

350. Peter Adolf Thiessen und Camill Stüber: Umwandlungen organischer Verbindungen im festen Zustand (am Beispiel langkettiger Körper). I. Stearinsäure*).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 19. September 1938.)

1) Einleitung.

Der feste Zustand organischer Substanzen ist nicht annähernd so bekannt wie ihr Verhalten in der molekularen Zerteilung. Die Ursache dafür liegt darin, daß diese die bisher wesentliche Gebrauchs- und Reaktionsform der organischen Chemie war, während jener fast nur als Identifizierungs- oder Vorratsform interessierte, aus der die molekulare Zerteilung jederzeit herstellbar war. Diese Lage erfährt in dem Augenblick eine notwendige Änderung, in dem zahlreiche neue Werkstoffe im Bereiche der organischen Chemie angestrebt und gefunden werden, deren Gebrauchsform der feste Zustand ist¹⁾.

Über diesen festen Zustand der organischen Substanzen ist gegenwärtig kaum soviel bekannt wie etwa über das Wesen metallischer Zustände zur Zeit der Entwicklung der Stähle. Untersuchungen über die Morphologie kristalliner organischer Substanzen liegen zwar vor²⁾. Ebenso ist an einigen Körpern der molekulare Feinbau³⁾ sowie die Verteilung der Elektronendichte⁴⁾ ermittelt. Schließlich ist auch in einer Reihe von Fällen die Polymorphie solcher Stoffe⁵⁾ — und zwar vorwiegend im Zusammenhang mit Fragen des Baues und der Gestalt der Moleküle⁶⁾ — untersucht worden. Diese Arbeiten können jedoch nicht verbergen, daß an systematischen Untersuchungen des Wesens fester Zustände organischer Substanzen ein ausgesprochener Mangel herrscht, gemessen an der Vielfalt der Erscheinungen im Bereiche der organischen Chemie. Die Ausfüllung dieser Lücke ist nicht nur für die Entwicklung der organischen Werkstoffe und deren Gestaltung und Anpassung notwendig, sondern ebenso erforderlich für die Vertiefung der Erkenntnis des Wesens fester Zustände überhaupt⁷⁾; denn die organisch-chemischen Körper mit ihren besonderen Bindungsbedingungen versprechen Aufschlüsse, die nach Art und Richtung gegenwärtig nicht annähernd abgeschätzt und überblickt werden können.

Notwendig ist in diesem Zusammenhange die Erkundung der Zustandsdiagramme, die systematische Erforschung polymorpher Formen, ihres Feinbaues, ihrer Umwandlungen und der chemischen und physikalischen Eigenschaften in Ein- und Mehrstoffsystemen.

*) Vorgetragen von C. Stüber auf den Tagungen der Chemiedozenten in Göttingen (Angew. Chem. **51**, 177 [1938]) und Danzig (Angew. Chem. **51**, 496 [1938]).

¹⁾ P. A. Thiessen, „Wissenschaft u. Vierjahresplan“, Berlin 1937.

²⁾ P. Groth, „Elemente d. physik. u. chem. Kristallographie“, München u. Berlin 1921, S. 277 ff.

³⁾ E. Hertel u. H. W. Bergk, Ztschr. physik. Chem. (B) **33**, 319 [1936]; s. auch frühere Arbeiten; R. Kohlhaas, Ztschr. Kristallogr. (A) **98**, 418 [1938]; **100**, erscheint demnächst.

⁴⁾ H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Naturwiss. **26**, 29 u. 479 [1938]. ⁵⁾ G. Tammann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **109**, 221 [1920].

⁶⁾ C. Weygand, Ztschr. gesamte Naturwiss. **1**, 322 [1935/36].

⁷⁾ J. A. Hedvall, „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe“, Leipzig: I. A. Barth [1938].

Die vorliegende Untersuchung gehört in eine Reihe von experimentellen Arbeiten⁸⁾, die an zunächst einfachen Beispielen polymorphe Formen in ihrem Feinbau und ihren Umwandlungen behandeln. Bei diesen Untersuchungen sollen die Art, der Verlauf und der molekulare Mechanismus der Umwandlungen möglichst weitgehend geklärt und in ihren Zusammenhängen mit Bau, Gestalt und Anordnung der Moleküle sowie deren Dreh-, Längs- und Querschwingungen erörtert werden.

Schon länger ist bekannt, daß die langkettigen Fettsäuren polymorph sind⁹⁾. Es existieren mindestens zwei Formen der Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Anzeichen für das Bestehen weiterer Modifikationen sind gegeben¹⁰⁾. Stearinsäurekristalle z. B. liefern unter- bzw. oberhalb von 48° abweichende Röntgendiagramme. In beiden Fällen sind die Kristalle monoklin, jedoch sind die Einzelwerte der a- und b-Achse und des monoklinen Winkels verschieden, während die c-Achse, die der doppelten Länge des Stearinsäuremoleküls entspricht, beinahe unverändert bleibt. Die bei Zimmertemperatur existenzfähige instabile β -Stearinsäure geht bei 48° irreversibel in die stabile α -Form über.

Es lag nahe, die Umwandlungen bei den Fettsäuren zu vergleichen mit denjenigen der entsprechenden Alkalisalze, der Seifen¹¹⁾. Zunächst mußte dazu aber der Ablauf der Umwandlungen selbst noch in wesentlichen Einzelheiten aufgeklärt werden. Dies geschah vorerst an der Stearinsäure.

2) Darstellung der untersuchten Stearinsäure.

Für die weiter unten beschriebenen optischen Untersuchungen und Messungen der Dielektrizitätskonstante der Stearinsäure verwandten wir ein möglichst reines, von Homologen freies Präparat¹²⁾.

Käufliche Stearinsäure („rein für wissenschaftliche Zwecke von Kahlbaum“) wurde zunächst in den Äthylester übergeführt und dieser im Vak. destilliert (Sdp._{0.5} 150°). Nach 3-maligem Umkrystallisieren wurde der Ester wieder verseift und die Säure anschließend im Vak. fraktioniert destilliert (Hauptfraktion Sdp.₁ 180—185°). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol besaß die Stearinsäure einen Schmelzpunkt von 69.9°.

Die so gereinigte Substanz wurde für die optischen und dielektrischen Versuche aus einer Reihe verschiedener Lösungsmittel unter möglichst gleichgehaltenen Bedingungen umkrystallisiert. 1 g Stearinsäure wurde hierzu jeweils in folgenden Lösungs-

⁸⁾ P. A. Thiessen u. J. Stauff, Ztschr. physik. Chem. (A) **176**, 397 [1936]; P. A. Thiessen u. Th. Schoon, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 195 u. 216 [1937]; Th. Schoon, Ztschr. physik. Chem. (B) **39**, 385 [1938]; R. Kohlhaas, a. a. O.; P. A. Thiessen u. C. Stüber, Ztschr. angew. Photogr., erscheint demnächst.

⁹⁾ S. H. Piper, T. Malkin u. H. E. Austin, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2310; J. Thibaud, Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 24 u. 96 [1927]; G. M. de Boër, Nature (London) **119**, 50 [1927]; J. Thibaud u. F. Dupré la Tour, Compt. rend. Acad. Sciences **190**, 915 [1930]; **191**, 200 [1930]; F. Dupré la Tour, Ann. Physique [10] **18**, 199 [1932]; F. Dupré la Tour, „Le polymorphisme des acides gras. Coll. Actualités scientifiques et industrielles“ (Paris, Hermann 1936); F. Dupré la Tour, Journ. Physique Radium [7] **8**, 125 [1937].

¹⁰⁾ Vergl. auch J. J. Trillat u. Th. v. Hirsch, Journ. Physique Radium [7] **4**, 38 [1933]; Th. Schoon, a. a. O. ¹¹⁾ P. A. Thiessen u. J. Stauff, a. a. O.

¹²⁾ Die Reinigung der Säure übernahm Hr. Dr. R. Zimmermann, während Frau E. Schoon in dankenswerter Weise die Umkrystallisation aus den verschiedenen Lösungsmitteln durchführte.

mittelmengen aufgelöst: in 17 ccm Benzol, 20 ccm Chlorbenzol, 5 ccm Äthylalkohol, 17 und 25 ccm Toluol, 35 ccm *p*-Cymol, 12.5 und 15 ccm Eisessig, 22.5 ccm Xylol und 13 ccm Petroläther.

Die warmen Lösungen ließ man im mit warmem Wasser gefüllten Dewargefäß langsam abkühlen und achtete dabei darauf, daß die Säurekrystalle stets unterhalb von 40° ausfielen.

Auf diese Weise wurden neben Bruchstücken mit guten Trachtkanten und -winkeln zahlreiche Einkrystalle von mindestens 2 mm Kantenlänge erhalten. Derartige Einkrystalle benutzten wir für die optischen Untersuchungen, während als Material für die dielektrischen Messungen eine gute Durchbildung einzelner Krystalle nicht erforderlich war.

3) Apparatur für die optischen Untersuchungen.

Die optischen Untersuchungen an den Stearinsäurekrystallen beschränkten sich zunächst auf die Beobachtung des Verhaltens der Doppelbrechung bei veränderter Temperatur. Das Krystallpräparat wurde zu diesem Zweck unter dem Polarisationsmikroskop in einem Mikroskop-Heiztisch nach Weygand¹³⁾ auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Es war leicht möglich — falls man auf eine konstante Raumtemperatur achtete —, die Krystalle im Temperaturbereich zwischen 20 und 70° über mehrere Stunden bei einer bestimmten Temperatur auf $\pm 0.1^\circ$ genau zu tempern. Die Temperatureichung des Heiztisches erfolgte durch Vergleich der unter dem Mikroskop beobachteten Schmelzpunkte von verschiedenen zwischen 20 und 100° schmelzenden organischen Substanzen mit den nach der üblichen Methode sorgfältig ermittelten Schmelzpunkten.

