationsfarben in das grauweiße Natriumacetat II hineinwachsen. Charakteristisch sind auch die bei der Umwandlung an dünnen Blättchen auftretenden, einer Kante parallel laufenden Spalt- risse und Zwillingsstreifungen. Da das Natriumacetat I beim Erhitzen nicht verändert wird, so ist nach diesen Erfahrungen leicht nachzuweisen, in welchen Fällen das eine oder andre Salz vorliegt. Nicht nur mit durchsichtigen Blättchen, sondern auch mit den weißen gestaltlosen Pulvern und Massen kann man das wasserfreie Salz II an dem Auftreten der stark doppelbrechenden Phase von Natriumacetat I erkennen, wenn man einige Teilchen der weißen Masse auf Quarzglas- Objektträger zerdrückt und unter Deckglas bis nahe zum Schmelzen erhitzt.

Der Übergang

des einen wasserfreien Natriumacetats in das andere.

Die Umwandlung von Salz I in Salz II geht sehr langsam vor sich bei Temperaturen unter 190° . Das Salz I hat wie das weiße Zinn die Eigenschaft, im unterkühlten Zustand unterhalb des Umwandlungspunktes beständig zu sein. Wenn am Rande eines zwischen Quarzglasplatten geschmolzenen und erstarrten Präparates, welches bei Zimmertemperatur im Exsiccator über Phosphorpentoxyd

aufbewahrt wurde, die Umwandlung beginnt, so entstehen die ersten Keime von Salz II wohl auf dem Wege über das Trihydrat, dessen Bildung sich bei der Untersuchung des Präparates unter dem Mikroskop kaum hindern läßt:



Doch auch bei Gegenwart von Salz II schreitet die Umwandlung von Salz I in Salz II nur träge weiter: bei Zimmertemperatur sind nach 10 Tagen die ersten kleinen Krystalle von Salz II am Rande deutlich zu erkennen, und nach einem Monat ist noch nicht der 10. Teil der Krystallplatten verändert. Die Umwandlung läßt sich durch Erhitzen des Salzes I auf 110–170° beschleunigen: bei 150° zeigten sich die ersten Krystalle von Salz II schon nach einigen Stunden und nach ungefähr 4 Tagen war die gesamte Krystallplatte in Salz II übergegangen. Hierbei wuchs das Salz II nicht nur am Rande, sondern auch in der Mitte der Krystallplatte hervor. Wenn man eine größere Menge wasserfreien Natriumacetats schmilzt, in eine vorgewärmte Schale ausgießt und im Exsiccator erkalten läßt, so besteht das Präparat überwiegend noch aus Natriumacetat I, enthält jedoch nach 6 Stunden bereits Krystalle von Salz II. Nach 8 Monaten hat es sich in eine Mischung verwandelt, die ungefähr zu gleichen Teilen aus Salz I und Salz II besteht. Auch Handelspräparate sind Mischungen der beiden Salze. Infolge dieser lange dauernden Verzögerung in der Umwandlung ist weder thermometrisch noch dilatometrisch ein Übergangspunkt beim Erkalten des geschmolzenen und erstarrten Natriumacetats zu finden.

Beim Auflösen in viel kochendem absolutem Alkohol, Filtrieren von ungelöstem Salz und Auskrystallisieren in der Kälte geht Salz I in Salz II über.

Wesentlich schneller verläuft die Umwandlung von Salz II in Salz I beim Erhitzen über 200°. Sie beginnt sofort beim Übergangspunkt und schreitet binnen 5–20 Minuten rasch weiter. Bei höherer Temperatur erfolgt sie fast momentan, wie die oben erwähnten mikroskopischen Beobachtungen beweisen. Bis zu Temperaturen, die 50° über dem Umwandlungspunkt liegen, lassen sich Teile des Salzes II überhitzen. Ein besonderer Schmelzpunkt wurde bei sehr raschem Erhitzen von Salz II nicht beobachtet; das Salz ging bei allen Versuchen vor dem Schmelzen in Salz I über.

