

Chemistry. — *Die Metastabilität der Materie und deren Bedeutung für unsere kalorimetrischen Standarde.* (Erste Mitteilung.) Von ERNST COHEN und H. GOEDHART.

(Communicated at the meeting of January 31, 1931).

Einleitung.

Vor etwa sechs Jahren fingen ERNST COHEN und W. J. D. VAN DOBBENBURGH ¹⁾ eine Untersuchung an, welche die Ermittlung der Stabilitätsbeziehungen zwischen den verschiedenen Modifikationen der Salizylsäure bezweckte. Diese Studie setzten sie indes damals nicht fort, da während der Ausführung derselben gewisse merkwürdige Erscheinungen beobachtet wurden, welche zu einer eingehenden Untersuchung nach anderer Richtung (über den Einfluss sehr geringer Spuren Wasser auf Lösungsgleichgewichte) führten.

In der Literatur finden sich nur wenige, sehr kurze Andeutungen, welche vermuten lassen, dass die Salizylsäure in mehreren Modifikationen aufzutreten vermag. Indes rechtfertigten die Untersuchungen, welche in den letzten Jahren im *van 't Hoff-Laboratorium* über die Metastabilität der Materie ausgeführt wurden, die Auffassung, dass im Anschluss an die genannten, sehr vereinzelt Andeutungen bei eingehendem Studium sich tatsächlich der Beweis erbringen liesse, dass auch die Salizylsäure polymorph ist und sich häufig, wenn nicht immer, als metastabiles Gemisch in unseren Händen befindet.

Sollte dem tatsächlich so sein, so wäre dieser Erscheinung eine besondere Bedeutung beizulegen weil in den letzten Jahren das Verwenden dieser Substanz als (sekundären) Standard beim Eichen kalorimetrischer Systeme, speziell falls es sich um die Bestimmung von Verbrennungswärmen handelt, von vielen Seiten befürwortet worden ist. Dementsprechend haben mehrere Forscher sich in letzter Zeit mit der genauen Ermittlung der Verbrennungswärme dieser Säure beschäftigt.

Die oben erwähnten, ganz kurzen Andeutungen, welche Polymorphie der Salizylsäure vermuten liessen, ergeben sich aus folgendem:

1. A. H. RICHARD MÜLLER ²⁾ schrieb (1914) in seiner Arbeit „Ueber total instabile Formen“: „Bei der Salizylsäure ist die instabile Form stets nur für einen Augenblick sichtbar und wird sofort von der stabilen Form vernichtet.“

2. Gelegentlich einer mikroskopischen Durchmusterung von 550 organischen Präparaten der Sammlung des Marburgers Universitätslabora-

¹⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 518 (1925); auch Proc. Acad. Sci Amsterdam **28**, 702 (1925); Z. physik. Chem. **118**, 37 (1925).

²⁾ Z. physik. Chem. **86**, 77 (1914). Speziell S. 233.

toriums notierten SCHAUM, SCHÄLING und KLAUSING¹⁾ die Salizylsäure als monotrop und dimorph.

3. Zwar ergab näheres Studium der in der Literatur bisher publizierten Löslichkeitsbestimmungen der Salizylsäure in Wasser bei gegebener Temperatur, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt sind, dass die Technik derselben in manchen Fällen die Kritik in hohem Masse herausfordert, doch sind die Differenzen zwischen den gefundenen Werten in den sorgfältig ausgeführten Bestimmungen so gross, dass dieselben auf die Möglichkeit der Existenz verschiedener Bodenkörper bei der nämlichen Temperatur hinwiesen.

TABELLE 1.
Löslichkeit der Salizylsäure in Wasser (gr. pro 100 gr. Wasser) bei 25°.00 C.

Name des Autors	gr. Salizylsäure pro 100 gr. Wasser	Bemerkungen
BOURGOIN ²⁾ (1879)	0.325	direkt gefunden
PAUL ³⁾ (1894)	0.2261	" "
WALKER und WOOD ⁴⁾ (1898) .	0.224	aus einer Interpolationsformel berechnet
HOFFMANN und LANGBECK ⁵⁾ (1905)	0.2211 (Temp. 24°.9 C.)	direkt gefunden
KARPLUS ⁶⁾ (1907)	0.2219	" "
SAVORRO ⁷⁾ (1912)	0.248	" "
BAILEY ⁸⁾ (1925)	0.222	aus einer Interpolationsformel berechnet

Während wir a.a.O. mehr in Einzelheiten auf die obengenannten Bestimmungen einzugehen gedenken, sei hier nur bemerkt, dass wir uns zunächst durch eigene, möglichst exakt ausgeführte, Versuche ein Bild von dem Verlauf der Löslichkeitskurve der Salizylsäure zu entwerfen bezweckten um dadurch einer eventuellen Polymorphie derselben auf die Spur zu kommen.