Zur Fixierung des Einsatzes und des Verlaufes der beobachteten Umwandlungen bei den Stearinsäurekrystallen, die sich durch eine Veränderung der Interferenzfarben unter dem Polarisationsmikroskop bemerkbar machen, fertigten wir Mikroaufnahmen auf Schwarz-Weiß-Filmen und dem Agfacolor-Neu-Film an¹⁴⁾.

4) Meßmethode und Apparatur bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante.

Für die Messung der Dielektrizitätskonstante von festen Stoffen kommen im wesentlichen folgende Methoden in Frage.

1) Liegt die feste Substanz als krystallines Pulver oder z. B. in Form von Platten oder Pastillen, die aus pulverförmigem Material gepreßt werden, vor, wobei die geometrische Gestalt des festen Probekörpers keine Rolle spielt, so versucht man zuerst am besten die von H. Starke¹⁵⁾ angegebene Immersionsmethode. Hierbei wird in einem Meßkondensator die DK eines Flüssigkeitsgemisches solange variiert, bis das Einbringen oder Entfernen des zu untersuchenden Präparates in die Flüssigkeit keine Änderung der Kapazität des Kondensators mehr hervorruft. Die DK der Substanz und der Flüssigkeitsmischung stimmen dann überein.

2) Liegt der Schmelzpunkt der zu untersuchenden Substanz günstig, so schmilzt man sie zwischen die Platten eines Meßkondensators ein und führt

¹³⁾ Gebaut von E. Leitz, Wetzlar.

¹⁴⁾ Eine ausführliche Beschreibung dieser Aufnahmen befindet sich in der Arbeit von P. A. Thiessen u. C. Stüber, „Die Verwendung des Agfacolor-Neu-Filmes bei Mikroaufnahmen im polarisierten Licht“, Ztschr. angew. Photogr., erscheint demnächst. Dort sind auch farbige Aufnahmen wiedergegeben.

¹⁵⁾ Verh. dtsch. physik. Ges. 15, 69 [1896].

die DK-Messungen nach dem Erstarren der Schmelze an dem so erhaltenen Festkondensator aus¹⁶⁾.

3) Läßt sich das Untersuchungsmaterial in Plattenform gewinnen oder kann man aus der pulverförmigen Substanz eine Pastille pressen, so ist es möglich, die DK-Messungen auch unmittelbar an derartigen Probekörpern durchzuführen¹⁷⁾. Hierbei können beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten auftreten, auf die wir noch zurückkommen werden.

Die von uns auf ihr dielektrisches Verhalten hin untersuchte Stearinsäure lag in Krystallform vor. Die unter 1) beschriebene Immersionsmethode zur Bestimmung der DK konnte vorläufig deshalb nicht angewandt werden, weil sich keine geeigneten Flüssigkeiten fanden, die die Stearinsäure nicht auflösten.

Das zweite Verfahren kam ebenfalls nicht in Frage. Man mußte damit rechnen, daß die gesuchte Umwandlung der Stearinsäure nicht reversibel ist. Würde man die Substanz in einen Kondensator einschmelzen, so könnte beim Erstarren diejenige Form der Stearinsäure entstehen, die keine Umwandlung mehr zeigt.

Jedoch bestand keine Schwierigkeit, aus den Stearinsäurekrystallen Pastillen zu pressen, so daß wenigstens grundsätzlich die Vorbedingungen für eine Anwendung der oben erwähnten dritten Methode gegeben waren.

a) Die Probekörper. Die aus verschiedenen Lösungsmitteln auskrystallisierte Stearinsäure (vergl. Abschn. 2) wurde zur Entfernung etwa noch anhaftender Lösungsmittelrückstände 2 Tage im Hochvakuum über flüssiger Luft getrocknet. Anschließend wurden etwa je 0.7 g Substanz bei einem Druck von 40 kg/qcm zu Pastillen gepreßt. Die Dicke verschiedener Pastillen lag zwischen 1.35 und 1.65 mm, der Durchmesser betrug etwa 25 mm. Bei jeder Pastille wurden vor und nach dem Versuch die Dicke (Mikrometer) sowohl als auch der Durchmesser (Zeiss'scher Komparator) möglichst genau gemessen. Die mittlere Pastillendicke ergab sich aus 40 Einzelmessungen auf $\pm 2 \mu$ genau. Der mittlere Durchmesser aus 16 Einzelbestimmungen war bis auf $\pm 10 \mu$ richtig. Aus Dicke, Durchmesser und Gewicht der Pastille wurde die Dichte berechnet. Sie lag nahe bei 1. Die Dichte von Pastillen, hergestellt aus Stearinsäure, die aus verschiedenen Ansätzen bei gleichem Lösungsmittel gewonnen war, wies Unterschiede bis zu 4% auf. Pastillen aus gleichen Ansätzen stimmten jedoch in ihrer Dichte bis auf etwa 0.2% überein. Wegen des zu erwartenden, nicht reversiblen Effektes bei Steigerung der Temperatur durften die Pastillen vor den Versuchen zum Ausgleich innerer Spannungen nicht getempert werden. Daher kam es öfters vor, daß bei Pastillen, die keine Umwandlung zeigten, die also vor und nach einer Erhitzung auf etwa 65° die gleichen Dimensionen aufweisen sollten, die Dicke und der Durchmesser nach dem Versuch verändert waren. Hierdurch wird die quantitative Deutung der experimentellen Ergebnisse sehr erschwert.

Bei der Messung der DK derartiger Pastillen wäre es völlig unzureichend, wollte man etwa den Anschluß der Probekörper an die Kapazitätsmeßanordnung einfach durch Auflageelektroden herstellen. Mangelhafter Kontakt und wechselnder Abstand zwischen Elektrode und Pastille, die sich besonders mit der Temperatur ändern, würden keine exakten Messungen zulassen. Ungeeignet, insbesondere bei höheren Temperaturen im vorliegenden Falle, sind auch flüssige Quecksilberelektroden.

Aus diesen Gründen stäubten wir kathodisch Elektroden aus Gold auf die Pastillen. Um die Randpartien der Pastille, die oft — wenn auch nur äußerst wenig — abbröckelten, von den DK-Messungen nach Möglichkeit auszuschließen, wurde von der

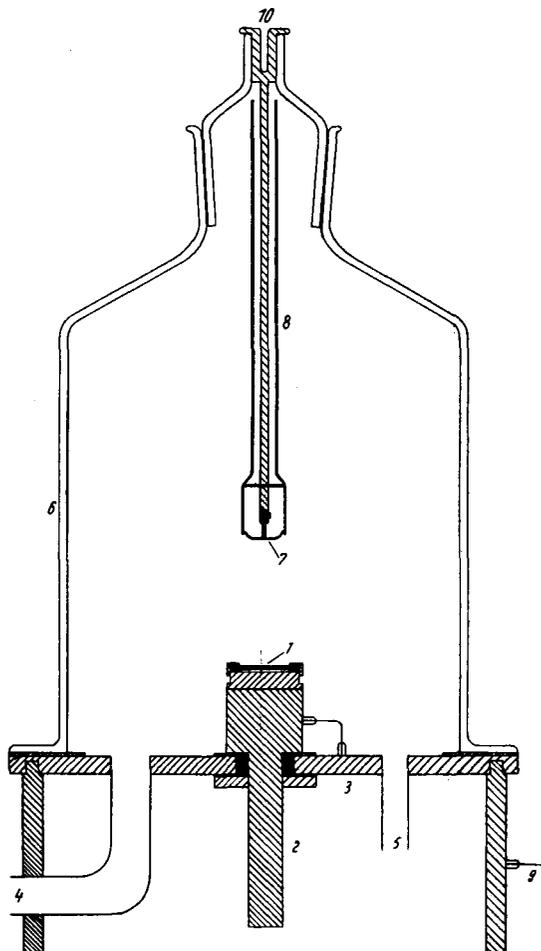
¹⁶⁾ Vergl. z. B. B. Piekara, Physik. Ztschr. **37**, 624 [1936].

¹⁷⁾ Vergl. z. B. A. Eucken u. A. Büchner, Ztschr. physik. Chem. (B) **27**, 321 [1934].

Pastillenoberfläche von 25 mm Durchmesser nur eine innere konzentrische Kreisfläche von 20 mm Durchmesser mit Goldelektroden versehen. Eine bis auf 10μ genaue Reproduzierbarkeit des Elektrodendurchmessers und eine genau symmetrische Lage der oberen und unteren Elektrode wurde durch Verwendung besonderer Masken beim Bestäuben gewährleistet. Pastillen aus dem gleichen Material, die unter denselben Bedingungen angefertigt und mit Goldelektroden versehen waren, zeigten experimentell ermittelte Unterschiede in ihren Kapazitäten (etwa $5 \mu\text{F}$) von nur $\pm 0.002 \mu\text{F}$.

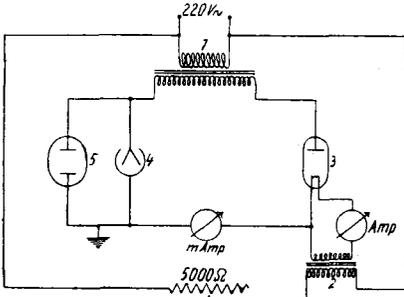
Zur Bestäubung diente die in Abbild. 1 dargestellte Apparatur. Die Pastille (1) ruhte in ihrer Maske auf einem Aluminiumstab (2), der wärme-isoliert und vakuumdicht durch den Messingtisch (3) geführt war und in einer Kältemischung gekühlt werden konnte. Eine Kühlung der Pastille war wegen der möglichen Erwärmung während der Bestäubung und der damit verbundenen Verdampfung der Stearinsäure im Vak. erforderlich. Zur Bestäubung verbanden wir die Goldelektrode (7) mit der Kathode (10) und den Tisch (3) und damit auch die Maske für die Pastille mit der Anode (9) einer Gleichspannungsquelle, deren Schalt-schema in Abbild. 2 wiedergegeben ist.

