

braunen, metallglänzenden Nadeln vom Schmp. 189°. Ausbeute 45 % der Theorie.

Die Substanz ist schwer löslich in Ligroin, leichter in Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther, Aceton, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Die Lösungen sind mehr oder weniger rotbraun gefärbt. Aus der Lösung in Eisessig fällt der Körper durch Alkalien wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit rein violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in rotbraun, dann braun, schließlich grünlichbraun übergeht. Beim Versetzen mit noch mehr Wasser fällt die ursprüngliche Verbindung unverändert aus, wobei sich die Lösung gleichzeitig entfärbt.

$C_{24}H_{22}O_2N_2$ . Ber. N 7.57. Gef. N 7.41.

Bis-tetrahydro-*p*-toluchinolino-chinon,  $C_6H_2O_2(C_{10}H_{12}N)_2$ .

$\frac{2}{100}$  Mol. Benzochinon wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und  $\frac{2}{100}$  Mol. Tetrahydro-*p*-toluchinolin zugegeben. Die anfangs schmutzig-blaue Lösung färbte sich innerhalb zweistündigen Erhitzens blauviolett. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich zu Gruppen gehäufte, braune Nadeln ab, welche filtriert und mit heißem Essigäther gut ausgewaschen wurden. Ausbeute 40 % der Theorie.

Aus Toluol krystallisiert die Verbindung in schön ausgebildeten, dunklen Würfeln mit grünem Oberflächenglanz, die in ihrer Farbe dem Parafuchsin sehr ähnlich sind. Schmp. 197°. Sie sind wenig löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Ligroin, besser in Aceton, leicht in Chloroform, Benzol und Toluol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

$C_{25}H_{26}O_2N_2$ . Ber. N 7.26. Gef. N 7.16.

### 483. G. Tammann:

#### Zur Molekulargewichtsbestimmung krystallisierter Stoffe.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Die physikalischen und chemischen Gasgesetze ermöglichen bekanntlich die Molekulargewichtsbestimmung der Stoffe im gasförmigen Zustande, denn ihre Gesamtheit führt zur Überzeugung, daß gleiche Volumen verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten. Durch diese Erkenntnis ist das Fundament jeder Molekulargewichtsbestimmung gegeben.

Die Übertragung der Regel von Avogadro auf gelöste Stoffe mit ihren Folgen ist allgemein bekannt.

Weniger ins allgemeine Bewußtsein ist die Methode gedrungen, auf Grund deren wir entscheiden können, ob eine Flüssigkeit aus den Gasmolekülen besteht, oder ob sich bei der Kondensation der Flüssigkeiten aus Gasen neue Molekülarten gebildet haben.

Auf diesem Gebiete hat wohl van der Waals 1876 den ersten Schritt getan. Van der Waals kam, gestützt auf ein gründliches Studium der Erscheinungen der Verdampfung und Kondensation zu dem Schluß, daß in der Regel sich das Molekulargewicht bei der Kondensation eines Gases zu einer Flüssigkeit nicht ändert. Für die Entscheidung jedoch, ob eine Änderung des Molekulargewichts beim Übergang von Dampf zu einer Flüssigkeit eintritt, bedarf es, wenn man van der Waals folgt, einer recht genauen Kenntnis der Abhängigkeit des Volumens vom Druck und von der Temperatur in einem ziemlich umfangreichen Zustandsgebiete.

Daher sind einfache Methoden sehr begrüßt worden, die uns aus der Änderung einer experimentell leicht bestimmbar Eigenschaft zu schließen gestatten, ob eine Flüssigkeit nur aus den Gasmolekülen besteht, oder ob sie neben diesen in merklichen Mengen noch Moleküle enthält, die sich bei der Kondensation des Dampfes durch Polymerisation gebildet haben.

Von diesen Methoden erfreut sich mit Recht eines besonderen Rufes die von Eötvös<sup>1)</sup> herrührende Methode der Molekulargewichtsbestimmung aus der Temperaturänderung der Oberflächenspannung, eine Methode, deren Wesen und Leistungsfähigkeit im Folgenden dargelegt werden soll.