DIE VERSUCHE.

A. Die benutzten Stoffe.

1. *Salizylsäure.* In den hier zu erörternden Versuchen wurde zunächst ein Präparat „Kahlbaum für kalorimetrische Bestimmungen“ verwendet,

¹⁾ Ann. **411**, 161 (1916).

²⁾ Ann. chim. phys. (5) **15**, 161 (1878); Bull. Soc. chim. **31** (1) 53 (1879).

³⁾ Z. physik. Chem. **14**, 105 (1894).

⁴⁾ J. Chem. Soc. **73** (II) 618 (1898).

⁵⁾ Z. physik. Chem. **51**, 385 (1905).

⁶⁾ Dissert. Berlin (1907).

⁷⁾ Atti. Accad. Sci. Torino **48**, 948 (1913).

⁸⁾ J. Chem. Soc. **127** (II) 1951 (1925).

das uns 1925 geliefert war. Da sich beim Titrieren mit einer sorgfältigst auf Bernsteinsäure und Adipinsäure eingestellten Barytlaug (Vergl. § 4.) und bei der späteren Untersuchung (siehe unten § 13) ergab, dass die Säure *chemisch* rein war, somit auch Para- und Meta-oxybenzoësäure nicht enthielt, wurde sie ohne Weiteres verwendet.

2. Das benutzte Wasser war langsam aus einem schwerverzinnten Apparat destilliert worden; 75 cc. desselben gaben bereits mit weniger als 0.01 cc. Barytlösung 0.03910 n. einen starken Umschlag mit Neutralrot, dem Indikator, den wir auch später bei der Feststellung der Konzentration der gesättigten Salizylsäurelösungen (mittels dieser Barytlösung) verwendeten. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass dieser Indikator sich zu diesem Zwecke durch seinen äusserst scharfen Umschlag vorzüglich eignet.

B. Die Löslichkeitsbestimmungen.

3. Da es sich, wie oben bereits gesagt wurde, um die Ausführung möglichst exakter Löslichkeitsbestimmungen handelte, verwendeten wir das von ERNST COHEN und VAN DOBBENBURGH früher ¹⁾ beschriebene Verfahren. Nachdrücklich betont sei, dass wir die von niederer Temperatur aus erreichten Lösungsgleichgewichte stets durch Bestimmungen mit übersättigten Lösungen kontrollierten. Nur wenn die von beiden Seiten erreichten Gleichgewichte innerhalb der Versuchsfehler identisch waren, wurde der gefundene Löslichkeitswert als richtig betrachtet.

Die benutzten Thermometer (BECKMANN), in $\frac{1}{100}$ Grad geteilt, waren mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Charlottenburg-Berlin, untersuchten Instrumente verglichen worden. Die Temperaturschwankungen während der Darstellung der gesättigten Lösungen betrug weniger als $\frac{1}{100}$ Grad.

C. Die Analyse der gesättigten Lösungen.

4. Die verwendeten Büretten und Messkolben wurden in bekannter Weise geeicht, unser Gewichtssatz nach dem TH. W. RICHARDSSchen Verfahren ²⁾. Wie bereits oben angedeutet, erfolgte die Konzentrationsbestimmung der gesättigten Lösungen durch Titrieren mittels einer (0.03910 n.) Barytlösung, welche auf reinste Bernsteinsäure und Adipinsäure ³⁾ eingestellt war.

0.1258 gr. Salizylsäure erforderten 23.29 cc. dieser Barytlösung (Indikator Neutralrot). Hieraus ergibt sich für das Molgewicht der Salizylsäure 138.1.

Berechnet für $C_7H_6O_3$: 138.05.

In unseren Versuchen bei 25°.00 C. verwendeten wir etwa 40 gr. der gesättigten Lösungen, in denen bei 0°.0 C. etwa 100 gr. derselben. Die

¹⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam, **34**, 518 (1925); auch Proc. Acad. Sci. Amsterdam **28**, 702 (1925); Z. physik. Chem. **118**, 37 (1925).

²⁾ Z. physik. Chem. **33**, 605 (1900).

³⁾ Vergl. F. TH. VAN VOORST, Chem. Weekblad **25**, 22 (1928).

Wägungen der 40 gr. fanden auf einer BUNGESchen Wage bis auf 0.5 mgr. statt, die von 100 gr. auf einer grösseren Wage auf 20 mgr. genau. Sämtliche Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert.

