

	g Sbst.	$n/100$ ⁻ Per- manganat	mg Cu	Molare Redukt.- Kraft**)
1. Gentiobiose-acetat	0.0220	17.7	11.3	98
2. Gentiobiose-acetat	0.0217	17.3	11.0	97
3. Trisaccharid-acetat	0.0260	14.9	9.5	99
4. Gentiobiose-acetat (nach 2 Min. langem Aufbewahren mit 0.5 ccm 2-proz. Natriummethylat-Lösung)	0.0365	31.4	19.9	101
5. ebenso nach 5 Min. langem Auf- bewahren	0.0446	38.2	24.5	103
6. Tetrasaccharid - acetat*) (nach dem Verseifen wie bei 5)	0.0316	(15.55	9.9	103)
(20-mal umkrystallisiert), korri- giert nach den Versuchen 2 und 5	—	—	—	97

*) Das Tetrasaccharid-acetat erwies sich als in Wasser zu schwer löslich für eine direkte Reduktions-Bestimmung. Erst nachdem an dem Gentiobiose-acetat die vorhergehende Verseifung ausprobiert (4 und 5) und eine entsprechende Korrektur angebracht war (Unterschied zwischen 2 und 5), konnte die Reduktionskraft des Tetrasaccharids nach der Verseifung seines Acetats festgestellt werden.

**) Die „molare Reduktionskraft“ MR der Glucose ist dabei als Bezugszahl willkürlich = 100 gesetzt:

$$MR_{\text{Sbst.}} = 100 \times M_{\text{Sbst.}} \times Cu_{\text{Sbst.}} \times g_{\text{Gl}} / M_{\text{Gl}} \times g_{\text{Sbst.}} \times Cu_{\text{Gl}}$$

$M_{\text{Sbst.}}$ = Molekulargewicht der Substanz,

M_{Gl} = Molekulargewicht der Glucose,

$Cu_{\text{Sbst.}}$ = g Kupfer, die bei der Bestimmung nach Bertrand von

$g_{\text{Sbst.}}$ = g Substanz geliefert werden.

g_{Gl} = g Glucose, die nach Bertrand

Cu_{Gl} = g Kupfer liefern (s. vorhergehende Tabelle).

18. L. Ebert:

Über Reinheit und polymorphe Umwandlung des Pentaerythrits.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie, Berlin-Dahlem u. d. physikal.-chem. Abteil. des Chem. Instituts d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. November 1930.)

In der soeben erschienenen interessanten Mitteilung von Friederich und Brün¹⁾ über den Dipentaerythrit wird eine Reihe von Beobachtungen über den Pentaerythrit mitgeteilt, die sich mit älteren eigenen, bisher unveröffentlichten Versuchen im Einklang befinden, deren völliger Abschluß aus äußeren Gründen bisher nicht möglich war. Die Gesamtheit der mehrfach bestätigten Tatsachen dürfte für das noch ungelöste Problem der experimentellen Bestimmung der Pentaerythrit-Struktur von ziemlich wesentlicher Bedeutung sein, weshalb hier die erwähnten Versuche aus dem Herbst 1927 und Winter 1927/1928 mitgeteilt werden sollen.

I. Bezüglich der Wirkung der üblichen Reinigungs-Methoden und bezüglich des Schmp. von reinem Pentaerythrit befinden sich die Angaben von Friederich und Brün in völliger Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen. Die Schmelzpunkts-Erscheinungen der käuflichen Präparate,

¹⁾ B. 63, 2681 [1930].

auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln weisen übrigens so deutlich auf beträchtliche Mengen einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung hin, daß der Mangel einer derartigen Bemerkung in den vielen Arbeiten über den Pentaerythrit sehr auffällig erscheint, zumal für die Beurteilung der Ergebnisse dieser Arbeiten die Reinheit des Pentaerythrits eine sehr wichtige Rolle spielt.

Als wirksamste Reinigungs-Methode wurde nach ergebnislosem Ausprobieren der verschiedensten Lösungsmittel (auch hochsiedender, wie Tetralin, Dekalin, β -Phenyl-äthylalkohol, Glycerin und Mischungen) schließlich die sehr vorsichtige Sublimation im Hochvakuum angewandt, die bei einer Temperatur von etwa 130° ausgeführt wurde. Tagelange Sublimation führte zu wasserhellen Krystall-Anlagerungen, von denen einzelne völlig klare, dünne Blättchen von quadratischer Form besonders auffielen.