Zur Ermittlung des Übergangspunktes haben wir einzelne kleine Proben von aus absolutem Alkohol krystallisiertem, rhombischem Salz II in Röhrchen etwa 40 Minuten auf bestimmte konstante Temperaturen erhitzt und einige Krystallplättchen jeder Probe unter

dem Polarisations-Mikroskop auf ihren Gehalt an monoklinem Salz I geprüft. Vorversuche ergaben sehr bald, daß der Übergangspunkt zwischen 170° und 210° liegt. Hr. O. Nolte hat den Übergangspunkt auf diesem optischen Wege bei $193\text{--}194^{\circ}$ (korr. 198°) und dilatometrisch durch Erhitzen von Salz II unter Paraffinöl von 180° bis 220° ebenfalls bei 194° gefunden. Die Volumänderung betrug für 1° Temperaturerhöhung im Dilatometer unterhalb 193° 4 mm und beim Übergangspunkt 11 mm. Die Bestimmungen bedürfen der Wiederholung; auch sollen noch andere Hilfsmittel angewendet werden.

Die Verwandlung der beiden wasserfreien Natriumacetate durch Wasseraufnahme in Natriumacetat-Trihydrat.

Die Wasseraufnahme verläuft bei beiden Natriumacetaten ziemlich stetig, und eine Andeutung für die Existenz niederer Hydrate tritt nicht hervor. Sehr bemerkenswert ist der Unterschied in der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme. Das Natriumacetat II hatte nach 16 Stunden 79% der für Trihydrat berechneten Wassermenge, Natriumacetat I unter den gleichen Bedingungen in derselben Zeit bei 15° nur 43% der theoretischen Menge aufgenommen.

Über Beziehungen zwischen der Krystallform fester Stoffe und ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit ist noch wenig bekannt, obgleich sie namentlich für die Technik von festen polymorphen Sprengstoff-Gemischen bedeutsam sein müßten (Ammoniumnitrat, Trinitrotoluol u. a.). Man könnte meinen, daß optisch anisotrope Stoffe mit höher-symmetrischer Krystallform rascher reagieren, als solche mit nieder-symmetrischer Krystallgestalt, weil der Mangel an Symmetrie eine Zerstreuung der Energie zur Folge haben dürfte. In unserem Fall würde dann das rhombisch krystallisierende Salz schneller reagieren als das monokline, was mit der Erfahrung übereinstimmt¹⁾. Indessen ist bei allen Versuchen zu berücksichtigen, daß auch in der Korngröße der beiden Salze Unterschiede bestehen, die sich trotz gründlichen feinen Pulverisierens nicht ganz ausschalten lassen. Um die Bedingungen möglichst gleich zu machen, haben wir das rhombische Salz (II) nicht in Form der weißen voluminösen Masse (aus Trihydrat), sondern in Form der aus absolutem Alkohol krystallisierenden glänzenden Blättchen angewendet, die den Krystall-Blättern des geschmolzenen und wiedererstarrten monoklinen Salzes (I) im Verhalten beim Pulverisieren am nächsten stehen. Ein jedes der beiden Pulver stand für sich in einem Wägegias unter einer Glocke neben

¹⁾ Vergl. dagegen Aragonit und Kalkspat, Meigen, C. 1903, II, 1411; 1905, I, 1363; Thugutt, C. 1910, II, 1084.

einem Schälchen mit Wasser und wurde von Zeit zu Zeit gewogen; Temperatur 15°.

| Zeit in Stunden | Natriumacetat II 0.8290 g Substanz Zunahme | | Natriumacetat I 1.5390 g Substanz Zunahme | |
|--------------------|--|-----|---|-----|
| | g | % | g | % |
| 1 | 0.0283 | 3.4 | 0.0324 | 2.1 |
| 2 | 0.0263 | 3.2 | 0.0274 | 1.8 |
| 3 | 0.0274 | 3.3 | 0.0321 | 2.1 |
| 4 | 0.0260 | 3.1 | 0.0309 | 2.0 |
| 5 | 0.0264 | 3.2 | 0.0271 | 1.8 |
| 6 | 0.0276 | 3.3 | 0.0295 | 1.9 |
| 7 | 0.0260 | 3.1 | 0.0282 | 1.8 |
| 8 | 0.0258 | 3.1 | 0.0280 | 1.8 |
| 16 | 0.4316 g | | 0.4330 g Gesamt-Zunahme | |

Der Versuch ist mit wechselnden Mengen beider Salze wiederholt worden und hatte stets das Resultat, daß Salz II schneller Wasser aufnimmt als Salz I. Nach längerem Stehen über Wasser zerfließen beide Salze.