Die Oberflächenspannung  $\gamma$  einer Flüssigkeit kann man aus der Steighöhe  $h$  in einem Capillarrohr vom Durchmesser  $r$  leicht berechnen; es gilt

$$\gamma = \frac{1}{2} r h d,$$

wo  $d$  die Dichte der Flüssigkeit für die Temperatur, auf die sich die Steighöhe  $h$  bezieht, bedeutet. Die Oberfläche eines Gr-Mols einer Flüssigkeit ist offenbar proportional  $(Mv)^{2/3}$ , wenn  $M$  das Molekulargewicht in  $g$  und  $v$  das spezifische Volumen der Flüssigkeit bedeuten.

Die Oberflächenspannung mal der Oberfläche eines Gr-Mols ist die Oberflächenenergie, wenn man unter dieser Energie die zur Bildung der Oberfläche eines kugelförmigen Mols einer Flüssigkeit verbrauchte Arbeit versteht; daher ist das Produkt  $\gamma \cdot (Mv)^{2/3}$  proportional der molekularen Oberflächenenergie. Nun hat Eötvös gezeigt, daß diese Arbeit bei einem Teil der Flüssigkeiten sich mit der Temperatur linear ändert, und daß diese Änderung von der Natur der Flüssigkeit un-

<sup>1)</sup> Eötvös, W. 27, 452 [1886].

abhängig ist. Für einen anderen Teil der Flüssigkeiten gelten diese einfachen Gesetze nicht. Bei diesen wächst die Änderung von  $\gamma(Mv)^{2/3}$  mit der Temperatur, und die Änderungen selbst sind bei verschiedenen Flüssigkeiten verschieden.

Eine erweiterte Erfahrung hat gelehrt, daß bei Flüssigkeiten, für die

$$1. \quad - \frac{d \gamma (Mv)^{2/3}}{dt} > 2.0$$

ist, dieser Ausdruck unabhängig von der Temperatur ist, während, wenn der Ausdruck

$$2. \quad - \frac{d \gamma (Mv)^{2/3}}{dt} < 2.0$$

ist, derselbe mit steigender Temperatur größere Werte annimmt, sich also den normalen Werten nähert.

Die Flüssigkeiten, für welche die Ungleichung 1. gilt, sind die normalen Flüssigkeiten, deren Molekulargewicht mit dem ihres Dampfes übereinstimmt, die Flüssigkeiten, für welche die Ungleichung 2. besteht, sind die assoziierten, welche neben den normalen Molekülen, die in überwiegender Menge den Dampf bilden, noch in erheblicher Menge polymerisierte Moleküle enthalten.

In den beiden Ungleichungen besitzen wir ein Kriterium dafür, ob bei der Kondensation von Dämpfen zu Flüssigkeiten eine merkliche Polymerisation eintritt oder nicht.

Man hat versucht, einen Schritt weiter zu gehen und das mittlere Molekulargewicht assoziierter Flüssigkeiten dadurch zu bestimmen, daß man die Änderung der molekularen Oberflächenenergie assoziierter Flüssigkeiten mit einem Faktor multiplizierte, der diese gleich der der normalen Flüssigkeiten macht. Dieser Assoziationsfaktor, welcher die Gültigkeit des Gesetzes von Eötvös auch für assoziierte Flüssigkeiten erzwingt, sollte, multipliziert mit dem normalen Molekulargewicht des Dampfes, das mittlere Molekulargewicht der Flüssigkeit angeben. Da aber auch bei normalen Flüssigkeiten der Eötvössche Temperaturkoeffizient in ziemlich weiten Grenzen schwankt, und daher sein Wert für die betreffende assoziierte Flüssigkeit, falls sie normal wäre, unbekannt ist, so sind die so berechneten mittleren Molekulargewichte mit größter Vorsicht aufzunehmen.