Der höchste, von mir mehrmals erreichte Schmp. war diesen Platten eigen und betrug 259° (unkorr.), 260.5° (korr.). Die Entdecker des Pentaerythrits geben für gut ausgebildete Einzelkrystalle Schmp. von $250-255^{\circ}$) an, wobei ein Zinckesches Thermometer benutzt wurde. Friederich und Brün bezeichnen im Einklang mit meinen Beobachtungen 260° als höchsten Schmp.³⁾; 3-mal wiederholte Sublimation erhöhte in meinen Versuchen den Schmelzpunkt nicht mehr. Für die Reinheit dieser Proben spricht auch, daß das bei niedrigerem Schmelzpunkt stets beobachtete Schmelz-intervall dann zur Unmerklichkeit zusammengeschrumpft war.

Die Prüfung unserer Präparate auf Dipentaerythrit nach Friederich und Brün mit fuchsin-schwefliger Säure fiel stets negativ aus.

Als Beispiel seien Zahlen für ein verhältnismäßig reines Präparat aus meinem Protokoll wiedergegeben (von dem Hauptlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie seinerzeit dankenswerterweise zur Verfügung gestellt):

Erste Krystallisation aus siedendem Wasser ergab drei Fraktionen:

- a₁: zuerst abgeschiedene Krystalle, lauwarm abgesaugt: Schmelz-intervall: $200-240^{\circ}$,
- b₁: Rückstand aus der Mutterlauge Schmp. unter 180° ,
- c₁: Krystalle aus dem Trichterrohr Schmp. $\sim 225^{\circ}$.

a₁ macht den Eindruck von zwei verschiedenen Stoffen. Weiterverarbeitet ergab es die drei Fraktionen:

- a₁₁: ausgekocht mit Alkohol; Rückstand: Schmp. $\sim 225^{\circ}$,
- a₁₂: ausgekocht mit Xylol: Schmp. $\sim 222^{\circ}$,
- a₁₃: sublimiert bei ca. 5 mm Druck: Schmp. $258.5-259^{\circ}$ (unkorr.).

Festzuhalten ist, daß wohl alle anderen, bisher ausgeführten Arbeiten über den Pentaerythrit verunreinigtes Material verwendet haben — ein Umstand, der besonders für Beurteilung der Beobachtungen des Krystall-Wachstums, der Ätzfiguren, der Piezo-elektrizität und anderer höchst empfindlicher Eigenschaften von entscheidender Bedeutung sein dürfte. Über die Schmelz-intervalle einiger Präparate, darunter solcher, die mir

³⁾ A. 265, 320 [1891].

³⁾ S. 2683 oben, S. 2689 Mitte; die Angabe von 270° in Fig. 1, l. c. S. 2683 beruht auf einem Versehen in der Zeichnung (Mittell. von Hrn. Dr. Friederich).

seinerzeit dankenswerter Weise von den Autoren der zitierten Arbeiten zugesandt wurden, gibt folgende Tabelle auszugsweise Rechenschaft:

Pentaerythrit aus Pentaerythrit-tetraacetat ⁴⁾	Schmp. 250—253°,
Pentaerythrit-Krystalle der Züchtungsversuche	
von Mark u. v. Susich ⁵⁾	Schmp. 250—252,5°,
von Seifert ⁶⁾	Schmp. 249—252°,
von Schleede u. Schneider ⁷⁾	Schmp. 254—256°.

Dagegen sind mit unseren, damals erhaltenen, reinsten Präparaten an- gestellt: a) die gemeinschaftlichen Versuche mit W. M. Cohn⁸⁾ über die Wirkung der Umwandlung von Pentaerythrit bei 180° auf die Röntgen- Interferenzen, b) die auf meine Bitte von Estermann⁹⁾ vorgenommene Untersuchung auf ein Dipolmoment des verdampften Pentaerythrits nach der Molekularstrahl-Methode.

Bei dieser Gelegenheit sei übrigens festgestellt, daß einige der besten sublimierten Plättchen in genauer Untersuchung im polarisierten Licht durch H. Zocher keine merkliche optische Anisotropie in der Richtung (001) erkennen ließen, also innerhalb der experimentellen Grenzen 1-achsige waren. Andere Plättchen, die wir zur Untersuchung an das Marksche Laboratorium sandten, wurden dort als optisch homogen, jedoch schwach 2-achsig befunden¹⁰⁾. Dieser Widerspruch bedarf noch der Klärung.