Verhalten der wasserfreien Natriumacetate bei der Perkin- schen Zimtsäure-Synthese.

Der schnelleren Wasseraufnahme entspricht bei der Kondensation mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid eine etwas größere Geschwindigkeit der Zimtsäure-Bildung mit Natriumacetat II. Man entwässert das Trihydrat bei 120—150° im Trockenschrank und gewinnt so ein sehr poröses Präparat von wasserfreiem Natriumacetat II, das für synthetische Zwecke viel geeigneter ist, als das bisher allgemein benutzte, geschmolzene und wiedererstartete Salz I. Zum Vergleich der Reaktionsfähigkeit haben wir bestimmte Einzelproben eines jeden Salzes mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid neben einander im gleichen Bade bei 170° kondensiert und nach verschiedenen Zeiten unter den gleichen Bedingungen auf Zimtsäure verarbeitet.

| Zeit in Stunden | Natriumacetat I | | | Natriumacetat II | | |
|--------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
| | Salz g | Zimtsäure g | % der Theorie | Salz g | Zimtsäure g | % der Theorie |
| 1 | 10.005 | 1.228 | 6.8 | 10.000 | 1.352 | 7.5 |
| 1 | 9.980 | 1.273 | 7.1 | 9.980 | 1.405 | 7.8 |
| 4 | 1.004 | 0.690 | 38.1 | 0.998 | 0.694 | 38.5 |
| 7 | 1.003 | 0.898 | 49.6 | 1.001 | 0.918 | 50.8 |
| 8 | 9.985 | 11.962 | 66.3 | 9.980 | 12.642 | 70.2 |

Man erkennt, daß die Ausbeute an Zimtsäure bei sämtlichen Versuchen mit Natriumacetat II ein wenig größer ist als mit Natriumacetat I. Der Unterschied ist nicht so bedeutend wie bei der Wasseraufnahme, wahrscheinlich weil bei der Zimtsäure-Synthese weniger das feste, als das im Essigsäureanhydrid gelöste Natriumacetat wirksam ist. Die beobachtete Differenz würde der verschiedenen Lösungsgeschwindigkeit der beiden wasserfreien Salze entsprechen. Die Zimtsäure fällt bei Salz I etwas gelblich gefärbt aus, während sie bei Salz II fast farblos ist.

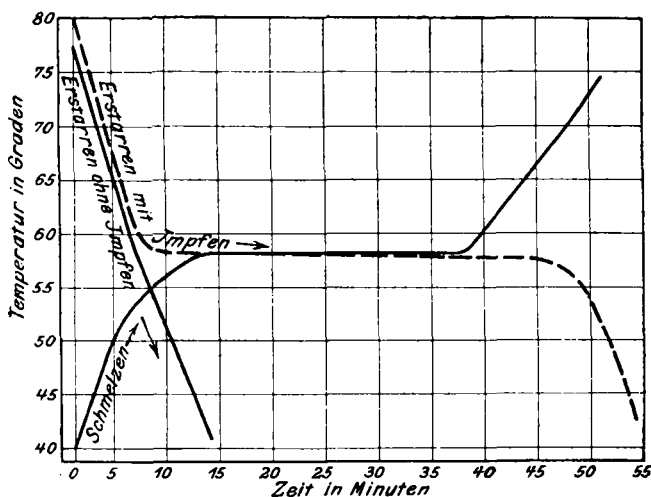
Die Entwässerung des Natriumacetat-Trihydrats.

Trihydrat-Pulver verliert in Mengen von 0.5—0.9 g im Vakuum-exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure binnen 22—28 Stunden das gesamte wägbare Krystallwasser; nach der mikroskopischen Prüfung scheinen jedoch Spuren von Wasser zurückzubleiben, auch wenn Gewichtskonstanz eingetreten ist. Diese letzten minimalen Wassermengen entweichen bei 100—130° im Trockenschrank. Die Existenz eines niederen Hydrats läßt sich daraus ebensowenig herleiten, als aus dem Verlauf der Entwässerungs-Kurve.