Dazu kommt, daß sich bei der Kondensation eines Dampfes nicht nur die Mengen eines, sondern die mehrerer durch Polymerisation entstandener Molekulararten vermehren können; daher gelangt man zu einer Gleichung mit mehreren Unbekannten, die wahrscheinlich gelöst werden könnte, wenn man noch die Gesetze anderer Eigenschaften, die der Verdampfungswärme, der Änderung des Volumens mit dem

Druck und der Temperatur, der Viscosität usw. hinzuziehen würde. Man kommt hier zu derselben Aufgabe, die für Wasserdampf von W. Nernst<sup>1)</sup> und für Schwefeldampf von G. Preuner<sup>2)</sup> gelöst wurde.

Es existieren nun Erfahrungssätze, aus denen man Schlüsse auf den molekularen Aufbau von Krystallen und damit auch auf das Molekulargewicht der Krystallmoleküle selbst ziehen kann.

Hierzu aber müssen einige Resultate aus der Gleichgewichtslehre<sup>3)</sup> vorausgeschickt werden.

Ihren Zustandsdiagrammen nach kann man die Stoffe in zwei Arten einteilen. In den Zustandsdiagrammen der ersten Art schneiden sich weder die Dampfdruckkurven verschiedener Krystallformen, noch ihre Schmelzkurven. Es bleibt also im ganzen Zustandsgebiet die Reihenfolge der Stabilitäten der verschiedenen Krystallformen erhalten. Ein solches Zustandsdiagramm gibt Fig. 1. Der einen Art von Dampf 1 und der einen Art von Flüssigkeit 2 entspricht eine Dampfdruckkurve der Flüssigkeit 1, 2, während den beiden thermisch von einander verschiedenen Krystallarten 3 und 3' die beiden Schmelzkurven 2, 3; 2, 3' und ebenso die beiden Sublimationskurven 1, 3 und 1, 3' entsprechen.

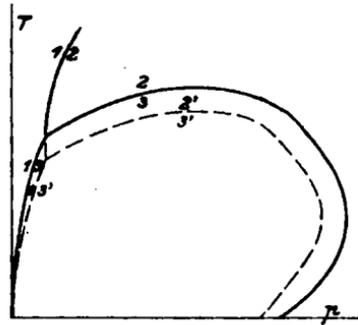


Fig. 1.

In den Zustands-Diagrammen der zweiten Art schneiden sich entweder die Sublimationskurven der beiden Krystallformen oder ihre Schmelzkurven oder sowohl die Sublimationskurven wie die Schmelzkurven. In dieser Art von Zustands-Diagrammen bleibt nicht im ganzen Zustandsfelde die eine Krystallart 4 instabiler als die andere Krystallart 3, sondern jede Krystallart hat ein Zustandsfeld, in dem sie absolut stabil ist. Die Erfahrung lehrt ferner, daß außer den beiden Krystallarten, die in einem gewissen Zustandsfelde absolut stabil sind, noch andere Formen auftreten können, welche im ganzen Zustandsfelde anisotroper Zustände instabil sind. Das Zustands-Diagramm für diesen etwas komplizierteren Fall stellt Fig. 2 dar.

<sup>1)</sup> Verhandlungen der Deutschen Physikal. Gesellschaft 1909, Nr. 15, S. 313.

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 68, 129 [1910].

<sup>3)</sup> Tammann, Zur Thermodynamik der Einstoffsysteme I und II, Nachrichten der Kgl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen, 1911.

Wir haben zwei Krystallarten 3 und 4, jede derselben hat ihr Zustandsfeld, in dem sie absolut stabil ist. Dementsprechend schneiden sich die beiden Schmelzkurven 2, 3 und 2, 4. In diesen Schnittpunkt muß stets noch eine dritte Gleichgewichtskurve, die Umwandlungskurve, eintreffen, in deren Punkten die beiden Formen 3 und 4 mit einander im Gleichgewicht sind.

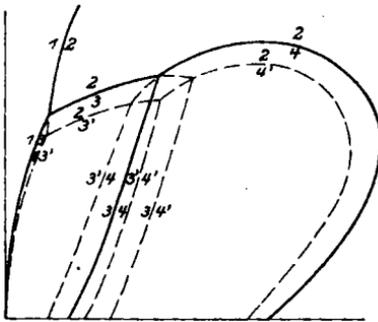


Fig. 2.