D. Die ersten Löslichkeitsversuche.

5. Zu unseren ersten Versuchen kam als Bodenkörper die *ohne Weiteres* der Standflasche entnommene kristallinische Substanz zur Verwendung; dieselbe war *nicht* zerrieben.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2.
Temperatur 25°.00 C.

Versuchsnummer	Schüttelzeit in Stunden	Lösl. in gr. pro 100 gr. Wasser
2	15	0.2242
3	18	0.2235
7	12	0.2265
12	2	0.2266

6. Da die gefundenen Werte sehr weit auseinander gehen, wurde an die Möglichkeit gedacht, dass die Bodenkörper in den verschiedenen Schüttel- flaschen in sehr verschiedener Zerteilung vorhanden sein könnten. Bekanntlich ist die Löslichkeit eines Stoffes c.p. bei sehr weitgehender Zerteilung eine grössere als bei gröberer. Wir entschlossen uns somit in neuen Versuchen in allen Flaschen *dasselbe* Material zu verwenden, nachdem es im Achatmörser sehr fein gepulvert worden war. Sollte tatsächlich der Korngrösse der Salizylsäure eine Rolle zukommen, so wären dann Löslichkeiten zu erwarten, welche entweder den höchstgefundenen Wert oder einen noch höheren aufweisen müssten. Tabelle 3 enthält die diesbezüglichen Versuchsdaten:

TABELLE 3.
Temperatur 25°.00 C.

Versuchsnummer	Schüttelzeit in Stunden	Lösl. in gr. pro 100 gr. Wasser
16	2	0.2232
17	2	0.2226
18	21	0.2233
19	21	0.2226

Mittel . . . 0.222⁹

Da die Löslichkeit weder den in Tabelle 2 angegebenen höchsten Wert erreicht, noch einen höheren aufweist, sondern in allen Fällen einen weit

niedrigeren, so ist zu schliessen, dass es sich hier um eine Stabilisierung des ursprünglichen Bodenkörpers infolge des Pulverens im Mörser handelt. Derartige Fälle sind bereits häufiger konstatiert worden. Allgemein bekannt ist der Fall des unterhalb 127°C . metastabilen gelben HgJ_2 , welches sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Reiben momentan in die stabile, rote Modifikation umwandelt, sowie der des explosiven Antimons, welches sich bereits bei ganz leiser Berührung stabilisiert¹⁾. Ferner fanden SCHLEEDE und GANTZCKOW²⁾, dass Zinksulfid (Wurtzit) sich beim Zerdrücken im Mörser in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation (Blende) umwandelt, was sich an Röntgenaufnahmen der beiden Materialien feststellen liess.

Hat somit durch Reiben eine Stabilisierung unserer, ohne Weiteres der Standflasche entnommenen, Säure stattgefunden, so ist dieselbe als eine reine metastabile Form der Säure, bezw. als ein Gemisch von dieser mit stabiler Säure anzusprechen.

E. Die metastabile Modifikation der Salizylsäure

7. Handelt es sich nunmehr darum die Löslichkeit der metastabilen Modifikation zu ermitteln, so ist darauf zu achten, dass man der Säure während der Sättigung möglichst wenig Gelegenheit bietet sich zu stabilisieren, d.h. also, dass man die Sättigungszeit möglichst kurz wählt, dennoch dafür Sorge tragend dass völlige Sättigung erreicht wird. Zunächst wählten wir deshalb als Sättigungszeit 4 Stunden und erhielten mit dem Präparat, welches ohne Weiteres unserer Standflasche entnommen war, die in Tabelle 4 verzeichneten Werte.

TABELLE 4.
Temperatur $25^{\circ}.00\text{C}$.

Versuchsnummer	Schüttelzeit in Stunden	Lösl. in gr. pro 100 gr. Wasser
60*	4	0.2262
61*	4	0.2262
62	4	0.2267
88	4	0.2262
90	4	0.2270
112	4	0.2262
113	4	0.2262

Mittel . . . 0.226⁴

¹⁾ ERNST COHEN und W. E. RINGER, Z. physik. Chem. **47**, 1 (1904); ERNST COHEN, E. COLLINS u. TH. STRENGERS, Z. physik. Chem. **50**, 291 (1904); ERNST COHEN u. TH. STRENGERS, Z. physik. Chem. **52**, 129 (1905); ERNST COHEN u. C. C. COFFIN, Z. physik. Chem. A **149**, 417 (1930).

²⁾ Z. Physik **15**, 184 (1923).