Uns war daran gelegen, durch direkte Analyse die Zusammensetzung des so oft erwähnten, fraglichen Natriumacetats festzustellen, das aus geschmolzenem Trihydrat unterhalb 70° krystallisiert. Die Schwierigkeit der Untersuchung lag in der Trennung der aus übersättigter Lösung oder aus der Schmelze des Trihydrats erhaltenen Krystalle von der dickflüssigen Mutterlauge, die leicht zu Trihydrat erstarrt. Das Hauptaugenmerk mußte auf den Ausschluß von Trihydrat-Keimen gerichtet werden. Die Operation des Absaugens und Abpressens der Krystalle nahmen wir in keimfreien Zimmern vor; sämtliche Geräte wurden keimfrei gemacht, entweder durch Trocknen bei 110° oder durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Äther. Durch Abzentrifugieren der Mutterlauge und Abpressen der Krystalle zwischen Tonplatten konnte schließlich die Mutterlauge bei Zimmertemperatur so weit entfernt werden, daß die Krystalle im günstigsten Falle nur noch 2% Wasser enthielten, somit sicherlich kein bestimmtes Hydrat vorstellen (berechnet für $\frac{1}{2}$ H₂O = 9.9%). Die lediglich auf der Nutsche abgesaugten Krystalle enthielten 12—23% Wasser. Durch Zentrifugieren ging der Wassergehalt der Krystalle herab auf 7—14%. Nach dem Abpressen der zentrifugierten Krystalle zwischen sterilen Tonplatten betrug der Wassergehalt 2—5%. Der geringe Wassergehalt ist auf Trihydrat zurückzuführen, das trotz aller Vorsicht aus den letzten Resten der Mutterlauge auskrystallisiert.

Thermometrisch wurde der Schmelz- und Zersetzungspunkt des Trihydrats bei 58.2° gefunden. Bei dieser Temperatur ver-

wandelt sich das Trihydrat in einen Krystallbrei von wasserfreiem festem Salz II und Lösung. Bei etwa 70° hat sich das gesamte wasserfreie Salz klar gelöst. Für die Aufnahme der Schmelzkurve schmilzt man das Trihydrat in einem Rohr mit Rührer, Thermometer und Luftmantel in einem Schwefelsäurebade von 95°, und für die Erstarrungskurve stellt man die Schmelze in Eiswasser. An dem in die Schmelze tauchenden, in $\frac{1}{10}$ Grade geteilten Thermometer wurde die Temperatur von Minute zu Minute abgelesen. Bei der Abkühlung der klaren Schmelze mußte etwas festes Salz bei ungefähr 59° zugesetzt werden, um die Krystallisation einzuleiten (vergl. die untenstehende Figur).



Zur Theorie der Polymorphie.

Von D. Vorländer.

Die verschiedenen krystallinisch-festen und -flüssigen polymorphen Formen der Alkalisalze der Carbonsäuren¹⁾ entsprechen nicht den möglichen verschiedenen Strukturformeln der Säuren.

Die beiden Natriumacetate sind nicht durch die tautomeren Formeln $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ und $\text{H}_2\text{C} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ auszudrücken, denn feste und flüssige Isomere finden sich außer bei den Alkalisalzen der normalen Fettsäuren auch bei solchen Säuren, die einer tautomeren Umlagerung kaum fähig sind, wie Trimethyl-essigsäure, Benzoesäure u. a. Gleichwohl sollten diese Isomeren vom chemischen Standpunkte nicht gering

¹⁾ B. 43, 8120 [1910].

geschätzt oder mit dem Namen »physikalisch« Isomere ganz beiseite geschoben werden. Unsere Strukturformeln umfassen nur ein sehr eng begrenztes Gebiet des molekularen Wesens, das Gebiet der geometrischen und räumlichen Beziehungen der Atome zu einander, während die überaus wichtigen energetischen Beziehungen, auf das engste zwar mit den geometrischen verknüpft, doch außerhalb des Rahmens der Strukturtheorie liegen. Versucht man, hier mit Bindestrichen und Valenzen vorzudringen, wie das so oft geschehen ist, so sieht man leicht ein, daß man mit allen Valenzen, Haupt-, Neben- oder Partial-Valenzen nur dann etwas veranschaulicht, wenn damit eine bestimmte energetische Beziehung zum Ausdruck zu bringen ist. In den meisten Fällen dürfte ein Kraftlinien-Feld¹⁾ der Sache näher kommen, als ein Bindestrich-System.