Die kathodische Zerstäubung wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre von weniger als 1 mm Druck ausgeführt. Der Abstand zwischen Goldelektrode und Pastille betrug etwa 5 cm, die Spannungsdifferenz 1000—1500 Volt, der Strom 2—3 mAmp. Es kam uns auf eine möglichst gleichmäßige Bestäubung der Pastillen an, die nicht mit einer Erwärmung verbunden sein durfte. Eine Dicke der Goldschicht von etwa 0.2μ (aus dem Gewicht und den Dimensionen berechnet) genügte für unsere Zwecke. Die Bestäubungsdauer betrug bei der erwähnten geringen Stromstärke etwa 2 Stunden. Die Zerstäubung wurde durch Veränderung des Gasdruckes und des Heizstromes der Gleichrichterröhre geregelt. Wenn die Anlage lief, benötigte sie auch über Stunden keinerlei Wartung.



Abbild. 1. Maßstab 1:3. Gerät für die kathodische Aufstäubung der Elektroden auf die Probekörper.

1: Pastille, 2: Aluminiumstab, 3: Messingtisch, 4: Anschluß an die Vakuumpumpe, 5: Anschluß an das Gasvorratsgefäß (Stickstoff), 6: Glasglocke, 7: Goldelektrode, 8: Glasrohr, 9: Anoden- und 10: Kathodenanschluß der Gleichspannungsquelle.



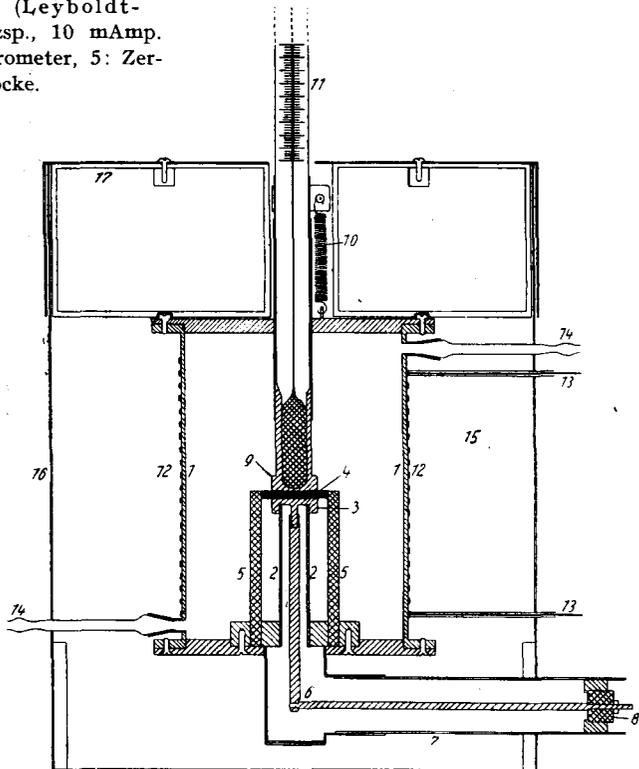
Abbild. 2. Schaltbild der Hoch-Gleichspannungsquelle für das Zerstäubungsgerät (Abbild. 1).

1: Leyboldt-Trafo 500/10000 Wdg., 220/4400 Volt, 2: Klingel-Trafo, 3: Einweg-Gleichrichterröhre (Leyboldt-Sentie 445, 2.1 V Heizsp., 10 mAmp. Anodenstrom), 4: Elektrometer, 5: Zerstäubungsglocke.

kittet, das einen Messingtisch (3) für die Pastille (4) trägt. Um eine gut reproduzierbare Auflage der Pastille zu sichern, stehen rund um den Pastillentisch 4 Quarzstäbe (5), zwischen die die Pastille genau eingepaßt ist. Die metallische Verbindung (6) zwischen Tisch und Meßapparatur ist durch ein weites Messingrohr (7) abgeschirmt und gegen dieses außerhalb des Meßkondensators durch einen Quarzkörper (8) isoliert. Die auf der Pastille aufliegende, geerdete Elektrode (9) gleitet in dem abschraubbaren Deckel des Cylinders (1) und wird durch die Feder (10) leicht auf die Pastille heruntergezogen. Der Durchmesser der Elektroden (3) und (9) ist um 3 mm geringer als der der Gold-

Die Goldelektroden besaßen, falls die Pastillenoberfläche plan war, einen spiegelnden Glanz. Die Ränder des Belages waren sehr scharf und gut vermeßbar. Der Durchmesser der Elektroden wurde vor und nach dem Versuch auf $\pm 10 \mu$ genau ermittelt. Dieser Wert diente neben der Pastillendicke zur Bestimmung der Anfangs- und Endkapazität des Raumes zwischen den Goldelektroden.

b) Der Meßkondensator. Die Abhängigkeit der DK der Stearinsäure-Pastillen von der Temperatur untersuchen wir in dem in Abbild. 3 abgebildeten Meßkondensator. In den aufschraubbaren Boden eines Messingcylinders (1) ist ein Quarzrohr (2) einge-

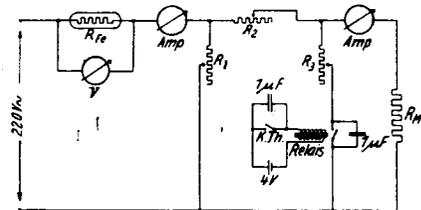


Abbild. 3. Maßstab 1:3. Heizbarer Meßkondensator für Pastillen.

1: Messingzylinder, 2: Quarzrohr, 3: Messingtisch, 4: Pastille, 5: 4 Quarzstäbe, 6: Zuleitung zur Meßapparatur, 7: Abschirmrohr, 8: Quarz, 9: geerdete Auflageelektrode, 10: Feder, 11: Vertex-Kontaktthermometer 20—100°, 12: Heizwicklung mit Zuleitungen, 13, 14: Gaszuführungen, 15: Asbestwolle, 16: Gefäß aus dünnem Blech, 17: Holzdeckel.

elektroden. In die obere Elektrode (9) ist ein Vertex-Kontakt-Thermometer (11) eingepaßt, das eine Temperaturbestimmung bis auf 0.1° gestattet. Um den Messingcylinder (1) liegt eine Heizwicklung (12). Rohrstützen (14) dienen zum Durchspülen des Kondensators mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff. Der Cylinder (1) ist zur Wärmeisolation allseitig von einer 5 cm dicken Schicht aus Asbestwolle (15) umgeben, die ihrerseits durch einen dünnen Blechmantel (16) zusammengehalten wird. Der für die Thermometerführung durchbohrte Holzdeckel (17), der ebenfalls mit Asbest gefüllt und durch Blech verkleidet ist, gestattet einen bequemen Zugang zum Inneren des Meßkondensators. Der stabile Aufbau des Kondensators gewährleistet eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der an den Pastillen gemessenen Kapazitätswerte. Wird eine Pastille aus dem Kondensator entfernt und anschließend wieder eingelegt, wobei Ober- und Unterseite nun etwa vertauscht werden, so erhält man bei einer neuen Kapazitätsbestimmung bis auf $0.001 \mu\mu F$ den ursprünglichen Kapazitätswert.

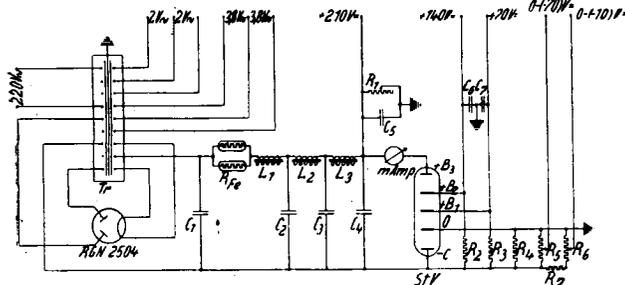
Geheizt wurde der Meßkondensator mit Hilfe der Wechselspannung des Netzes. Da diese um $\pm 5\%$ schwankt, wurde die Heizspannung durch Umschalten von Eisen-Wasserstoff-Widerständen vor den Ofen stabilisiert (vergl. die Schaltung in Abbild. 4). Dem Netz entnehmen wir einen durch die Größe der Eisen-Wasserstoff-Widerstände gegebenen konstanten Strom, der über die Zweige R_1 und $R_2 + R_M$ geleitet wurde. Wenn der Ofenstrom zur Erzeugung einer anderen Temperatur mit R_2 geändert wurde,



Abbild. 4. Schaltbild der Spannungsregelung für die Heizung des Meßkondensators.

R_{Fe} = Eisen-Wasserstoff-Widerstände,
 R_M = Heizwicklung des Meßkondensators,
 K.Th = Kontaktthermometer.

so mußte der Strom in R_1 entgegengesetzt korrigiert werden, damit der Gesamtstrom konstant blieb. Falls man darauf achtete, daß der Arbeitspunkt stets in der Mitte der Charakteristik der Eisen-Wasserstoff-Widerstände lag, schwankte der Heizstrom bei einer bestimmten Sollstärke um weniger als $\pm 0.5\%$.



Abbild. 5. Schaltbild der Spannungsquelle für das DK-Meßgerät.

Tr: Görler Netztrafo Ne 38 B, StV: Stabilivoltröhre 280/80,
 R_{Fe} : Eisen-Wasserstoff-Widerstände 85—255 V/60 mAmp.,
 R_1 : 3000 Ω , R_2 u. R_3 : 0.3 M Ω , R_4 : 1000 Ω , R_5 : 10000 Ω ,
 R_6 : 2000 Ω , R_7 : 10000 Ω , L_1 : 11 Henry, L_2 u. L_3 : 14 Henry,
 C_1 , C_2 u. C_3 : 4 μF , C_4 , C_6 , C_6 u. C_7 : 2 μF .

Die nach Stabilisierung des Heizstromes noch übrig bleibende Temperaturinkonstanz im Meßkondensator, die ihre Ursache in einer Ungleichmäßigkeit der Raumtemperatur hatte, glichen wir durch Verwendung des bereits erwähnten Vertex-Kontakt-Thermometers mit entsprechendem Relais aus. Sobald die Solltemperatur überschritten war, schaltete das Relais einen Parallelwiderstand R_3 zum Ofen R_M ein, wodurch der Ofenstrom um einen geringen Betrag sank. Wir erreichten auf diese Weise bei Temperaturen bis zu 100° über Monate eine Konstanz von $\pm 0.1^\circ$.

c) Die Apparatur für die DK-Messungen. Als Spannungsquelle für die Apparatur zur DK-Messung an den Stearinsäurepastillen benutzten wir einen Vollweg-

gleichrichter, dessen Gleichspannung durch eine Stabilovoltröhre¹⁸⁾ konstant gehalten wurde (vergl. die Schaltung in Abbild. 5).