II. Über die ebenfalls 1927 beobachtete, bisher nur gelegentlich in der Literatur erwähnte¹¹⁾ Umwandlung des tetragonalen Pentaerythrits bei 179,5—180° in eine kubische Modifikation seien folgende genauere Angaben gemacht: Alle Präparate zeigen in fein gepulverter Verteilung im Schmelzpunkts-Rohr bei 179—180° eine auffallende Veränderung: das Pulver backt zusammen und bildet dann durchscheinende Schollen, die schließlich nach weiterer Erwärmung zu klarer Flüssigkeit schmelzen. Erhitzt man einen einzelnen der größeren Krystalle, wie sie beim Eindunsten wäßriger Lösungen entstehen, so wird man über 100° gewöhnlich ein Opak- warden sehen, herrührend offenbar vom Austritt eingeschlossener Wassers. Dabei bleibt die äußere Form des Krystalles wesentlich erhalten. Bei 170° wird der opake Krystall wieder klar, zeigt aber immer noch wenig geändert seine ursprüngliche Form. Kühlt man aber den über 180° erhitzten Krystall wieder ab, so sieht man meistens, wie die äußere Form bei 180° zerstört bzw. stark verändert wird. An Pulvern ist die ganze Erscheinung jedenfalls viel deutlicher zu beobachten. Die erste Beobachtung im polarisierten Licht wurde auf meine Bitte seinerzeit von H. Zocher im heizbaren Polarisations- Mikroskop vorgenommen. Diese Beobachtung ergab, daß die auch in der

⁴⁾ Dargestellt 1927 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie durch H. Bincer.

⁵⁾ Ztschr. Krystallogr. **69**, 105 [1928], dort eine fast vollständige Übersicht über die Pentaerythrit-Literatur.

⁶⁾ H. Seifert, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **34**, 289 [1927].

⁷⁾ A. Schleede u. E. Schneider, Naturwiss. **15**, 970 [1927]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **168**, 313 [1927]. ⁸⁾ W. M. Cohn, Ztschr. Physik **50**, 123 [1928].

⁹⁾ J. Estermann, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 287 [1929].

¹⁰⁾ Ztschr. Krystallogr. **69**, 113 [1928].

¹¹⁾ siehe bei K. Weissenberg, Naturwiss. **15**, 996 [1927]; W. M. Cohn, Ztschr. Physik **50**, 134 [1928].

beobachteten dünnen Schicht noch kräftig doppelbrechende tetragonale Form, sich beim Erhitzen spontan in eine kristallisierte Form ohne Doppelbrechung umwandelt; diese isotrope Form geht umgekehrt beim Abkühlen in die erstgenannte doppelbrechende über. Die Umwandlungen lassen sich beliebig oft in beiden Richtungen wiederholen. Das Wachstum der isotropen Krystalle in der Schmelze im ganzen Temperatur-Gebiet vom Schmelzpunkt bis zum Umwandlungspunkt ist unter dem Mikroskop ebenso wie bei der makroskopischen Beobachtung sehr schön zu erkennen.

Zur möglichst genauen Bestätigung der optischen Isotropie oberhalb 180° wurde eine wesentlich dickere Schicht (etwa 2 mm) in einem plattgedrückten Reagensglas zwischen gekreuzten Nicols beobachtet. Mit Hilfe von Gips-Rot I. Ordnung war keine Spur von Doppelbrechung, im ganzen Temperatur-Gebiet vom Umwandlungspunkt (U.-P.) bis zum Schmp., zu entdecken; dies bedeutet, daß eine Differenz $n_e - n_o$ von mehr als 1×10^{-5} (in Einheiten von n) ausgeschlossen ist. Hiermit war die Frage dahin entschieden daß der Pentaerythrit bei 180° in eine feste, regulär kristallisierende Modifikation übergeht.

III. Um die Lage der Umwandlungs-Temperatur genauer festzulegen, wurden Abkühlungs-Kurven aufgenommen, besonders auch, weil sie gleichzeitig über die Größe der Umwandlungs-Wärme gewisse Anhaltspunkte liefern können.