3 und 4 verlaufen und zwar ziemlich nahe und fast parallel den Schmelzkurven der Formen 3 und 4. Entsprechendes gilt für die Umwandlungskurven. Außerdem gibt es noch zwei neue Umwandlungskurven, auf denen die Formen 3' und 4 und 3 und 4' mit einander ins Gleichgewicht kommen. Infolgedessen existieren 4 Tripelpunkte, in denen je 2 Formen mit ihren identischen Schmelzen im Gleichgewicht sind. Aber hierauf wollen wir nicht weiter eingehen.

Man übersieht, daß die alte Einteilung der Stoffe in di-, tri- und polymorphe nicht hinreicht, denn Dimorphismus kann etwas ganz Verschiedenes sein. Man kann es mit zwei Formen zu tun haben, deren Stabilitätsbeziehung sich einmal ändert, das andere Mal aber in der ganzen  $pT$ -Ebene erhalten bleibt.

Die eine Art Polymorphismus, das Auftreten total instabiler Formen, ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, eine sehr verbreitete Erscheinung. Meinen Erfahrungen nach kann man, wenn sich nur die Schmelze des betreffenden Stoffes genügend tief unterkühlen läßt, in der Regel noch mindestens eine instabile Form fassen, ähnlich wie es Th. Zincke<sup>1)</sup> gelang, die erste instabile Form des Benzophenons zu erhalten.

Wir dürfen also, gestützt auf die Erfahrung, annehmen, daß bei jedem Stoff außer einer stabilen Krystallform noch mehrere zu ihr stets instabile Formen existieren. Viel seltener sind die Stoffe, welche in zwei stabilen Formen zu krystallisieren vermögen, deren Zustands-Diagramme also Umwandlungskurven besitzen. Den beschriebenen Verhältnissen wird auch das Klassifikationsprinzip von O. Lehmann, der die polymorphen Formen auf Grund der Irreversibilität bzw. Reversibilität ihrer Umwandlungen in monotrope und enantiotrope Formen einteilte,

<sup>1)</sup> Th. Zincke, A. 159, 377.

nicht immer ganz gerecht. Obwohl die Reversibilität der Umwandlungen mit der Stabilität der betreffenden Formen im engen Zusammenhange steht, so decken sich doch diese beiden Begriffe nicht. Zweckentsprechender ist es, den Begriff der »Krystallgruppe« einzuführen.

Wenn ein Stoff ein Zustands-Diagramm von der Art der Fig. 1 hat, so krystallisiert ein solcher Stoff nur in Formen einer Krystallgruppe; zu solch einer Krystallgruppe gehört eine stabile und eine Reihe instabiler, thermisch verschiedener Formen. Ein Stoff, dem aber das Zustands-Diagramm Fig. 2 zugehört, krystallisiert in 2 Krystallgruppen; jede von diesen Krystallgruppen besteht wieder aus einer stabilen und einer Reihe instabiler Krystallarten. Wenn das Zustands-Diagramm des Stoffes bekannt ist, so ist es leicht zu entscheiden, zu welcher Krystallgruppe die betreffende instabile oder stabile Form gehört, wir brauchen nur von dem Satz: daß sich die gleichartigen Gleichgewichtskurven der Formen einer Krystallgruppe, wie z. B. die Schmelzkurven, unter einander nie schneiden, Gebrauch zu machen.

Es entsteht nun die Frage, in welcher Beziehung steht die Zahl von Krystallgruppen verschiedener Stoffe zur Molekularkonstitution dieser Stoffe im flüssigen Zustande?

Diese Frage kann auf Grund der Erfahrung beantwortet werden. Wir besitzen ja Kennzeichen, die uns die Frage zu entscheiden erlauben, ob eine Flüssigkeit normal oder assoziiert ist, und wissen, daß die Zahl der Krystallgruppen gleich ist der Anzahl von Zustandsfeldern absolut stabiler Krystallformen.