Die Bezeichnung * in dieser Tabelle und den folgenden bedeutet, dass die betreffende Lösung vor dem Schütteln übersättigt war; das Gleichgewicht wurde somit von beiden Seiten erreicht.

8. Dass der betreffende Bodenkörper seine Metastabilität auch während längerer Schüttelzeiten beibehält, ergibt sich aus Tabelle 5, in der es sich ebenfalls um Salizylsäure handelt, welche ohne Weiteres der Standflasche entnommen, die aber während viel längerer Zeiten mit dem Lösungsmittel geschüttelt worden war.

TABELLE 5.
Temperatur 25°.00 C.

Versuchsnummer	Schüttelzeit in Stunden	Lösl. in gr. pro 100 gr. Wasser
23	18	0.2264
24	18	0.2268
25	18	0.2268
26	18	0.2264
29	17	0.2265
30	17	0.2264
38	22	0.2267
57	120	0.2263
Mittel . . .		0.2265

9. Zu Versuch 57 ist Folgendes zu bemerken: In diesem kam der Bodenkörper aus Versuch 38 zur Verwendung nachdem die gesättigte Lösung von demselben entfernt worden und frisches Wasser aufgegossen war. Dieser Versuch lehrt, dass der betreffende metastabile Bodenkörper selbst nach $22 + 120 = 142$ Std. sich noch nicht stabilisiert hat, ein Beweis wie stark diese Verzögerungserscheinungen bei der Salizylsäure zu Tage treten.

Ausserdem aber zeigt dieser Versuch, dass in sämtlichen Bestimmungen der Tabellen 4 und 5 stets eine genügende Menge der metastabilen Form im Bodenkörper zugegen war um die Löslichkeit derselben zu ergeben.

10. Es ist hier am Platze die Erscheinungen zu erörtern, welche häufig bei der Löslichkeitsbestimmung der metastabilen Säure auftreten und welche sich aus Tabelle 6 ergeben. In diesen Versuchen kam die Säure, nachdem sie ohne Weiteres der Standflasche entnommen war, zur Verwendung.

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, können sowohl nach kürzerer (4 Std.) wie nach längerer (120 Std.) Sättigungszeit Werte gefunden wer-

TABELLE 6.
Temperatur 25°.00 C.

Versuchsnummer	Schüttelzeit in Stunden	Lösl. in gr. pro 100 gr. Wasser
31	46	0.2253
32	46	0.2253
56	120	0.2228
58	120	0.2242
63	4	0.2248
65	18 (Bodenk. v. Versuch 63)	0.2235
127	4 (Bodenk. v. Versuch 112. Vergl. Tab. 4)	0.2234

den, welche zwischen den Löslichkeiten der metastabilen und der stabilen Modifikation liegen.

Diese Tatsache lässt sich unschwer erklären: Wird ein überschüssiges Gemisch der metastabilen und stabilen Modifikation mit reinem Lösungsmittel zusammengebracht und bei gegebener Temperatur geschüttelt, so werden beide in Lösung gehen. Findet die Sättigung mit grösserer Geschwindigkeit statt als die Umwandlung der metastabilen Modifikation in die stabile, so wird sich eine in Bezug auf die metastabile (löslichere) Modifikation gesättigte Lösung bilden: man findet dann die Löslichkeit der metastabilen Modifikation bei der betreffenden Temperatur.

Bei fortgesetztem Schütteln wird die Stabilisierung des Bodenkörpergemisches fortschreiten. Hat sich die ganze vorhandene Menge der metastabilen Form in die stabile umgewandelt, so ist die Lösung (in Bezug auf Letztere) übersättigt und, abhängig von dem Werte ihrer Kristallisationsgeschwindigkeit wird die gelöste Substanz aus der übersättigten Lösung mit grösserer, bezw. geringerer Geschwindigkeit auskristallisieren.

Nun ist bereits seit langem bekannt¹⁾, dass Salizylsäurelösungen sehr hartnäckige Uebersättigungserscheinungen aufzuweisen vermögen. Dementsprechend wird es von den Schüttelzeiten abhängen, nach Ablauf welcher man die Lösung der Analyse unterwirft, welchen Wert man dann für deren Konzentration findet. Es handelt sich unter diesen Verhältnissen selbstverständlich nicht um die wahre Löslichkeit der betreffenden Substanz sondern um einen Zufallswert. Wie die Tabelle 6 dementsprechend dartut, können diese Werte nur zwischen der wahren Löslichkeit der stabilen und der der metastabilen Modifikation liegen.

¹⁾ OST, J. prakt. Chem. N.T. 17, 228 (1878); Auch TH. PAUL, Z. physik. Chem. 14, 104 (1894); Speziell daselbst S. 112, auch Fussnote.