Zur Deutung der Erscheinung der Polymorphie können zurzeit folgende Annahmen gemacht werden:

Man kann erstens behaupten, daß innerhalb des ganzen Moleküls eine Differenz in der Intensität der Energie zwischen einzelnen Teilen des Moleküls besteht. Die Annahme solcher intramolekularer Intensitätsdifferenzen ist für die Erklärung des Verhaltens zahlloser Stoffe, besonders organischer Verbindungen, geradezu unerlässlich.

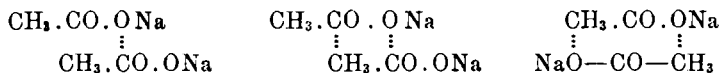
Bei anderer Gelegenheit wurde ausführlich begründet, wie die Wirkung der Atomgruppen auf einander eine spezifische ist, und doch bei den verschiedenen kohlenstoff-, sauerstoff- und stickstoff-baltigen Gruppen bestimmten Gesetzmäßigkeiten zu unterliegen scheint²⁾. Nach dieser Auffassung könnte das essigsäure Natrium in polymorphen Formen existieren und reagieren, die je nach der Intensitätsdifferenz z. B. zwischen Carbonyl und Natrioxyl oder zwischen Carbonyl und Methyl verschieden sein würden. Durch Erhitzen des Salzes kann

¹⁾ Vergl. A. 320, 120 [1902]; B. 36, 1488 [1903]; A. 341, 1 [1905].

²⁾ C. 1899, I, 729, Versuch, die Verteilung der Energie der Kohlenstoff-doppelbindung zwischen anliegenden Gruppen und äußeren Addenden experimentell zu bestimmen. — A. 320, 66 [1902]; 345, 251 [1906]; B. 34, 1632, 1637 [1901], Energieverteilung bei Verbindungen der ungesättigten Elemente Halogen, Sauerstoff und Stickstoff. — A. 320, 120 [1902], Energieverteilung bei ringförmigen Verbindungen, Benzol und Hydrierungsstufen. — A. 341, 1 [1905]; 345, 155 [1906]; B. 36, 1470, 3528 [1903]; 37, 1644, 3364 [1904], Energieverteilung bei verschiedenen Arten von Addukten; Unmöglichkeit der Deutung mit Strukturformeln und Bindestrich-Systemen. — A. 341, 1 [1905], 345, 157 [1906], Versuch, die innere und äußere molekulare Energieverteilung in Formeln auszudrücken.

eine Verschiebung der Energie erfolgen, welche beim Umwandlungspunkte zu einer völligen Änderung in der Intensitätsdifferenz der Energie zwischen den molekularen Bestandteilen führt. Die Beziehung zur Polymorphie ließ sich bei den krystallinisch-flüssigen Substanzen dadurch beweisen, daß eine »polare Gestalt« des Moleküls von Einfluß ist¹⁾, und daß die Polymorphie mit der Einführung bezw. Absättigung von Doppelbindungen C:O, C:C und C:N hervortritt bezw. verschwindet²⁾. Wie bei den krystallinisch-flüssigen Formen die polare Beschaffenheit bezw. intramolekulare Energiedifferenz durch Salzbildung erhöht wird, so läßt sich auch bei dem dimorphen Natriumacetat die Salzbildung als Grund anführen dafür, daß wohl das Alkalisalz der Essigsäure, doch nicht die freie Essigsäure in zwei krystallinisch-festen Formen auftritt. Bei anderen gesättigten Mono-Carbonsäuren fehlen die dimorphen Formen ebenfalls. Bei der Zimtsäure wird man die Isomerie, soweit sie über die Stereoisomerie hinausgeht, der Kohlenstoff-Doppelbindung im energetischen Sinne zuschreiben müssen.