In der folgenden Tabelle sind für 29 Stoffe, deren Zustands-Diagramme vom Schmelzpunkt bis mindestens  $t = 0^{\circ}$  und vom Druck  $p = 1$  bis 3000 kg pro 1 qcm ausgearbeitet worden sind, folgende Angaben verzeichnet: 1. die Anzahl der Krystallgruppen, 2. die Anzahl der instabilen Formen, 3. der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie  $= \frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$ , 4. eine Bemerkung über die Art der Änderung dieser Größe mit der Temperatur; die Angabe  $\frac{d^2\gamma(Mv)^{2/3}}{dt^2} = 0$  sagt, daß die molekulare Oberflächenenergie geradlinig mit wachsender Temperatur abnimmt, während das Zeichen — angibt, daß dieselbe schneller als geradlinig mit steigender Temperatur abnimmt, und 5. sind die Namen der Beobachter, von denen die Angaben über die Änderung der molekularen Oberflächenenergie mit der Temperatur herrühren, verzeichnet.

Diese rühren her von Ramsay und Shields (Ph. Ch. **12**, 433), Longinescu (Ann. Scient. Jassy, **1904**), Feustel (Ann. d. Phys. **16**, 61), Dutoit-Fridrich (C. r. **130**, 327), Verschaffelt (Verlag, Amsterdam **1895**) und von Hrn. Dr. R. Thibaut.

Stoffe	Anzahl der Krystall- gruppen	Anzahl der instabilen Formen	$d\gamma(Mv)^{2/3}$	$d^2\gamma(Mv)^{2/3}$	Beobachter
			dt	dt <sup>2</sup>	
1. Wasser	2	2	0.88	—	R.—Sh.
2. Essigsäure	2		0.90	—	R.—Sh.
3. Ameisensäure	1		0.90	—	R.—Sh.
4. Schwefel	2	4	1.51		L.
5. Phenol	2		1.80	—	Th.
6. Palmitinsäure	1		1.60	0?	Th.
7. Formanilid	1	1	1.66	—	Th.
8. <i>p</i> -Toluidin	1		1.91	0?	Th.
9. <i>o</i> -Kresol	2		1.93	0?	Th.
10. Laurinsäure	1		2.00	0	Th.
11. Anilin	1		2.05	0	R.—Sh.
12. Tetrachlorkohlenstoff	1	1?	2.10	0	R.—Sh.
13. Menthol	1	2	2.12	0	Th.
14. <i>p</i> -Chlortoluol	1		2.15	0	R.—Sh.
15. Äthylendibromid	1		2.20	0	R.—Sh.
16. Kohlensäure	1+1??		2.22	0	V.
17. Nitrobenzol	1		2.23	0	R.—Sh.
18. <i>p</i> -Kresol	1		2.24	0	F.
19. <i>p</i> -Dichlorbenzol	1		2.31	0	Th.
20. Naphthalin	1		2.29	0	D. Fr.
21. <i>p</i> -Xylol	1		2.34	0	Th.
22. Benzol	1		2.37	0	R.—Sh.
23. Acetophenon	1		2.40	0	Th.
24. Anethol	1		2.48	0	Th.
25. Myristinsäure	1		2.53	0	Th.
26. Diphenylamin	1		2.62	0	Th.
27. Benzophenon	1	2	2.63	0	D. Fr.
28. Benzylanilin	1		2.70	0	Th.
29. Veratrol	1	1	2.97	0	Th.

Man ersieht aus der Tabelle: 1. daß aus normalen Flüssigkeiten, deren Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie also größer als 2.00 ist, und bei denen dieser Koeffizient unabhängig von der Temperatur ist, immer nur die Formen einer Krystallgruppe krystallisieren, und 2. daß aus assoziierten Flüssigkeiten, für die der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie kleiner als 2 ist, und bei denen sich derselbe mit der Temperatur ändert, häufig, nicht immer, die Formen zweier Krystallgruppen sich ausscheiden.