Da die Inkonstanz des Wechselstromnetzes $\pm 5\%$ betrug, wurden vor die Stabilovoltröhre Eisen-Wasserstoff-Widerstände geschaltet, die die größten Spannungsschwankungen aufnehmen sollten. An den Elektroden +B₁, +B₂ und +B₃ der Stabilovoltröhre konnten gegenüber der Elektrode O Gleichspannungen von +70, +140 und +210 Volt entnommen werden. Zwischen den Elektroden O und -C herrschte eine Spannung von -70 Volt. Die positiven Spannungen wurden als Anodenspannungen,

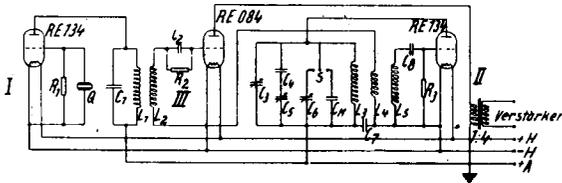


Abbildung 6. Schaltbild des DK-Meßgerätes.

R₁: 1 MΩ, R₂: 50 000Ω, R₃: 40 000Ω, C₁: 350 μμF, C₂: 500 μμF, C₃: 50 μμF, C₄: 15 μμF, C₅: 50 μμF, C₆: 5.7—6.2 μμF, C₇: 1 μF, C₈: 80 μμF, C_M: Meßkondensator, L₁: 30, L₂: 75, L₃: 20, L₄: 10, L₅: 30 Windungen, Q: Schwingquarz, S: Schalter.

Gleichspannung durch die äußeren Netzschwankungen von 15—20 Volt lag unterhalb von 0.1 Volt. Die langsame Spannungsabnahme um 0.2 Volt während eines ganzen Tages störte die Messungen an den übrigen Apparaten in keiner Weise. Man hatte allein darauf zu achten, daß die Raumtemperatur keinen größeren Veränderungen unterworfen war, da diese infolge ihrer Einwirkung auf die Temperatur der Glimmstrecken¹⁹⁾ in der Stabilovolt-Röhre Spannungsschwankungen veranlassen könnten.

Die Heizspannung für die Röhren der DK-Meßanordnung wurde der größeren Konstanz wegen Akkumulatoren und nicht dem Netz entnommen.

Bei den DK-Messungen wandten wir die Überlagerungsmethode²⁰⁾ an (vergl. die Schaltung in Abbild. 6). Den durch den Schwingquarz Q stabilisierten Schwingungen des Kreises I überlagern sich die Schwingungen des Meßkreises II,

dessen Frequenz durch Kapazitätsänderungen im Anodenkreis variiert werden kann. Schwingen Kreis I und II mit etwas verschiedener Frequenz, so entsteht in Kreis III eine Schwebungsfrequenz, die nach Gleichrichtung durch die Röhre 084 als Ton hörbar ist. Die gleichgerichtete Schwebungsfrequenz wird über einen Transformator einem 3-Röhrenwiderstandsverstärker (vergl. die Schaltung in Abbild. 7) zugeführt. Nach der Verstärkung hört man die Schwebungsfrequenz entweder in einem Lautsprecher ab, oder man mißt den entsprechenden Wechselstrom mit einem über einen Transformator angeschlossenem Milliamperemeter.

Im Anodenkreis des Meßkreises II liegen parallel zur Schwingspule L₃ verschiedene Kondensatoren. C₃ und C₅ sind von der PTR geeichte Cylinderkondensatoren, die beide

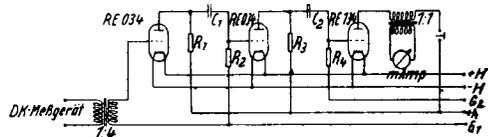


Abbildung 7. Schaltbild des Verstärkers zum DK-Meßgerät.

R₁, R₃ u. R₄: 0.5 MΩ, R₂: 1 MΩ, C₁ u. C₂: 10 000 μμF.

¹⁸⁾ Zu beziehen durch die Stabilovolt G. m. b. H., Berlin.

¹⁹⁾ H. Gockel, Physik. Ztschr. **38**, 65 [1937].

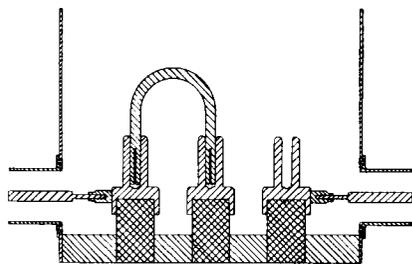
²⁰⁾ L. Pungs u. G. Preuner, Physik. Ztschr. **20**, 543 [1919]; J. Herweg, Verh. dtsh. physik. Ges. **21**, 572 [1919]; Ztschr. Physik **3**, 36 [1920].

in einem Kapazitätsbereich von $30 \mu\mu\text{F}$ auf $\pm 0.005 \mu\mu\text{F}$ genau veränderlich sind. In Reihe zu C_5 ist ein fester Luftkondensator C_4 von $15 \mu\mu\text{F}$ geschaltet, um die Empfindlichkeit von C_5 zu steigern. Sie beträgt $0.0002 \mu\mu\text{F}$ pro Mikrometerteilstrich. Damit wird allerdings die erwähnte Meßgenauigkeit nicht erhöht. Die Empfindlichkeitssteigerung sollte nur eine sichere Einstellung der Schwebungsfrequenzen ermöglichen. Über einen Schalter S (s. u.) kann parallel zu diesen Kondensatoren entweder der oben beschriebene Meßkondensator C_M oder der Präzisionsdrehkondensator C_6 angeschlossen werden. C_6 ist ein nach dem Modell der PTR gebauter Plattenkondensator²¹⁾. Die feste Platte ist gegen ein sie völlig umschließendes Metallgehäuse durch Quarzglas isoliert, während die bewegliche Platte mit dem Gehäuse leitend verbunden ist. Der Plattenabstand wird an einer Mikrometer-Einteilung abgelesen. Einer Annäherung der Kondensatorplatten von 20 auf 12 mm entspricht eine Kapazitätszunahme um $0.411 \mu\mu\text{F}$, einer Verkleinerung des Abstandes um 0.01 mm (ablesbar an der Mikrometerteilung) ist daher im Mittel ein Anwachsen der Kapazität um $0.0005 \mu\mu\text{F}$ zugeordnet. Die Eichung wurde von der PTR durchgeführt. Die Relativwerte der Kapazitäten sind auf $\pm 0.002 \mu\mu\text{F}$ garantiert, jedoch streuen die Eichpunkte um weniger als $\pm 0.001 \mu\mu\text{F}$ um die durch eine Hyperbelgleichung (mit einer geringen Korrektur) darstellbare Eichkurve. Die Ablesung von Kapazitätsdifferenzen an dem Kondensator war mit Sicherheit auf $0.001 \mu\mu\text{F}$ richtig.

Mit Hilfe dieses Kondensators ließen sich die bei den Stearinsäurepastillen auftretenden geringen Kapazitätsänderungen äußerst genau bestimmen. Zu Beginn eines Versuches wurde die Kapazität des Meßkondensators mit Pastille durch Veränderung von C_3 und C_5 soweit kompensiert, bis gerade keine Schwebungen zwischen den beiden Schwingungskreisen I und II mehr auftraten. Als „Nullstelle“ benutzten wir eine Kante des Mitnahmebereiches. Um Fehler infolge der Mitnahme zu vermeiden, mußten die Kapazitäten immer in gleicher Richtung verändert werden. Die Abgleichungen nahmen wir, wie bereits erwähnt, akustisch und mit Hilfe des Milliampereometers vor. Sobald der Meßkondensator C_M abgeglichen war, wurde er über den Schalter S durch den Präzisionskondensator C_6 ersetzt. Durch Verändern von C_6 wurde erneut auf Frequenzgleichheit von I und II eingestellt. Um bei Pastillen verschiedener Kapazität dennoch immer im günstigsten Kapazitätsbereich von C_6 arbeiten zu können, hatten wir zur Grobabweichung parallel zu C_6 einen weiteren ähnlich gebauten, jedoch ungeeichten Kondensator geschaltet. (Er ist in Abbild. 6 nicht eingezeichnet.) Dieses Vertauschen von C_M und C_6 und gleichzeitige Ändern von C_3 und C_5 wurde so lange wiederholt, bis keinerlei Beeinflussung der Nullstellung mehr eintrat. Wuchs oder fiel nun im Verlaufe eines Versuches die Pastillenkapazität in C_M , so mußten mit Hilfe der Kondensatoren C_3 und C_5 erneut die Nullstellung aufgesucht und C_M und C_6 aufeinander abgeglichen werden. Diese Methode war äußerst zuverlässig.

Der geringen Dämpfung infolge der Absorption der untersuchten Pastillen wurde durch Kontrolle des Hochfrequenzstromes im Schwingungskreis und Verwendung von Röhrenwiderständen Rechnung getragen.

Eine zuverlässige Bestimmung der bei den Pastillen beobachteten geringen Kapazitätsänderungen war nur möglich, wenn man für einen starren Aufbau von Schalter, Meß- und Präzisionskondensator sorgte. Aus diesem Grunde montierten wir diese drei Teile fest auf einer durch Winkeleisen verstärkten Aluminiumplatte auf. Die eine Belegung sämtlicher Kondensatoren war geerdet und mit dieser Platte verbunden, während die andere und die Zuleitungen zu ihr und zum Schalter abgeschirmt waren. Der Aufbau des Schalters S ist in Abbild. 8 wiedergegeben. In eine Metallgrundplatte sind Quarz-



Abbild. 8. Maßstab 1:3. Schalter für den Meßkondensator.