Zweitens darf man annehmen, daß besonders infolge der intramolekularen Differenzen auch variable äußere Intensitätsdifferenzen zwischen gleichartigen Molekülen bestehen, so daß eine verschiedenartige Zusammenlagerung der Moleküle erfolgen kann. Diese Zusammenlagerung der Moleküle und der Molekülbündel kann die abweichende Krystallgestalt der polymorphen Formen zur Folge haben. Eine solche Betrachtung ist seit Anbeginn aller Untersuchungen über Polymorphie gemacht worden³⁾. Durch die Einführung der Beziehungen zur chemischen Struktur und zur verschiedenen Energieverteilung läßt sie sich bei heterogen zusammengesetzten Molekülen weiter begründen: zwei Natriumacetat-Moleküle könnten z. B. in folgender Weise zusammentreten:



die beiden ersten Formen sind vielleicht vorzuziehen. Dabei braucht die Bindung der Moleküle mit einander keineswegs eine dichtere zu sein, denn eine feste oder lockere Bindung der Moleküle würde einem größeren oder geringeren Ausgleich der Differenzen entsprechen und lediglich zur Polymerisation führen, welche in unseren Beispielen

¹⁾ B. 43, 3133 [1910].

²⁾ B. 40, 1430 [1907]; »Krystallinisch-flüssige Substanzen«, Stuttgart, 1908; Janecke, Diss., Halle 1910.

³⁾ Vergl. die Zusammenstellung der Ansichten in Arzrunis »Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung«, Braunschweig 1898.

gewiß nicht vorliegt. Man muß sich vorstellen, daß zwischen und über den ganzen Molekülen ein recht kompliziertes Kraftlinienfeld liegt, welches in Dichte und Stellung der Kraftlinien variable Maxima enthält und welches hiermit die verschiedene Zusammenlagerung der Moleküle zu Krystallen beherrscht (Unterschied von polymeren und polymorphen Formen).

Auch der Aggregat-Zustand, fest, flüssig und gasförmig, entspricht wohl möglich verschiedenen Molekül-Kombinationen und ist chemisch zu deuten. Ein Mangel haftet einstweilen allen solchen Betrachtungen an: die Zahl der polymorphen Formen läßt sich nicht begrenzen, somit die Zahl der vorhandenen Isomeren mit der Theorie nicht vergleichen¹⁾. Doch ist bei den krystallinisch-flüssigen Formen gelungen, den Umfang ihres Existenzgebietes in Beziehung zu bringen mit der molekularen Gestalt²⁾.

420. D. Vorländer und Otto Nolte: Über die quartären Ammoniumsalze aus Trimethylamin und Aryl-sulfochloriden.

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

(Eingegangen am 7. Oktober 1913.)

Das neue Salz aus Trimethylamin und Benzolsulfochlorid.

Trimethylamin sollte als tertiäres Amin nicht mit Benzolsulfochlorid reagieren, weil es im Unterschied von sekundären und primären Aminen keine Imidogruppe enthält (O. Hinsberg³⁾). Da aber Trimethylamin aus wäßriger, auch stark natronalkalischer Lösung beim Erhitzen zum Teil recht schwer bezw. langsam auszutreiben ist, so könnte man in der wäßrigen Lösung ein relativ beständiges Wasser-Addukt der früher bezeichneten Art B⁴⁾, $\text{NH}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$, vermuten, welches im Gegensatz zu den gewöhnlichen Addukten der Amine und des Ammoniaks der Art A, $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{H} \cdot \text{OH}$, die Gruppe NH enthalten würde.

Die Gruppe NH im Trimethylammoniumhydroxyd der Art B müßte durch Acylierung oder Nitrosierung⁵⁾ nachzuweisen sein.

¹⁾ Vergl. Carl Drucker, Molekularkinetik und Molarassoziation, Vortrag, Leipzig 1913.

²⁾ Vorländer, B. **40**, 1970 [1907] und **41**, 2037 [1908].

³⁾ B. **23**, 2963 [1890]; **38**, 908 [1905]; A. **265**, 178 [1891]; C. **1906**, II, 15.

⁴⁾ Vorländer, B. **33**, 3182 [1900]; **35**, 1699 [1902]; **36**, 1486 [1903]; **37**, 1645 [1904]; A. **341**, 71; **345**, 156.

⁵⁾ Bis jetzt nicht gelungen.