Vorläufige Versuche zeigten bereits, daß die Umwandlung in einer größeren Masse sich im Laufe gut meßbarer Zeiten vollzieht. Die Abkühlungs-Kurven wurden in Gemeinschaft mit E. Markowicz und später mit E. Vaupel aufgenommen. Ca. 1 g Pentaerythrit wurde in einem kleinen Reagensrohr, das in einen kleinen, mit konz. Schwefelsäure gefüllten Kolben tauchte, über den Schmelzpunkt zu einer klaren Flüssigkeit erhitzt, welche höchstens ganz leicht gelblich gefärbt war und verschwindend geringe Gasentwicklung zeigte. Zwecks langsamer und geregelter Abkühlung wurden Kolben und Gasbrenner von einem mit Asbest ausgekleideten Glas-Zylinder umgeben, der oben und unten mit Asbest-Platten verschlossen war, so daß nur der Kolbenhals und das Rohr des Brenners hindurchführten. In die Schmelze tauchte, gut zentriert, ein Thermo-element, aus 0.15 mm dicken Drähten, Kupfer und Konstantan hart gelötet, von einem dünnwandigen Glasröhrchen geschützt. Die andere Lötstelle lag in Eis. Die Eichung des Thermo-elements geschah gegen die Schmelzpunkte des Wassers und des Naphthalins und durch einen Vergleich mit einem geeichten Hg-Thermometer.

Eine der mit befriedigender Reproduzierbarkeit aufgenommenen Abkühlungs-Kurven des Pentaerythrits zeigt die obere Kurve in der Figur 1 (S. 118), welche sich auf 0.75 g Pentaerythrit bezieht.

Die Krystallisation der regulären Form aus der Schmelze war mit dem Auge sehr gut zu beobachten; der Effekt auf die Abkühlungs-Kurve am Schmelzpunkt ist jedoch nicht groß, d. h. die Schmelzwärme muß klein sein. Die Schmelze läßt sich unterkühlen, doch reichte die Schmelzwärme meistens nicht aus, um die Temperatur in unserem Apparat bis zum Schmelzpunkt zu steigern. Im Gegensatz hierzu tritt der Haltepunkt bei der Umwandlung ohne merkbliche Unterkühlung ein und ist außerordentlich stark ausgebildet. Als U.-P. ergeben unsere Versuche im Mittel 179.5° . Die Umwandlung kann wiederum mit dem Auge gut beobachtet werden, wobei man auch eine merkliche Kontraktion bei der Bildung der dichteren tetragonalen Form feststellt. Wir haben uns an einigen Aufnahmen anderer Stoffe im gleichen Apparat davon überzeugt, welche Empfindlichkeit unsere Methode gegenüber anderen bekannten Wärme-Tönungen besitzt. Wir geben als Beispiel die untere Kurve unserer Figur, welche für erstarrendes

Anthracen (Schmelzp. 216.6) aufgenommen wurde. Ihr Haltepunkt entspricht nach den Angaben der Landolt-Börnsteinschen Tabellen der Wärmemenge von 68 cal.

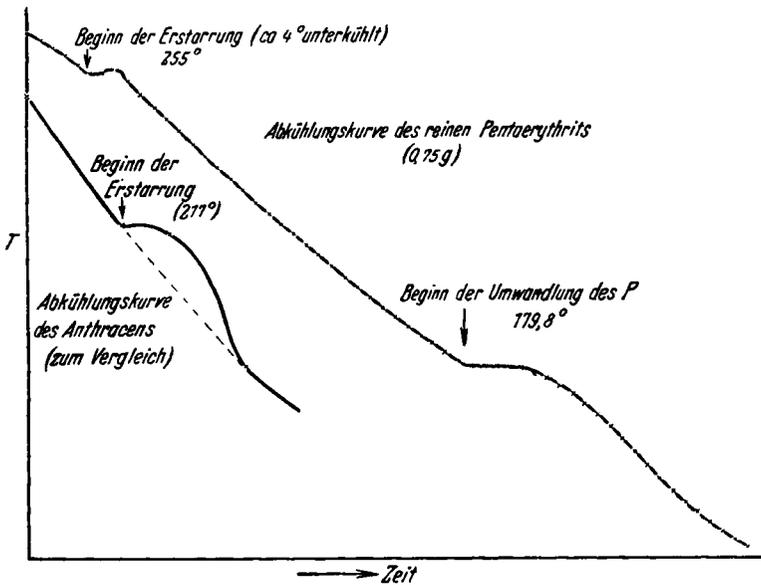


Fig. 1.