²¹⁾ O. Selinger, Berlin.

stäbe als Träger für die 3 Anschlußbuchsen eingekittet. Die linke bzw. rechte Buchse steht mit der abgeschirmten Belegung von C_8 bzw. C_M in Verbindung. Die mittlere Buchse vermittelt den Anschluß an das Schwebungsgerät (vergl. Abbild. 6). Durch den zweipoligen Stecker, der genau in die Buchsen eingepaßt sein muß, werden C_M und C_8 abwechselnd an die Meßanordnung angeschlossen.

d) Gang der Messungen. Zur Berechnung der Leerkapazitäten des Kondensators, der durch die mit Goldelektroden versehenen Pastillen dargestellt wird, ist in unserem Falle die Kirchhoffsche Formel²²⁾ nicht ohne weiteres anwendbar. Daher wurde die Leerkapazität der Pastillenkondensatoren durch experimentelle Eichung ermittelt. Es wurde die Kapazität verschieden dicker Glasscheiben²³⁾ kleiner bekannter DK gemessen, die in genau gleicher Weise behandelt waren wie die Stearinsäurepastillen. Durch Division dieser Kapazitätswerte durch die DK des Glases erhielten wir bis auf etwa 1% richtige Werte für die Leerkapazitäten der Pastillenkondensatoren in Abhängigkeit von der Dicke. Es wurde eine entsprechende Eichkurve gezeichnet.

Vor jedem Versuch bestimmten wir durch sorgfältige Substitutionsmessungen die Anfangskapazität der Pastille. Die Division dieses Wertes durch die Leerkapazität ergab die DK. Während des Versuches selbst wurden nur Kapazitätsdifferenzen gegenüber der Anfangskapazität der Probekörper gemessen. Unter Berücksichtigung der nach dem Versuch ermittelten Formveränderungen der Pastille, die diese inzwischen erlitten hatte, ließ sich auch der Endwert der DK annähernd richtig berechnen.

Die Änderungen, die die Pastillendimensionen im Verlaufe eines Versuches erfuhren, waren vorläufig nicht kontrollierbar, und damit war auch die Leerkapazität zu verschiedenen Zeitpunkten nicht genau anzugeben. Wir haben daher bei der Beschreibung der Versuchsergebnisse (s. u.) von einer Umrechnung der beobachteten Kapazitätsdifferenzen auf DK-Änderungen Abstand genommen. Zur Erläuterung der Ergebnisse genügt jedoch für die gegenwärtigen Ziele der Untersuchung auch die Mitteilung der Kapazitätsänderungen.

Während der Versuche, die mit einer Erhitzung der Pastillen auf etwa 65° verbunden waren, stieg die Leerkapazität des Meßkondensators in geringem Maße mit der Temperatur an. Diese Kapazitätzunahme wurde bei der Auswertung des Kapazitätsganges der Pastillen berücksichtigt. Sie betrug z. B. bei 40° 0.001, bei 50° 0.002 und bei 60° 0.004 $\mu\mu\text{F}$.

Sämtliche Kapazitätsmessungen wurden bei einer Wellenlänge von 150 m ausgeführt.

5) Ergebnisse der optischen Untersuchungen.

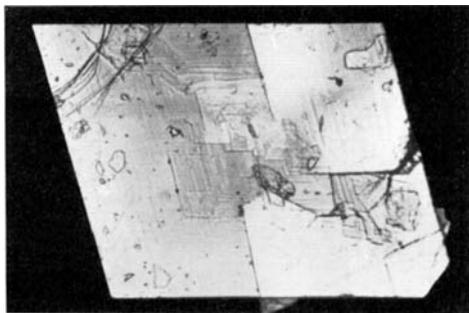
Unsere ersten experimentellen Untersuchungen an den Stearinsäurekrystallen, deren Herstellung wir in Abschn. 2 beschrieben, galten dem Verhalten der Doppelbrechung bei gesteigerter Krystalltemperatur. Ein gut ausgebildeter Einkrystall (vergl. Fig. 9), umkrystallisiert aus Benzol, wurde in dem oben beschriebenen Heiztisch unter dem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nicols erhitzt (orthoskopische Untersuchung im weißen Licht). Bei der angewandten Anheizgeschwindigkeit von etwa 1° je Min.

²²⁾ Vergl. F. Kohlrausch, „Lehrbuch der prakt. Physik“.

²³⁾ Von Schott u. Gen. dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

begann der Wechsel der Interferenzfarben bei 51° . Die Änderung der Doppelbrechung kam bei 56° zum Stillstand. Nach Abkühlung des Krystalles auf Zimmertemperatur kehrte das alte Interferenzbild jedoch nicht wieder zurück. Während der Krystall zu Beginn des Versuches unter dem Polarisationsmikroskop einheitliche Auslöschung gezeigt hatte, war dies nach Abschluß der Farbänderungen nicht mehr der Fall.

Diese Beobachtungen waren sofort mit der von Dupré la Tour und anderen Forschern²⁴⁾ an Hand von Röntgenaufnahmen festgestellten irreversiblen Umwandlung einer instabilen β -Stearinsäure in eine stabile α -Form in Verbindung zu bringen. Dupré la Tour gibt als Umwandlungspunkt der Krystalle eine Temperatur von 48° an. Der von uns zunächst gefundene höhere Temperaturwert war durch zu schnelles Erhitzen zu erklären.



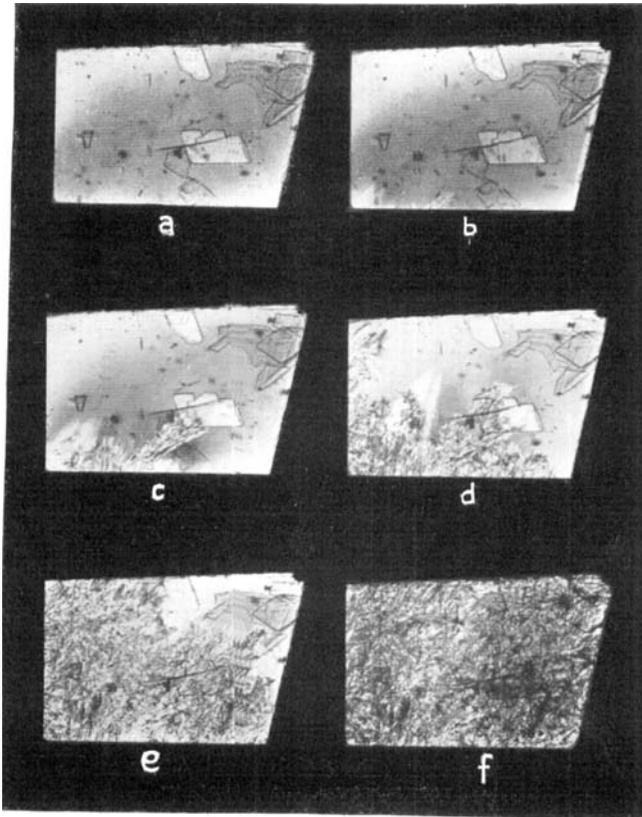
Abbild. 9. Einkrystall von Stearinsäure, umkrystallisiert aus Benzol. Kantenlänge 2 mm.

Bei neuen Versuchen steigerten wir die Temperatur der betreffenden Krystalle von 40° ab um 0.5° je Stunde. Den ersten Einsatz der Umwandlung des Interferenzbildes fanden wir nun im allgemeinen bei 45 — 46° , in Einzelfällen bei 43° . Die Farbveränderungen begannen jedoch selbst bei einem einheitlichen Krystall nicht gleichmäßig auf der ganzen beobachteten Krystallfläche. Temperaturunterschiede in der Oberfläche, die man dafür verantwortlich machen könnte, sind nicht die Ursache. An guten Einkrystallen ließ sich feststellen, daß der Farbwechsel bevorzugt an Störstellen einsetzt und von dort aus seinen Fortgang nimmt. Die Umwandlung breitete sich langsam über größere Krystallbezirke aus, kam aber nach mehrstündiger Temperdauer bei festgehaltener Temperatur allmählich zum Stillstand. Erhöhte man hierauf die Temperatur um $\frac{1}{2}$ bis 1° , so erhielt die Umwandlung einen neuen Anstoß; sie erreichte allerdings auch jetzt noch nicht ihren Endpunkt. Durch abwechselndes Steigern der Temperatur und nachfolgendes Tempern konnten wir den Abschluß der Farbveränderungen auf eine Temperatur von 50 — 52° festlegen. Zwischen Anfang und Ende der Umwandlung waren dabei durchschnittlich 7 Stdn. verlossen. In keinem Fall beobachteten wir eine Rückumwandlung, wenn der Krystall wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde. Die Umwandlung war also eindeutig irreversibel.

Den reinen Farbänderungen, also der Änderung der Doppelbrechung, überlagerte sich oft ein polykrystalliner Zerfall der untersuchten Einkrystalle. Strahlenförmig, von einer Stelle ausgehend, schossen nadelförmige Risse über die Oberfläche. Mitunter dehnten sie sich über den ganzen Krystall aus. Im allgemeinen trat dieser Zerfall erst oberhalb der Temperatur des Einsetzens der Umwandlung auf.

²⁴⁾ F. Dupré la Tour, a. a. O.

Die Bilderreihe der Abbild. 10 veranschaulicht eine derartige Umwandlung eines Einkristalles von Stearinsäure, umkristallisiert aus Benzol. Außerhalb des Bereiches, der durch die Aufnahme erfaßt wird, setzt eine geringe Farbänderung und sofortiger polykristalliner Zerfall bei 45.1° ein. Die Um-



Abbild. 10. Vergrößerung 20-fach. Aufnahmen der Umwandlung eines Einkristalls von Stearinsäure, umkristallisiert aus Benzol.

a: 26° , b: 47.2° , c: 48° , d: 48° , e: 48° , f: 48° .

wandlung dehnt sich jedoch erst bei einer Temperatur von 47.2° auf das aufgenommene Gebiet aus (Abbild. 10b, unterer Rand). Bei 48° erfaßt die Umwandlung rasch den ganzen Kristall und kommt auch zum Abschluß. Die makroskopische Kristallform bleibt erhalten. Die Versuchsdauer betrug 11 Stunden.