Die Erfahrung, daß aus normalen Flüssigkeiten immer nur die Formen einer Krystallgruppe krystallisieren, ist von besonderer Bedeutung. Sie sagt uns, daß sich das Molekulargewicht bei der Krystallisation ebenso wie bei der Kondensation der Dämpfe dieser Flüssigkeiten nicht ändert. Würde sich bei diesen Stoffen das Molekulargewicht

bei der Krystallisation in beliebiger Weise ändern, dann wäre ein Unterschied in der Zahl der Krystallgruppen normaler und assoziierter Flüssigkeiten nicht zu erwarten. Er könnte nur bestehen, wenn bei der Krystallisation aller Flüssigkeiten immer und immer wieder dieselbe Polymerisation eintreten würde. Diese Annahme ist aber offenbar überflüssig. Man kommt also zum Schluß, daß sich bei der Krystallisation normaler Flüssigkeiten das Molekulargewicht nicht ändert, daß in ihren Krystallformen die Moleküle des Gaszustandes die Raumbitter besetzen.

Nun lehrt die Krystallographie, daß es eine große, aber begrenzte Anzahl von Raumbittern gibt; man hat wohl zu erwarten, daß für eine Molekülart eines der Raumbitter die stabilste Anordnung der Moleküle ergibt; dann existieren noch andere Raumbitter, in denen diese Molekülart angeordnet werden kann, wobei aber die Stabilitäten dieser Anordnungen in einer bestimmten Reihenfolge abnehmen, bis man zu solchen Anordnungen gelangt, die nicht mehr existenzfähig sind. Die Maximalzahl instabiler Formen desselben Stoffes wird also nie sicher zu bestimmen sein, was ja auch der Erfahrung, wie wir gesehen haben, entspricht.

Außer der Anordnung gleicher Moleküle zu verschiedenen Raumbittern und der dadurch bedingten Bildung einer Krystallgruppe gibt es noch eine zweite Ursache des Polymorphismus, nämlich die Ordnung verschiedener Moleküle desselben Stoffes in dasselbe oder in verschiedene Raumbitter. Jede Molekülart kann sich in mehreren Raumbittern verschiedener Stabilität krystallbildend betätigen und so eine Krystallgruppe für sich bilden. Offenbar haben wir bei assoziierten Flüssigkeiten höchstens so viel Krystallgruppen zu erwarten, als es Molekülarten in dieser assoziierten Flüssigkeit gibt. Aber hier kann eine Beschränkung der Zahl der Krystallgruppen aus folgenden Gründen eintreten.

Eine assoziierte Flüssigkeit besteht aus mindestens zwei Molekülarten, deren Molekulargewichte sich wie zwei ganze Zahlen zu einander verhalten. Die Geschwindigkeiten der Umwandlungen beider Molekülarten ineinander sind in der Regel sehr groß. In einem Punkt der Schmelzkurve ist die Flüssigkeit mit einer der beiden Molekülarten gesättigt, die bei Wärmeentziehung zur Ausscheidung gelangt. Durch die Ausscheidung wird das Gleichgewicht zwischen den beiden Molekülarten gestört; es stellt sich aber dank der großen Geschwindigkeit der Umwandlung sofort wieder her. Infolgedessen kann die Krystallisation sich bei einem bestimmten Zustandspunkt vollenden, weil die Konzentration der Flüssigkeit an den krystallbildenden Molekülen bis zum Schluß der Krystallisation eine ganz

