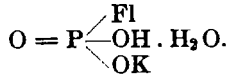


Was die Constitution des Salzes betrifft, so lässt es sich einfach vom primären Kalium- bzw. Rubidium-Phosphat ableiten, in welchem eine Hydroxylgruppe durch Fluor ersetzt ist:



München, den 14. Januar 1898.

### 16. Karl Schaum: Ueber die Bildung und Umwandlung hylotrop-isomerer Körperformen.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Als hylotrop-isomer <sup>1)</sup> kann man solche Körperformen bezeichnen, welche sich direct in andere isomere Stoffe umwandeln lassen, wie beispielsweise Cyansäure und Cyanursäure, Crotonsäure und Isocrotonsäure, rhombischer und monokliner Schwefel. Im Folgenden möchte ich einige Mittheilungen über die Bildung und Umwandlung hylotrop-isomerer Substanzen machen, und zwar zunächst über solche isomere Körper, bei welchen die Isomerie nicht durch Verschiedenheit der chemischen Einzelmolekel, vielmehr nur durch verschiedenen Energieinhalt bedingt ist. Eine derartige physikalische Isomerie besteht im Allgemeinen zwischen den Aggregatzuständen sowie zwischen den polymorphen Formen eines Körpers. Wir wissen, dass zwei solche Phasen nur unter ganz bestimmten Bedingungen coexistiren können; die Gleichgewichtspunkte für krystallisirt und flüssig sowie für zwei polymorphe Formen sind durch die Schnittpunkte der Dampfdruckcurven derselben gegeben und werden als Schmelz- resp. Umwandlungs-Punkt bezeichnet. Von den unter bestimmten Bedingungen möglichen Formen ist die mit dem geringsten Dampfdruck die beständigste; die übrigen Formen repräsentiren einen instabilen Zustand.

Vor einiger Zeit hat Ostwald <sup>2)</sup> einen neuen Weg zur Erforschung der instabilen Zustände, die schon häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen sind, durch Uebertragung der Lehre von der Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes auf die Beziehungen zwischen flüssiger und krystallisirter Phase, sowie zwischen polymorphen Formen, eröffnet. Die Frage nach der Bildungs-

<sup>1)</sup> Ueber die Bezeichnung »hylotrop« siehe Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II (2) 298 (1897).

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 289 (1897), Lehrbuch der allgemeinen Chemie II (2) 345.

möglichkeit und Existenzfähigkeit instabiler Formen hat Ostwald dabei in dem Sinne beantwortet, dass bei der Ueberschreitung eines Gleichgewichtspunktes eine Phase zunächst in ein metastabiles Gebiet kommt, in welchem sie in eine stabilere nur durch Berühren mit einem Keim derselben umgewandelt werden kann. Beim Ueberschreiten der Metastabilitätsgrenze gelangt dann der Körper in ein labiles Gebiet, in welchem er sich auch bei Keimfreiheit in eine stabilere Form umwandeln muss. Beim Verlassen des labilen Zustandes wird nach der Ostwald'schen Regel von allen möglichen Formen die nächstliegende gebildet. Während einzelne Stoffe, wie beispielsweise das von Ostwald angeführte Phenol, die Grenze zwischen dem metastabilen und dem labilen Gebiet scharf erkennen lassen, ist dies bei anderen Körpern nicht der Fall. Untersuchungen am Benzophenon, welche ich vor längerer Zeit ausgeführt, aber nicht von diesem Gesichtspunkt aus discutirt habe<sup>1)</sup>, da Ostwald's Arbeit erst einige Zeit darauf erschien, führten zu dem Ergebniss, dass völlig keimfreies Benzophenon bei Zimmertemperatur häufig erstarrt, und zwar bildet sich dabei in den seltensten Fällen die metastabile Form. Dass bei Zimmertemperatur sowohl flüssiges als auch instabiles Benzophenon sich im metastabilen Gebiet befindet, geht daraus hervor, dass diese beiden Phasen noch bei sehr tiefen Temperaturen ( $-20^{\circ}$ ) durchaus beständig sind. Aus diesen Gründen glaube ich die Annahme machen zu dürfen, dass im metastabilen Gebiet die Umwandlung in eine stabilere Phase auch bei Keimfreiheit durch gewisse, noch nicht näher bestimmbare Umstände verursacht werden kann. Dafür spricht auch die Möglichkeit der Aufhebung der Metastabilität unterkühlter Dämpfe durch Staubpartikel etc.<sup>2)</sup>. Ebenso kann beim Verlassen eines Zustandes die Bildung der nächstliegenden Phase durch derartige Umstände verhindert, oder doch deren sofortige weitere Umwandlung veranlasst werden. Analoge Beziehungen, wie bei einfachen Phasen, gelten auch für Lösungen.

Zur Publication dieser Notiz sehe ich mich durch eine Veröffentlichung von W. W. J. Nicol<sup>3)</sup> veranlasst, welcher ähnliche Untersuchungen in Aussicht stellt, und werde ich deshalb die am Benzophenon ausgeführten Versuche binnen Kurzem eingehend beschreiben; ich bemerke dabei, dass ich mit der Fortsetzung derselben beschäftigt bin.

In der erwähnten Abhandlung gelangt Nicol zu folgendem Schluss:

<sup>1)</sup> Die Arten der Isomerie. Marburg 1897.

<sup>2)</sup> Vergl. R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32, 1 (1887).