Ein polykristallines Zerfallen vorher einheitlicher Kristalle bei der Umwandlung wurde schon von Thiessen und Stauff¹¹⁾ bei den kristallisierten Seifen beobachtet.

Die von Dupré la Tour beschriebene Polymorphie der Stearinsäure äußert sich auch sehr klar im Gange der Doppelbrechung. Die β -Form geht beim Erhitzen — bei normalem Druck irreversibel — in die α -Form über. Diese Umwandlung erstreckt sich über ein größeres Temperaturgebiet, wobei der erste Einsatz in Einzelfällen bei 43° , im allgemeinen bei etwa 45.5° gefunden wurde, während das Ende nach etwa 7 Stdn. bei Temperaturen um 51° erreicht war. Bei noch langsamerem Erhitzen werden sich diese Grenzen möglicherweise noch um geringe Beträge verschieben. Ob es allerdings gelingen wird, durch extrem langes Tempern einen scharfen Umwandlungspunkt bei einer bestimmten Temperatur zu realisieren, erscheint nach den vorliegenden Erfahrungen zweifelhaft. F. Dupré la Tour²⁵⁾ berichtet von ähnlichen Erfahrungen über das Bestehen eines Umwandlungsbereiches von mehreren Grad, der durch Verunreinigungen der Säure vergrößert wird. Er definiert als Umwandlungstemperatur den Mittelwert zwischen dem beobachteten Beginn und Ende der Veränderungen, die in den Röntgenaufnahmen auftreten.

Das Fehlen einer scharf definierten Temperatur der Umwandlung würde nicht überraschen, wenn die β -Form der Krystalle total instabil und die Umwandlung damit tatsächlich monotrop wäre. Tatsächlich liegen jedoch gewichtige Gründe vor für die Auffassung, daß die β -Form nur partiell instabil ist (s. u.). Danach müssen für das Auftreten eines Umwandlungsbereiches anstatt eines scharfen Umwandlungspunktes andere Möglichkeiten erörtert werden (vergl. Abschn. 7).

Bildungsbedingungen der Modifikationen.

Schon im Verlauf der ersten Versuche fanden sich mitunter Krystalle, die auch beim erstmaligen Erhitzen keine Umwandlung erfuhren. Zweifellos lagen hier bereits Krystalle der stabilen α -Form vor. Für das Auftreten der einen oder der anderen Form lassen sich bestimmte äußere Voraussetzungen angeben. Maßgebend ist zunächst die Temperatur, bei der die Krystalle aus einer Lösung ausfallen. Liegt diese unterhalb des beobachteten Umwandlungsbereiches von 43 — 51° , so erhält man bevorzugt die instabile, oberhalb jedoch die stabile Modifikation. Aber auch das Lösungsmittel ist von Einfluß.

Unter möglichst gleichgehaltenen Bedingungen (vergl. Abschn. 2) krystallisierten wir aus verschiedenen Lösungsmitteln Stearinsäure aus, wobei darauf geachtet wurde, daß die ersten Krystalle stets unterhalb von 40° ausfielen. Aus Benzol-Lösung entstand immer die instabile Form; das gleiche gilt für Xylol. Aus *p*-Cymol fiel überwiegend die instabile, vereinzelt jedoch daneben die stabile Form aus. Aus Toluol krystallisierte eine Mischung der β - und α -Form etwa im Verhältnis 1:1 aus. In überwiegendem Maße erhielten wir die α -Form aus alkoholischer Lösung. Keinerlei Umwandlungsvermögen besaßen die Stearinsäurekrystalle, die aus Essigsäure, Chlorbenzol und Petroläther gewonnen waren.

F. Dupré la Tour²⁶⁾ hält allein die Temperatur, bei der die Krystalle aus einer Lösung ausfallen, für ausschlaggebend. F. Francis, F. J. E. Collins und S. H. Piper²⁷⁾ erhalten bei Fettsäuren mit geradzahligem C-Atomzahl aus Benzol und Aceton die β - und aus Essigsäure die α -Form.

²⁵⁾ Journ. Physique Radium [7] 8, 128 [1937].

²⁶⁾ a. a. O.

²⁷⁾ Proceed. Roy. Soc. (London) (A) 158, 691 [1937].

Das Auftreten von Mischungen beider Modifikationen bei der Krystallisation aus einem nichtpolaren Lösungsmittel führen sie auf Verunreinigungen zurück.

Unsere Versuche lassen vorläufig noch keine Entscheidung über die Ursache dieser Einflüsse auf das Entstehen der verschiedenen Formen zu. Systematische Krystallisationsversuche sollen eine Klärung der Frage bringen.

6) Anlage und Ergebnisse der DK-Messungen.

Bei der Umwandlung der Stearinsäure ändern sich die Abmessungen der Elementarzelle. Beide Krystallformen sind jedoch monoklin. Nach Th. Schoon²⁸⁾ gelten für die β - bzw. α -Stearinsäure folgende Maße:

β -Form $a = 5.62 \text{ \AA}$	α -Form $a = 9.46 \text{ \AA}$
$b = 7.54 \text{ \AA}$	$b = 4.96 \text{ \AA}$
$\beta = 61.2^\circ$	$\beta = 54.2^\circ$
$c \cdot \sin \beta = 43.85$	$c \cdot \sin \beta = 39.85$

In der Elementarzelle sind 4 Moleküle enthalten. Aus diesen Daten ergibt sich die Dichte der β - bzw. α -Stearinsäure zu 1.016 bzw. 1.008.

Die Stearinsäure krystallisiert in dünnen, rhombenförmigen Blättchen. Für den spitzen Rhombuswinkel der beiden Stearinsäureformen erhielten wir aus einer großen Zahl von Einzelmessungen auf photographischem Wege die Werte

$$\beta\text{-Form } \delta = 73.8^\circ \quad \alpha\text{-Form } \delta = 55.6^\circ.$$

Die gleichen Werte mißt auch Schoon, während sich aus seinen Röntgen- daten die Winkel 73.4 und 55.3° ergeben. Für die β -Form errechnet man nach den Röntgenmessungen von F. Dupré la Tour bzw. A. Müller²⁹⁾ die Größen 75.1 bzw. 73.8° .

Aus den optischen und röntgenographischen Ergebnissen konnte noch keine befriedigende Erklärung für das Auftreten des Umwandlungs- Bereiches abgeleitet werden. Daher suchten wir nach einer weiteren, nach Möglichkeit quantitativen Methode zum Verfolgen der Umwandlung. Es war zu erwarten, daß sich im Gange der DK der Wechsel in den Modifikationen der Stearinsäure irgendwie äußern würde³⁰⁾. Daneben sollten sich auch die geringen Dichtedifferenzen zwischen den beiden Formen in der Kapazität des Probekörpers stark äußern.

Das Krystallpräparat der Stearinsäure wurde für die dielektrischen Untersuchungen in Pastillenform gebracht (vergl. Abschn. 3). Die Dichte der Pastillen, deren Krystallmaterial aus Benzol umkrystallisiert war, und das optisch stets eine Umwandlung zeigte, lag sehr nahe bei 1. Eine Pastille, die aus besonders ausgesuchten Krystallen bestand, wies eine Dichte von 1.018 auf. Der Wert stimmt ausgezeichnet mit dem aus den Röntgenmessungen abgeleiteten von 1.016 überein. Ein Krystallpräparat, bei dem optisch keine Umwandlung zu erkennen war, besaß — in Pastillenform gebracht — eine deutlich geringere Dichte.

Die Kapazitätsmessungen wurden nach folgendem Plan ausgeführt. Zunächst wurde bei einer gleichmäßig langsamen Steigerung der Temperatur der Gang der Kapazität gemessen. Dabei wurde zuvor der Temperatur-

²⁸⁾ a. a. O.

²⁹⁾ A. Müller, *Proceed. Roy. Soc. (London) (A)* **114**, 542 [1927].

³⁰⁾ Vergl. die DK-Messungen von W. O. Baker u. Ch. P. Smyth (*Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 1229 [1938]) an den Äthylestern der Palmitin- und Stearinsäure in ihrem Umwandlungsgebiet.

Bereich diskontinuierlicher Änderungen annähernd festgelegt. Dann war festzustellen, ob innerhalb dieses Bereiches bei einem beliebig gewählten Temperaturpunkte nach genügend langem Erhitzen die Umwandlung bis zum Ende verläuft. Schließlich mußte untersucht werden, ob die Grenzen des gefundenen Umwandlungsbereiches bei langsamer Steigerung der Temperatur sich verschieben.

Im folgenden bringen wir eine Zusammenstellung des experimentellen Materials. Für jeden Versuch geben wir die Daten für die Dicke und den Durchmesser der Pastille und den Durchmesser des Goldbelages, und zwar gemessen vor und nach dem Versuch bei Zimmertemperatur. Aus diesen Werten lassen sich die Dichte der Pastille und die Leerkapazität des Pastillenkondensators berechnen. Ferner sind angegeben die experimentell ermittelte Anfangs- und Endkapazität der Pastille und die DK. In einer Kurve ist jeweils die Beziehung $\Delta C = f(t)$ aufgetragen, d. h. die mit erhöhter Temperatur auftretende Kapazitätsdifferenz gegenüber der Anfangskapazität der Pastille.

a) Stearinsäure, umkristallisiert aus Benzol.

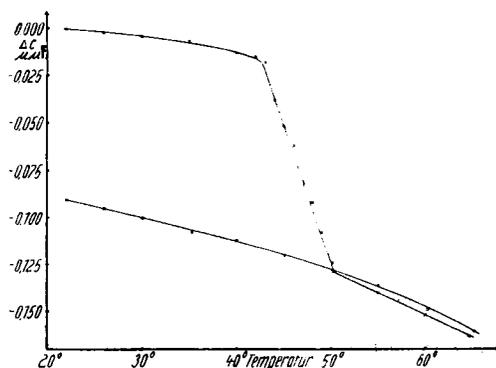
Tafel 1.