bestimmte ist. Wenn nun bei kleinem Druck die Flüssigkeit schon an der Molekülart kleineren Molekularvolumens gesättigt ist, so daß sich schon bei kleinen Drucken die Moleküle kleineren Volumens krystallbildend betätigen, dann kann die Molekülart mit größerem Molekularvolumen bei höheren Drucken erst recht nicht zur Krystallbildung gelangen, denn mit wachsendem Druck vermehrt sich in der Flüssigkeit die Molekülart kleineren Molekularvolumens, indem die Flüssigkeit an Molekülen größeren Molekularvolumens verarmt. Nur wenn bei kleinen Drucken die Flüssigkeit mit Molekülen größeren Molekularvolumens gesättigt ist, können die Formen zweier Krystallgruppen zur Abscheidung aus der Flüssigkeit gelangen; denn nur dann würden sich bei kleinen Drucken aus den Molekülen größeren Volumens und, wenn infolge der Drucksteigerung eine Verarmung an diesen Molekülen eingetreten ist, bei höheren Drucken aus Molekülen kleineren Volumens Krystalle aufbauen. Dann aber treten im Diagramm zwei Sättigungskurven, zwei Schmelzkurven, auf, die sich im Tripelpunkt, in den die Umwandlungskurve eintritt, schneiden.

Aus diesem Grunde fehlen bei der Ameisensäure, der Palmitinsäure, dem Formanilid und dem *p*-Toluidin die Äste der Schmelzkurven, auf denen die Molekülart mit größerem Volumen zur Abscheidung kommt, und daher haben wir bei diesen Stoffen das Auftreten nur je einer Krystallgruppe zu verzeichnen.

Die Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen ist eine sehr zeitraubende Arbeit, die außerdem nicht vollständig ausgeführt werden kann, weil man nicht über genügend druckfeste Gefäße verfügt. Zudem verursacht aber auch die kurze Lebensdauer vieler instabiler Formen unüberwindliche Schwierigkeiten. Daher müssen wir uns noch nach anderen Kriterien umsehen, welche die Zugehörigkeit einer instabilen Form zu einer bestimmten Krystallgruppe erkennen lassen.

Als solche Kennzeichen sind das spezifische Volumen  $v$  und die Schmelzwärmen  $R_p$  zu verwerthen.

Wenn für die spezifischen Volumens der Krystallformen einer Gruppe, deren Stabilitäten in der Reihenfolge 3, 3' und 3'' abnehmen, die Reihenfolge

$$v_3'' > v_3' > v_3$$

und für ihre Schmelzwärmen die Reihenfolge

$$R_3 > R_3' > R_3''$$

gilt, dann gehören die drei Formen aller Wahrscheinlichkeit nach zu einer Krystallgruppe. Wird aber durch irgend eine weitere Form der Zusammenhang zwischen der Reihenfolge der empirisch durch die Umwandlungsfähigkeit der Formen in einander bestimmten Reihenfolge der Stabilitäten und der Reihenfolge der spezifischen Volumens

und Schmelzwärmen gestört, so gehört die störende Form aller Wahrscheinlichkeit nach in eine andere Krystallgruppe, und die betreffende Schmelze muß assoziiert sein. Diese Regel läßt sich zurzeit nicht streng beweisen, wohl aber sehr wahrscheinlich machen<sup>1)</sup>. Die bisherige Erfahrung hat Ausnahmen von diesen Regeln nicht feststellen können.

Die Aufgabe der Molekulargewichtsbestimmung von Krystallarten, die aus normalen Flüssigkeiten krystallisieren, ist also als gelöst zu betrachten; für solche Krystallarten haben wir ja anzunehmen, daß das Molekulargewicht der die verschiedenen Raumgitter besetzenden Moleküle mit dem der Gasmoleküle identisch ist.

