

Die siedende alkoholische Lösung enthält also nur etwa halb soviel Enol wie die auf 0° abgekühlte.

In homogenem Zustande ist das Gleichgewicht des Acetessigesters von der Temperatur unabhängig. Dem gegenüber zeigt Benzoylessigester einen deutlichen Temperaturkoeffizienten: Das Gleichgewicht verschiebt sich mit der Temperatur zugunsten des Ketons. Der Ester wurde längere Zeit auf 100° erwärmt und dann titriert; eine andere Portion wurde kurz zum Sieden erhitzt und dann quantitativ bestimmt.

Temperatur °	Ester g	Titer ccm	Enol %
18	—	—	16.7
100	0.619	10.5	15.2
200	0.859	13.3	13.8
200	0.556	8.8	14.1

Ebenso zeigt auch das Acetylaceton einen Temperaturkoeffizienten; es enthält bei höherer Temperatur ebenfalls etwas mehr Keton als bei tiefer. Wenn also beim Acetessigester das Gleichgewicht von der Temperatur unabhängig ist, so ist dies nicht in seiner Natur als Keto-Enol-desmotroper Körper begründet, sondern eine konstitutive Eigenschaft des Acetessigesters selbst.

### 356. Hans Stobbe: Isomerie und Polymorphismus.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

In seiner letzten Abhandlung erwähnt E. Biilmann<sup>1)</sup> meine neulichen theoretischen Betrachtungen<sup>2)</sup> über »Isomerie und Polymorphismus«. Ich ersehe daraus, daß unsere Anschauungen über diesen Gegenstand nicht völlig übereinstimmen, und daß ich auch in einem nicht unwesentlichen Punkte mißverstanden worden bin. Dies veranlaßt mich, noch einmal meinen Standpunkt in etwas veränderter Form klarzulegen.

<sup>1)</sup> B. 44, 827 [1911].    <sup>2)</sup> A. 374, 257 [1910].

Da es sich um Isomerie handelt, also um den atomistischen Bau von Molekülen empirisch gleich zusammengesetzter chemischer Verbindungen, so kann eine solche Betrachtung nur unter Berücksichtigung molekular- und atomtheoretischer Begriffe geführt werden. Existieren zwei im krystallinischen Zustande verschiedene Stoffe A und B von gleicher empirischer Zusammensetzung, so kann ihre Verschiedenheit auf zweierlei Weise gedeutet werden, entweder durch eine verschiedene Anordnung der Atome in ungleichen Molekülen oder durch eine verschiedene Gruppierung identischer Moleküle in ungleichen Krystallen. Im ersten Falle bezeichnen wir die Stoffe A und B als zwei isomere chemische Verbindungen, im anderen Falle als zwei Erscheinungsformen, zwei Gattungen (Modifikationen) einer einzigen polymorphen chemischen Verbindung. Sind A und B zwei Isomere, so wird ihre Verschiedenheit selbstverständlich nicht nur in krystalliner Form, sondern auch im gelösten und im geschmolzenen Zustande vorhanden sein. Sind dagegen A und B nur zwei Erscheinungsformen einer einzigen chemischen Verbindung, so werden ihre Lösungen und ihre Schmelzflüsse immer nur identisch sein können. Die Grenze zwischen Isomerie und Polymorphismus ist, unter diesen Voraussetzungen, scharf gezogen. Ein »Grenzgebiet«, das E. Biilmann aus meinen früheren Ausführungen herauszufinden geglaubt hat, existiert nicht.

Wenn nun hiernach die theoretische Scheidung zwischen Isomerie und Polymorphismus so außerordentlich einfach ist, so begegnet die experimentelle Feststellung dieser Grenze, d. h. die experimentelle Ergründung, ob bei zwei festen Stoffen A und B das eine oder das andere vorliegt, sehr häufig großen Schwierigkeiten, und ganz besonders dann, wenn es sich um zwei Individuen mit sehr angenäherten physikalischen Konstanten oder mit großer Umwandlungsgeschwindigkeit handelt. Haben wir in einem gegebenen Falle mit dem besten, uns gegenwärtig verfügbaren, experimentellen Rüstzeuge ermittelt, daß die Lösungen und die Schmelzflüsse von A und B unter allen Umständen und zu allen Zeiten, sowohl direkt nach der Auflösung und Schmelzung als auch hinterher, sowohl direkt nach dem Erhitzen und nach der Abkühlung als auch in späteren Zeitperioden, identisch sind, so können die beiden festen Individuen zwar noch immer als zwei sehr ähnliche, sich momentan oder fast momentan umlagernde chemische Verbindungen, mit demselben Rechte aber auch als zwei Gattungen einer einzigen polymorphen chemischen Verbindung, angesprochen werden.