	Dicke mm	Durchmesser mm	Durchmesser der Gold- elektroden mm	Dichte	Leer- kapazität $\mu\mu F$	Ka- pazität $\mu\mu F$	DK
vor Versuch	1.405	25.08	20.28	0.993	2.115	5.130	2.43
nach Versuch	1.420	25.12	20.32	0.979	2.101	5.040	2.40

Die Temperatur wurde bei Aufnahme der $\Delta C = f(t)$ -Kurve (Abbild. 11) durchschnittlich in etwa 10 Min. um je 1° gesteigert. Die Erhitzungskurve zeigt zwischen 43° und 50° einen Sprung, der die Umwandlung anzeigt. Der Verlauf der Abkühlungskurve erweist die Umwandlung als irreversibel.

Der Gang der Kapazität mit der Temperatur enthielt Änderungen der Dichte, der Leerkapazität und der DK.

Anschließend an die orientierende Festlegung des Bereiches der Umwandlung wurde versucht, ob bei einem beliebig gewählten Temperaturpunkt innerhalb des Umwandlungsgebietes bei genügend langer Erhitzung die Umwandlung zu Ende verlief. Die Ergebnisse zeigt der Versuch b.



Abbild. 11. Stearinsäure, umkristallisiert aus Benzol.

× Meßpunkte bei steigender Temperatur.

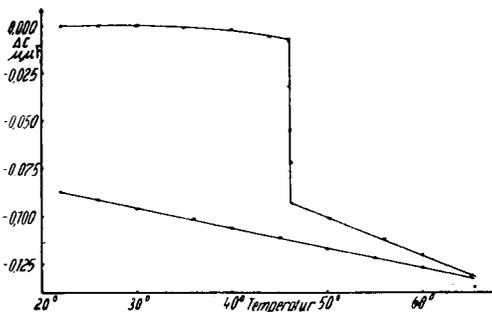
o „ „ fallender „

b) Stearinsäure, umkristallisiert aus Benzol.

Tafel 2.

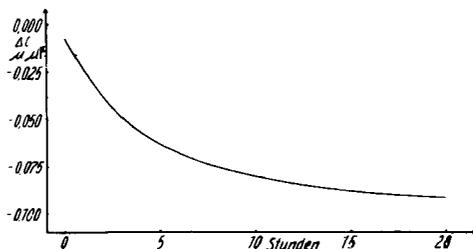
	Dicke mm	Durch- messer mm	Durch- messer der Gold- elektroden mm	Dichte	Leer- kapazität $\mu\mu\text{F}$	Ka- pazität $\mu\mu\text{F}$	DK
vor Versuch	1.373	25.05	20.28	0.991	2.162	5.244	2.43
nach Versuch	1.378	25.14	20.36	0.980	2.171	5.157	2.38

Innerhalb von $4\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzen wir die Pastille auf 46° . Die Kapazität sank in dem ganzen Temperaturbereich nur äußerst wenig (Abbild. 12). Bei 46° wurde die Pastille getempert. Dabei erfolgte die Umwandlung verhältnismäßig schnell. In Abbild. 13 ist die exponentiell verlaufende zeitliche Abnahme der Pastillenkazität bei 46.1° aufgetragen. Das wahrscheinliche Ende der Umwandlung war nach 20 Stdn. erreicht. Der fernere Kurvenverlauf zwischen 46.2 und 65° bewies dies auch. Die Abkühlungskurve verlief völlig linear. Die nicht völlige Coinzidenz mit dem letzten Ast der Erhitzungskurve ist auf experimentelle Zufälligkeiten zurückzuführen.



Abbild. 12. Stearinsäure, umkristallisiert aus Benzol.

× Meßpunkte bei steigender Temperatur.
 ○ „ „ fallender „



Abbild. 13. Stearinsäure, umkristallisiert aus Benzol.

Zeitlicher Abfall der Pastillenkazität bei 46.1° (zu Abbild. 12).

Pastille im Gebiet zwischen 40° und 45° die Kapazität kaum änderte. Die Umwandlungsgeschwindigkeit muß bei diesen Temperaturen sehr viel kleiner sein als bei 46° .

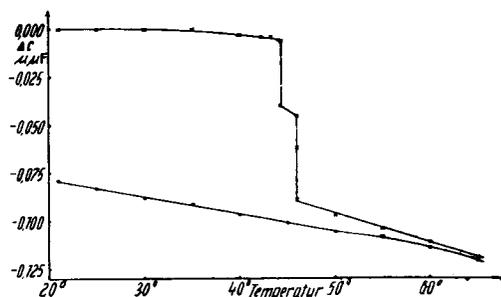
Es wurde nun versucht, ob die Umwandlung bei niedrigeren Temperaturen des Umwandlungsbereiches zu erreichen ist. Die folgenden Versuche c und d geben hierüber Auskunft.

c) Stearinsäure, umkristallisiert aus Benzol.

Tafel 3.

	Dicke mm	Durch- messer mm	Durch- messer der Gold- elektroden mm	Dichte	Leer- kapazität $\mu\mu\text{F}$	Ka- pazität $\mu\mu\text{F}$	DK
vor Versuch	1.488	25.05	20.28	0.976	2.001	4.782	2.39
nach Versuch	1.499	25.12	20.35	0.963	2.000	4.703	2.35

Dem beinahe horizontalen Kurvenstück bis 40° folgte eine geringe Krümmung im Bereich von $40\text{--}44^\circ$ (Abbild. 14). Nach einer gesamten Versuchsdauer von 29 Stdn. war die Kapazität bei 44.3° auf $\Delta C = -0.006 \mu\mu\text{F}$ gefallen. Innerhalb einer 14-stdg. Temperzeit bei dieser Temperatur sank die Kurve bis auf $\Delta C = -0.040 \mu\mu\text{F}$. Dieser Betrag nahm auch in den nächsten 7 Stdn. nicht weiter zu. Nach Erhöhung der Temperatur auf 46° fiel jedoch die Kapazität im Verlauf von 16 Stdn. auf einen Endwert ab³¹⁾.



Abbild. 14. Stearinsäure, umkristallisiert aus Benzol.

× Meßpunkte bei steigender Temperatur.
o „ „ fallender „ „

d) Stearinsäure, umkristallisiert aus Benzol.

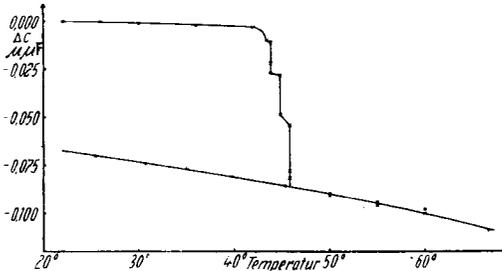
Tafel 4.

	Dicke mm	Durch- messer mm	Durch- messer der Gold- elektroden mm	Dichte	Leer- kapazität $\mu\mu\text{F}$	Ka- pazität $\mu\mu\text{F}$	DK
vor Versuch	1.430	25.05	20.28	1.018	2.079	5.033	2.42
nach Versuch	1.442	25.17	20.38	1.000	2.082	4.966	2.39

Bei diesem Versuch war die Pastille aus besonders ausgesuchten Kristallen hergestellt (s. o.). Die Dichte der Pastille erreichte hier nahezu den röntgenographisch gefundenen Wert.

³¹⁾ Die Abkühlungskurve zeigte um 50° einen Knick, den wir auch sonst öfters beobachteten. Ob er auf irgendeine Veränderung im Kristallgefüge hindeutet, ist bei der Kleinheit des Effektes vorläufig nicht zu entscheiden.

Bis 42° verläuft die Kapazitätskurve wieder horizontal (Abbild. 15). Bei 43° beginnt ein stärkerer Abfall. Die treppenförmige Kurve³²⁾ wurde in ähnlicher Weise wie beim vorigen Versuch erhalten. Das Zusammenfallen des letzten Astes der Erhitzungskurve mit der Abkühlungskurve ist offenbar auf die dichte Raumerfüllung der Pastille (Fehlen von Luft einschließen) zurückzuführen.



Abbild. 15. Stearinsäure, umkrystallisiert aus Benzol.

× Meßpunkte bei steigender Temperatur.
o „ „ fallender „ „

Aus den beiden letzten Versuchen geht hervor, daß eine Umwandlung von 43° ab möglich ist.

Um die Frage nach der unteren Grenztemperatur zu klären, bei der überhaupt noch eine Umwandlung eintritt, wäre es grundsätzlich möglich, die Temperaturen sehr langsam zu steigern. Vorversuche zeigten indes, daß man damit zu überaus langen Versuchszeiten gelangen würde. Daher wurde

die im Versuch a gefundene Grenze des Umwandlungsbereiches um einige Grade unterschritten und die Pastille bei dieser Temperatur etwa 80 Tage belassen. Das Ergebnis eines solchen Versuches zeigen Tafel 5 und Abbild. 16.

e) Stearinsäure, umkrystallisiert aus Benzol.

Tafel 5.

	Dicke mm	Durchmesser mm	Durchmesser der Gold- elektroden mm	Dichte	Leer- kapazität $\mu\mu\text{F}$	Ka- pazität $\mu\mu\text{F}$	DK
vor Versuch	1.453	25.07	20.28	1.010	2.047	4.993	2.44
nach Versuch	1.467	25.14	20.33	0.995	2.038	4.928	2.42

Die Kurve $\Delta C = f(t)$ verläuft bis 40° praktisch horizontal, eine Kapazitätsabnahme ist kaum zu beobachten (Abbild. 16). Nach 20-stdg. Tempern sank allerdings die Kapazität bei 40° um einen kleinen Betrag, der nach einer Temperzeit von 7 Tgn. bei 41° auf $\Delta C = -0.013 \mu\mu\text{F}$ zunahm. In den nachfolgenden 72 Tgn. trat nun aber bei 41° keine weitere Abnahme der Kapazität mehr auf. Wurde nach diesem Zeitpunkt die Pastille auf 45.6° erhitzt, so setzte auch hier wieder trotz der sehr langen Temperung der Pastille bei $40-41^{\circ}$ der starke und schnelle Abfall der Kapazität ein.