Die Erfahrung, daß aus nicht assoziierten Flüssigkeiten immer nur die Formen einer Krystallgruppe entstehen, lehrt auch, daß jedes der betreffenden Raumgitter immer nur von einer Molekülart besetzt wird. Dieser Schluß ist auch auf assoziierte Flüssigkeiten auszu dehnen. Man hat sich also den molekularen Aufbau eines aus einer assoziierten Flüssigkeit gebildeten Krystalls einfacher vorzustellen, als den molekularen Aufbau der Flüssigkeit selbst. Während die assoziierte Flüssigkeit eine Mischung von mindestens zwei Molekülarten darstellt, besteht jeder aus ihr sich ausscheidende Krystall aus einer einzigen Molekülart. Die Bildung eines Mischkrystalls, in dem zwei Raumgitter mit zwei verschiedenen Molekülarten, oder ein Raumgitter mit zwei verschiedenen Molekülarten desselben Stoffes besetzt sind, ist wahrscheinlich eine seltene Erscheinung, die man, wenn die Geschwindigkeit der Umwandlung beider Molekülarten in einander nicht groß ist, daran erkennen würde, daß die Schmelzung oder die Umwandlung sich bei konstantem Druck in einem Temperaturintervall oder bei konstanter Temperatur in einem Druckintervall vollziehen würde. Fände man bei der Krystallisation einer normalen Flüssigkeit diese Erscheinung, so wäre die betreffende Krystallart als Mischkrystall anzusprechen, wenn seine Krystallisationsgeschwindigkeit dem Wärmefluß entspricht. Bei assoziierten Flüssigkeiten wäre aber dieser Schluß nicht aus dem Charakter der Schmelzung, sondern aus dem der Umwandlung zu ziehen, da bei der Krystallisation assoziierter Flüssigkeiten, in denen die Vorgänge der Bildung und Spaltung von Polymermolekeln sich langsam vollziehen, auch durch Änderung der Molekularkonzentration in der Flüssigkeit eine Änderung der Temperatur oder des Druckes während der Krystallisation bedingt werden könnte. Die Tatsache, daß die Krystallisation normaler Flüssigkeiten sich nach Ausschluß fremder Stoffe immer bei einer ganz bestimmten Tempe-

---

<sup>1)</sup> Tammann, Der Polymorphismus. Nachrichten der Kgl. Ges. der Wiss. zu Göttingen, 1911.

ratur vollzieht, oder daß der Schmelzpunkt solcher Krystalle immer ein scharfer ist, lehrt, daß die gebildeten Krystalle wahrscheinlich nur aus einer Molekülart bestehen, denn würden sich Mischkrystalle in jenem Sinne bilden, so wäre zu erwarten, daß hin und wieder die Bildung der Polymolekel aus der normalen Flüssigkeit langsam verläuft, was die Auffindung eines intervallartigen Schmelzpunktes zur Folge hätte.

Bei assoziierten Flüssigkeiten ist die Molekulargewichtsbestimmung der Krystallarten auf die der Flüssigkeiten zurückgeführt und findet zugleich mit der Frage nach der Molekularzusammensetzung assoziierter Flüssigkeiten, deren Stand anfangs geschildert wurde, ihre Lösung. Denn wenn außer den Molekulargewichten noch der Wärmehalt oder das Volumen der Molekülarten einer assoziierten Flüssigkeit bekannt ist, so kann man auch die Krystallart, deren Zustandsfeld bei tieferen Temperaturen resp. höheren Drucken liegt, bezeichnen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

#### 484. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntnis der Aminosulfone und verwandter Verbindungen.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November 1911.)

Die Ähnlichkeit zwischen Ketonen und Sulfonen, die auch in der Bezeichnung zum Ausdruck kommt, veranlaßte uns, zu prüfen, ob gewisse Reaktionen, die an Amino-ketonen beobachtet worden sind, sich auch bei Amino-sulfonen wiederfinden.

Besonders die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminoketone,



zeigen ja in dem Maße die Tendenz, intramolekular Wasser abzuspalten und in Pyrrolin resp. Tetrahydropyridine überzugehen, daß Reaktionen, welche zu den genannten Ketonen führen sollten, an ihrer Stelle die erwähnten heterocyclischen Basen ergeben<sup>1)</sup>.

Vielleicht konnten also auch Aminosulfone bei geeignetem Abstand zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_2$  in ähnlicher Weise reagieren.

Wir wollen vorausschicken, daß sich eine solche Kondensation mit dem vorliegenden Material noch nicht hat durchführen lassen,

<sup>1)</sup> A. Lipp, A. 289, 199 [1896]; R. Hielscher, B. 31, 277 [1898]; S. Gabriel, teilweise mit J. Colman, B. 41, 513, 2010 [1908]; 42, 1240, 1242 ff., 4059 [1909].