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 15, 397 (1897).

»Sobald unter den Bedingungen des Experimentes zwei allotrope Modificationen der gelösten oder geschmolzenen Substanz existiren können, dann ist das Eintreten von Uebersättigung resp. Ueberschmelzung möglich.«

Nicol bezeichnet mit allotrop nicht nur verschiedenen krystallisirte Formen derselben Substanz, sondern auch Formen mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser etc. Diese Art allotroper Körper würde man vielleicht besser als krystallisirt-phaseotrope Formen bezeichnen. Der angeführte Satz kann sich nur auf die Bildungsmöglichkeit eines metastabilen Zustandes bei constanter Temperatur beziehen, welche auf der Thatsache beruht, dass eine metastabile Phase (außer bei dem Umwandlungspunkt) grössere Löslichkeit als eine stabilere und auch einen niedrigeren Schmelzpunkt als diese besitzt. Die von Nicol in Aussicht gestellte Untersuchung, ob die Herstellung metastabiler Zustände bei Existenz phaseotroper Formen stets möglich ist, muss auf Grund der angeführten Thatsache diese Möglichkeit unbedingt ergeben; ebenso sicher ist es aber, dass die Existenz derartiger Phasen für die Bildung metastabiler Zustände durch die Ueberschreitung einer Gleichgewichtstemperatur völlig belanglos ist. Ueber die Existenz der von Nicol besprochenen »labilen amorphen« Form muss bemerkt werden, dass der amorphe Zustand eines Körpers seine flüssige Form in unterkühltem Zustande repräsentirt, also mit dieser identisch ist (falls nicht, wie beim Schwefel, chemische Isomerie vorliegt).

Die Entscheidung, welcher Art von Hylotropie — d. h. ob physikalischer oder chemischer Hylotropie — gewisse Formen zugeordnet werden müssen, hat den Forschern bisweilen erhebliche Schwierigkeiten gemacht. Ich glaube, dass es für die physikalische Isomerie krystallisirter Formen (Polymorphie) ein sicheres Kriterium giebt: die Umwandlungsfähigkeit im krystallisirten Zustand. Hierbei muss natürlich jegliche Spur eines Lösungsmittels ausgeschlossen sein, da tautomere Körper bei Anwesenheit geringer Mengen eines solchen sich oft mit grosser Geschwindigkeit in einander umlagern. Gewisse Fälle, welche man der physikalischen Isomerie zuzurechnen geneigt ist, möchte ich der Tautomerie dann zuweisen, auch wenn chemische Belege noch fehlen, sobald eine Umwandlung im obigen Sinne unter keinen Umständen (bei genügend hoher Temperatur) möglich ist. Ein charakteristisches Beispiel hierfür bietet das von Gattermann<sup>1)</sup> beschriebene *m*-Nitro-*p*-acetyluid. Dasselbe krystallisirt in zwei Modificationen (weiss: Schmp. 95°; gelb: Schmp. 93.5°), welche identische Lösungen geben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1733 (1890).

So fand ich beispielsweise für 2 Lösungen von der weissen (I) resp. der gelben Form (II) in Amylalkohol, welche 1 Molekel auf 76.222 Molekel enthielten:

	I	II
$d(4^\circ)$ bei $19.2^\circ$	0.8187	0.8187
24.0 <sup>o</sup>	0.8150	0.8148.

Ferner wurden für Lösungen von 1 Molekel in 25.756 Molekeln Toluol direct abgelesen:

$n$ (Na-licht) bei $26.6^\circ$	1.50020	1.50020
23.6 <sup>o</sup>	1.50103	1.50103
19.1 <sup>o</sup>	1.50306	1.50297.

Auch die Schmelzflüsse der beiden Formen erwiesen sich durch dilatometrische Messungen als identisch. Trotzdem glaube ich wegen der Unmöglichkeit der Umwandlung beider Formen bei Ausschluss eines Lösungsmittels Tautomerie (Gleichgewichts- isomerie) annehmen zu müssen.

Marburg a. L.

### 17. L. Vanino und F. Treubert: Zur Trennung von Quecksilber- und Wismuth-Salzen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> hat der Eine von uns bereits erwähnt, dass die Reaction mittelst unterphosphoriger Säure und Wasserstoffsperoxyd auch zu quantitativen Trennungen von Metallsalzen benutzt werden kann. Es hat sich nun gezeigt, dass diese beiden genannten Reagentien eine glatte und rasch ausführbare Trennung von Quecksilbersperoxyd und Wismuthsalzen ermöglichen. Versetzt man nämlich eine schwach salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid und Wismuthoxychlorid mit einer Mischung von unterphosphoriger Säure und Wasserstoffsperoxyd (1 Tropfen käufliche unterphosphorige Säure auf 1 ccm Wasserstoffsperoxyd), so scheidet sich das Quecksilber quantitativ als Calomel ab, während Wismuth gelöst bleibt und mit einem erneuten Zusatz von unterphosphoriger Säure ausgefällt wird. Dieses ist das Princip der Methode.

Die praktische Ausführung gestaltet sich folgendermaassen: Man giebt zur Lösung genannter Salze einen Ueberschuss obiger Mischung, filtrirt nach ungefähr einstündigem Stehen das gebildete Calomel ab, wäscht zur vollständigen Entfernung der Wismuthlösung rasch mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2001.