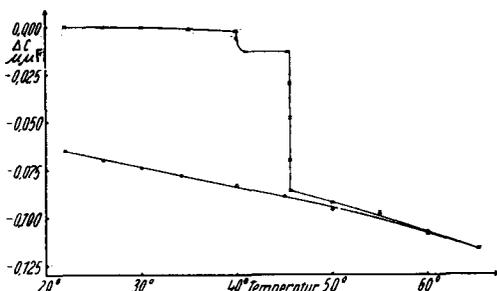
Hervorzuheben ist, daß die ganze Meßanordnung während der 80-tägig. Temperzeit vollkommen gleichmäßig arbeitete. Die aufgenommenen Kurven zeigen einen ganz normalen Verlauf.

Nach einem anfänglichen Abfall der Kapazität bei $40-41^{\circ}$ innerhalb weniger Tage blieb der erreichte Kapazitätswert auch über Wochen konstant.

³²⁾ G. Damköhler, Ann. Physik [5] **31**, 76 [1938].

Es ist daher nicht zu erwarten, daß die Kapazitätsdifferenz sich bei längerem Tempern noch weiter vergrößert haben würde. Eine restlose Umwandlung der β -Stearinsäure in die α -Form ist bei 40—41° offenbar nicht möglich. Die β -Form kann demnach nicht total instabil sein. Bei 45.6° war auch hier die Umwandlung innerhalb weniger Tage zu erzwingen.

Bei der optischen Untersuchung war beobachtet worden, daß u. a. aus Toluol und Äthylalkohol umkrystallisierte Stearinsäure vorwiegend aus der stabilen Form bestand, aber daneben auch die instabile enthielt. Dieser Befund trat auch in der Kapazitätsänderung der Pastillen zutage, wie die Versuche f und g zeigen.



Abbild. 16. Stearinsäure, umkrystallisiert aus Benzol.

x Meßpunkte bei steigender Temperatur.
o „ „ fallender „

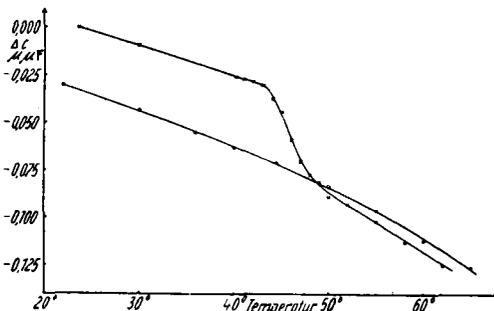
f) Stearinsäure, umkrystallisiert aus Toluol.

Tafel 6.

	Dicke mm	Durchmesser mm	Durchmesser der Gold- elektroden mm	Dichte	Leerkapazität μμF	Kapazität μμF	DK
vor Versuch	1.455	25.08	20.28	0.996	2.045	4.860	2.38
nach Versuch	1.470	25.11	20.30	0.984	2.028	4.830	2.38]

Die Kapazitätskurve fiel zwischen 20° und 40° mit wachsender Temperatur bedeutend steiler ab als bei den bisher mitgeteilten Versuchen, da schon zu Versuchsbeginn der größte

Teil der Pastille aus α -Stearinsäure bestand (Abbild. 17). Sämtliche auf der Erhitzungskurve angegebenen Meßpunkte wurden nach einer Temperzeit von etwa 24 Stdn. erhalten. Die Umwandlung zog sich trotz der langen Temperzeit über ein Gebiet von 43—50° hin. Bei 50° war der letzte Rest β -Stearinsäure umgewandelt. Beim Tempern der Pastille bei 65° stieg die Kapazität, wie schon öfters beobachtet, in 24 Stdn. um einen gewissen Betrag an, der sich dann aber nicht mehr änderte. Vielleicht wird hierdurch bereits der Beginn der im Schmelzpunkt (69.9°) auftretenden Rotation der langgestreckten Moleküle



Abbild. 17. Stearinsäure, umkrystallisiert aus Toluol.

x Meßpunkte bei steigender Temperatur.
o „ „ fallender „

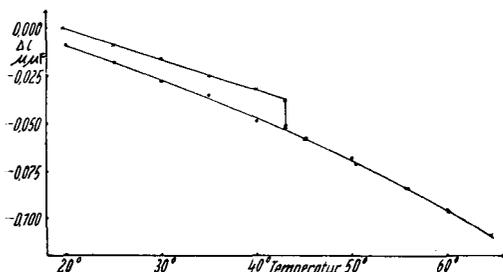
schwach angedeutet¹⁶⁾. Die Abkühlungskurve liegt entsprechend diesem Kapazitätsanstieg etwas höher als die Erhitzungskurve, während sich die Kurven in der Gegend von 50° schneiden.

g) Stearinsäure, umkrystallisiert aus Äthylalkohol.

Tafel 7.

	Dicke mm	Durch- messer mm	Durch- messer der Gold- elektroden mm	Dichte	Leer- kapazität μμF	Ka- pazität μμF	DK
vor Versuch	1.348	25.07	20.28	0.971	2.201	5.075	2.31
nach Versuch	1.348	25.08	20.29	0.970	2.203	5.066	2.30

Die Kapazitätskurve verlief ähnlich wie bei dem vorigen Versuch zunächst ziemlich steil (Abbild. 18). Bei 43° zeigt sie einen Sprung. Der größte Teil der Pastille hatte aus α-Stearinsäure bestanden. Der kleine Rest der β-Form wandelte sich bei 43° in wenigen Stunden um.



Abbild. 18. Stearinsäure, umkrystallisiert aus Äthylalkohol.

× Meßpunkte bei steigender Temperatur.
o „ „ fallender „ „

Die verschiedene Sprunghöhe bei den Kurven 17 und 18 läßt Rückschlüsse auf den jeweiligen Anteil der instabilen Modifikation im Gemenge zu.

Schließlich wurde noch an Präparaten von Stearinsäure, die aus Essigsäure umkrystallisiert waren und nach Ausweis der optischen Untersuchung

nur die stabile Modifikation enthielten, der Gang der Kapazität mit der Temperatur bestimmt. Es zeigte sich, daß die Funktion $\Delta C = f(t)$ hier völlig monoton verläuft. Der gleichmäßige Rückgang der Kapazität konnte auf kontinuierliche Änderung der Dichte der Pastille beim Erhitzen zurückgeführt werden.

7) Folgerungen und Zusammenfassung.

1) Die Untersuchung des Ganges der optischen Doppelbrechung und der dielektrischen Eigenschaften der Stearinsäure mit der Temperatur lassen die Umwandlung einer instabilen β-Form in eine stabile α-Form mit steigender Temperatur gut verfolgen.

Die β-α-Umwandlung ist bei gewöhnlichem Druck irreversibel. Die β-Form ist jedoch offenbar nicht total instabil, denn sie setzt unmittelbar unterhalb eines Temperaturbereiches (vergl. 3) rascher Umwandlung auch in sehr langen Zeiten nicht erkennbar ein. Ferner läßt sich aus einer über-

sättigten Lösung, aus der freiwillig die instabile Form ausfällt, die stabile nicht durch Impfung erhalten.

2) Das Erscheinen der instabilen oder stabilen Modifikation hängt — außer von der Temperatur — von der Art des Lösungsmittels ab. Aus Essigsäure, Chlorbenzol und Petroläther fällt die stabile Form, aus Benzol und Xylol die instabile. Aus *p*-Cymol, Toluol und Äthylalkohol krystallisieren Gemische der stabilen und instabilen Form.

3) Die Umwandlung geht bei 46° in etwa 20 Stdn. zu Ende. Im Bereiche zwischen 43° und 46° verläuft sie wesentlich langsamer und kommt vor dem Abschluß zum Stehen. Erst weitere Temperatursteigerung erzwingt das Ende der Umwandlung.

Für die Deutung dieses Umwandlungs-Bereiches bestehen folgende Möglichkeiten.

a) Die Umwandlung erfolgt analog der Krystallisation aus Lösungen oder Schmelzen derart, daß „Umwandlungskeime“ spontan entstehen und anwachsen. Die spontane Bildung von Umwandlungszentren und deren Wachstumsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, um die der Umwandlungspunkt überschritten wird, müßten dabei die Umwandlungsgeschwindigkeit bestimmen. Ein in diesem Falle zu erwartender Einfluß einer Vorerhitzung auf das Einsetzen und den Ablauf der Umwandlung war indes bis jetzt nicht klar erkennbar.

b) Die Umwandlung der bekannten instabilen Stearinsäure in die stabile Modifikation geht über eine oder mehrere weitere instabile Zwischenformen. Dafür lassen Überlegungen von Schoon (a. a. O.) eine Wahrscheinlichkeit zu.

c) Bei Temperaturen unterhalb von 40° bestehen zwei oder mehr instabile Modifikationen, die sich bei verschiedenen Temperaturen in die stabile Form umwandeln. Auch in diesem Falle wäre die Existenz eines Umwandlungsgebietes verständlich.

Eine sichere Entscheidung über das Zutreffen einer dieser Erklärungen — oder ihr Zusammenwirken — für das bei der Stearinsäure beobachtete Umwandlungsgebiet zwischen instabilen und stabilen Modifikationen wird durch bereits aufgenommene weitere Röntgenuntersuchungen und dielektrische sowie thermochemische Messungen angestrebt. Der ebenfalls denkbare Einfluß von Verunreinigungen der Stearinsäure durch benachbarte Homologe, wie die Palmitinsäure, auf die Ausbildung eines Umwandlungsgebietes bedarf auch besonderer Untersuchungen.

4) Es ist durch Messung der Sprunghöhe des Kapazitätsabfalles grundsätzlich möglich, das Mischungsverhältnis in einem Gemenge zweier Modifikationen von Stearinsäure zu bestimmen.

5) Die für die Messung des dielektrischen Verhaltens der Stearinsäure entwickelte Apparatur wird ausführlich beschrieben.