Vorbehaltlich genauerer Messungen kann auf Grund dieser vorläufigen Beobachtungen als äußerst wahrscheinlich angenommen werden, daß die Umwandlungs-Wärme in unserem Falle von mindestens derselben Größe ist, wie die Schmelzwärme anderer Stoffe, und daß die Schmelzwärme des Pentaerythrits im Vergleich hierzu klein ist. Als zweiter unabhängiger Hinweis auf eine kleine Schmelzwärme wurde schon damals der oft erhärtete Befund angesehen, daß es sehr schwierig ist, bei verschiedenen Präparaten genau übereinstimmenden Schmp. festzustellen, d. h. daß kleine Mengen Fremdstoffe große Schmp.-Depressionen verursachen. Nach van't Hoff bedingt bekanntlich eine kleine Schmelzwärme eine große molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung. Heute läßt sich aus dem Schmelzdiagramm, das Friederich und Brün¹²⁾ gegeben haben, dieser Sachverhalt quantitativ bestätigen. Dort wird für ein Gemisch von 5% Dipentaerythrit und 95% Pentaerythrit eine Schmp.-Depression von 10° angegeben, d. h. für 5.26 g Dipentaerythrit (0.027 Mole) auf 100 g Pentaerythrit.

Nach van't Hoff ist:

$r = 0.02 \times T^2 / \Delta T$, wo r = Schmelzwärme pro g; T absol. Schmelzpunkt und ΔT die Erniedrigung bei 1 Mol. auf 100 g. In unserem Falle ist: $r = 0.02 \times 533^2 / 370 = 15.4$ (cal), also die molare Schmelzwärme: $M.r = 15.4 \times 136 = 2094$ (cal), ein außerordentlich kleiner Wert. Dies erhellt aus seinem Vergleich mit der Waldenschen¹³⁾ Beziehung, wonach im Mittel die Entropie-Änderung beim Schmelzen: $r \times M / T = 13.5$ [cal/Grad]. Beim Pentaerythrit beträgt sie nur 3.9 [cal/Grad].

¹²⁾ l. c., S. 2683.

¹³⁾ P. Walden, Ztschr. Elektrochem. 14, 713 [1908].

Diese Berechnung der Schmelzwärme enthält die Voraussetzung, daß der Dipentaerythrit sich im Pentaerythrit monomolekular löst. Sollte der Dipentaerythrit dagegen assoziiert sein, so wäre die Schmelzwärme noch kleiner.

Eine angenäherte Schätzung aus der Form der beobachteten Abkühlungskurven ergibt für die Umwandlungswärme des Pentaerythrits einen Wert von der 3—4-fachen Größe der Schmelzwärme. Verunreinigungen (erkannt an den Schmp.-Depressionen) beeinflussen die Lage des Umwandlungspunktes praktisch nicht.

Die mit A. Zwanzig in Berlin 1928 begonnene, genauere Untersuchung dieser Umwandlung (abgebrochen wegen meiner Übersiedlung nach Würzburg und bisher noch nicht wieder aufgenommen) beansprucht größeres Interesse aus verschiedenen Gründen, die hier nur kurz angedeutet seien: 1. es ist zu erwarten, daß die Röntgen-Untersuchung der kubischen Modifikation zu einer ziemlich genauen Kenntnis der Molekülsymmetrie des Pentaerythrits in dem kubischen Gitter führen wird; 2. die Größe der Umwandlungswärme deutet im Sinne einer einfachen Anwendung des Nernst'schen Theorems auf allotrope Umwandlungen¹⁴⁾ — auf eine ziemlich tiefgehende Änderung der Molekül-Konfiguration am Umwandlungspunkt hin, da sie gegenüber der theoretischen Erwartung (l. c.) um das Mehrfache zu groß ist.

Der reguläre Pentaerythrit ist übrigens sehr plastisch. Im Verein mit der kleinen Schmelzwärme scheint diese Tatsache auf eine ziemlich weitgehende Auflockerung des Gitters, vielleicht auch auf verhältnismäßig hohe thermische Anregung¹⁵⁾ der einzelnen Krystall-Moleküle hinzudeuten.

Die Aufklärung und quantitative Ausarbeitung dieser Fragen soll bei nächster Gelegenheit erfolgen, nachdem jetzt durch eine gründliche chemische Untersuchung¹⁾ die erwünschte unabhängige Bestätigung der Reinheit meiner früheren Präparate gewonnen ist. Daß eine Revision der zahlreichen und miteinander zum Teil nicht befriedigend übereinstimmenden Untersuchungen über Krystalltracht, Ätzfiguren — die nach den mitgeteilten Schmelzpunkten mehrere Prozente Fremdstoffe enthielten — erforderlich ist, bedarf wohl keiner ausdrücklichen Betonung.

¹⁴⁾ s. z. B. K. F. Herzfeld, Hdb. d. Phys. IX, 119 ff., bes. S. 120 unten, S. 121 f., Berlin 1926.

¹⁵⁾ vergl. über thermische Anregung innerer Molekül-Bewegungen L. Ebert, Leipziger Vorträge, S. 44—77, Leipzig 1929.