Liegt ein solcher Fall vor und sprechen keine anderen Gründe für eine chemische Verschiedenheit, so befinden wir uns eben hart

»an der Grenze«<sup>1)</sup> zwischen Isomerie und Polymorphismus. Wir können nicht sagen, ob wir auf der einen oder der anderen Seite dieser Grenzlinie stehen. Einige Forscher werden A und B trotz mangelnder Beweise als isomer ansprechen, andere als zwei Gattungen eines polymorphen Stoffes. Ich neige zur zweiten Auffassung und halte beispielsweise den Kalkspat und den Aragonit für zwei Gattungen des dimorphen Calciumcarbonates; Rutil, Anatas und Brookit für drei Gattungen des trimorphen Titanoxyds, die vier krystallographisch verschiedenen Monochloressigsäuren für vier Gattungen einer einzigen tetramorphen Säure usw. Und zwar halte ich die genannten chemischen Verbindungen so lange für polymorph, als nicht die Existenz zweier chemisch verschiedener Calciumcarbonate usw. auf irgend eine Weise sicher bewiesen ist.

Hierdurch wird ohne weiteres zugegeben, daß den »polymorphen« Stoffen eine gewisse Unsicherheit anhaftet, die man aber gerne mit in den Kauf nehmen soll, weil gerade sie der Ansporn zu weiteren eingehenderen Studien sein wird. Es steht bei der Entwicklung unserer Wissenschaft außer allem Zweifel, daß durch Verbesserung unserer Instrumente<sup>2)</sup> und unserer Untersuchungsmethoden, z. B. durch verfeinerte Beobachtung der Krystallisations-, Schmelz- und Erstarrungserscheinungen, durch Auffindung von Mitteln zur Verlangsamung der Umlagerungsgeschwindigkeit (niedere Temperatur, negative Katalysatoren), durch exaktere Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit zweier Individuen, durch geschicktere Handhabung in der Darstellung und Zerlegung ihrer Derivate usw., zwei heute als Gattungen »eines« dimorphen chemischen Stoffes bezeichnete Gebilde später als »zwei« wahre isomere Verbindungen erkannt werden. Man vergleiche hierzu die beiden Benzophenone, die nach Karl Schaum<sup>2)</sup> nicht mehr als zwei Gattungen eines dimorphen Diphenylketons, sondern als zwei isomere Benzophenone zu betrachten sind.

Die chemische Forschung wird auf dem Felde des Polymorphismus einen ähnlichen »auflösenden« Weg gehen, wie auf dem Gebiete der Tautomerie, wo man schon sehr häufig an Stelle eines, zuerst als »tautomer« bezeichneten, nach zwei Formeln reagierenden, festen Stoffes, schließlich doch zwei verschiedene, feste, isomere, je nach einer Formel reagierende Stoffe aufgefunden hat. Ein tautomerer

<sup>1)</sup> Ich hatte in meinen ersten Ausführungen gesagt »auf der Grenze«. Das obige Vorwort »an« ist vielleicht präziser und scheint mir jedes Mißverständnis auszuschließen.

<sup>2)</sup> Ch. Z. 34, 417 [1910].

Stoff ist eben auch ein solcher, dem immer eine gewisse Unsicherheit anhaftet.

Und wie man daher nie aufhören wird, ein zweites Benzochinon, ein zweites Carbostyryl, ein zweites Phloroglucin zu suchen, oder, wie man wenigstens bestrebt sein wird nachzuweisen, daß beispielsweise der bekannte Phloroglucin-Krystall eine feste Lösung eines Tri-Enols und eines Tri-Ketons ist, so wird der forschende Chemiker auch immer danach trachten, zwei Gattungen eines polymorphen Stoffes schließlich doch als zwei isomere chemische Verbindungen zu entlarven.

### 357. Hans Stobbe und Fritz Reuss: Die Lichtrefraktion der Allo- und Isozimtsäuren.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Um zu entscheiden, ob die Allozimtsäure (68°-Säure, Liebermann) und die beiden Isozimtsäuren (58°-Säure, Liebermann), und 42°-Säure, Erlenmeyer sen.) drei wahre isomere chemische Verbindungen oder nur drei Gattungen einer einzigen chemischen Verbindung, der trimorphen *cis*-Zimtsäure, seien, war ein möglichst umfassendes Studium ihrer Lösungen und ihrer Schmelzflüsse erforderlich.

Über die Lösungen liegen bereits mehrere Versuchsergebnisse vor, sowohl Leitfähigkeitsmessungen wäßriger Lösungen von Ostwald<sup>1)</sup> und von Bjerrum<sup>2)</sup>, als auch Messungen der Lichtabsorption<sup>3)</sup> verschieden konzentrierter, wäßriger und alkoholischer Lösungen. Alle diese Untersuchungen haben dargetan, daß die Lösungen der Drillingssäuren gleiche Konstanten haben, und daß sie demnach als identisch zu betrachten sind.

Physikalische Konstanten der Schmelzflüsse der Drillinge waren bisher noch nicht ermittelt. Wir haben uns daher, wie bereits früher mitgeteilt<sup>4)</sup>, diese Aufgabe gestellt und die Lichtrefraktion der geschmolzenen Säuren untersucht. Unser Programm war folgendes: Wir wollten die Schmelzflüsse teils oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes der drei Säuren, teils auch in möglichst weit unterkühltem

<sup>1)</sup> In Abhandlungen von C. Liebermann, B. 36, 181 [1903]; 23, 516 [1890].

<sup>2)</sup> B. 43, 571 [1910]; in einer Abhandlung von E. Biilmann.

<sup>3)</sup> B. 43, 504 [1910]. <sup>4)</sup> Ebenda, Anmerkung S. 507.