F. Die stabile Modifikation der Salizylsäure.

11. Es wurde oben (§ 6) bereits mitgeteilt, dass Reiben im Mörser die metastabile Säure in die stabile umwandelt. Inzwischen ist es möglich, dass bei diesem Vorgange die metastabile Form sich nicht quantitativ stabilisiert; dies wird sich darin zeigen, dass mit solchem Material ausgeführte Löslichkeitsbestimmungen zunächst eine etwas grössere Löslichkeit vortäuschen, welche aber ihren normalen Wert erreicht, falls man den bei dieser Bestimmung benutzten Bodenkörper aufs neue mit frischem Lösungsmittel schüttelt.

Unsere Tabelle 7 enthält die nötigen Belege.

TABELLE 7.
Temperatur 25°.00 C.

Versuchsnummer	1e Schüttelzeit in Stunden	Konz. in gr. pro 100 gr. Wasser	2e Schüttelzeit in Stunden	Löslichkeit in gr. pro 100 gr. Wasser	3e Schüttelzeit in Stunden	Löslichkeit in gr. pro 100 gr. Wasser
71	4	0.2241	16 ¹ / ₂	0.2230	—	—
72	4	0.2243	16 ¹ / ₂	0.2227	—	—
73*	4	0.2242	16 ¹ / ₂	0.2230	16 ¹ / ₂	0.2231
74*	4	0.2246	16 ¹ / ₂	0.2232	16 ¹ / ₂	0.2226
85	16	0.2233	16 ¹ / ₂	0.2233	—	—
86	16	0.2232	16 ¹ / ₂	0.2233	—	—
114	4	0.2240	16	0.2226	—	—
115	4	0.2235	16	0.2228	—	—

12. Dass aber auch häufig blosses Reiben die völlige Stabilisierung herbeizuführen im Stande ist, beweisen die Zahlen unserer Tabelle 8, in welcher es sich um Präparate handelt, welche sofort nach dem Reiben die Löslichkeit der stabilen Modifikation ergaben, wie dies übrigens auch in den Versuchen 85 und 86 der Tabelle 7 der Fall war.

TABELLE 8.
Temperatur 25°.00 C.

Versuchsnummer	Schüttelzeit in Stunden	Lösl. in gr. pro 100 gr. Wasser
33	46	0.2234
35	46	0.2228
36	46	0.2231
59	120	0.2232

Das Gesamtmittel aus den wahren Löslichkeitswerten für die stabile Modifikation bei 25°.00 C., welches wir den Tabellen 7 und 8 entnehmen, ist somit 0.223⁰ gr. pro 100 gr. Wasser.

G. *Die chemische Reinheit unserer Säure.*

13. Oben (§ 4) wurde bereits dargetan, dass die von uns verwendete Säure tatsächlich der Formel C₇H₆O₃ entspricht. Es handelte sich nunmehr noch darum den Nachweis zu erbringen, dass dieselbe frei von ihren sehr viel löslicheren Isomeren war¹⁾. Unsere Versuche 85 und 86 (Tabelle 7) sowie 128 und 129 (Tabelle 11) erbringen diesen Beweis, da sie ergaben, dass unsere völlig stabilisierte Säure in nachfolgenden Löslichkeitsbestimmungen (in welchen jedesmal frisches Lösungsmittel zur Verwendung kam), identische Werte für die Löslichkeit lieferte.

H. *Löslichkeitsversuche bei 0°.0 C.*

14. Zwecks Erhärtung des oben Mitgeteilten führten wir ganz analoge Versuche bei 0°.0 C. aus. Die Flaschen wurden in einem Thermostaten geschüttelt, welcher mit Wasser und feingestossenem Eis gefüllt war. Die Ergebnisse der mit der metastabilen Säure ausgeführten Versuche sind in Tabelle 9, die der mit der stabilen ausgeführten in Tabelle 10 zusammengefasst.

TABELLE 9.
Temperatur 0°.0 C. Metastabile Modifikation.

Versuchsnummer	Schüttelzeit in Stunden	Lösl. in gr. pro 100 gr. Wasser
66	8	0.0950
67	8	0.0949
68*	8	0.0948
69*	8	0.0944

Mittel . . . 0.094⁸

I. *Stabilisierung durch Erwärmen.*

15. Sind die oben gefundenen Daten und die darauf sich stützenden Ueberlegungen richtig, so musste es möglich sein die metastabile Modifikation (das metastabile Gemisch) welche(s) unser Standardpräparat bildet, in trockenem Zustande durch Temperaturerhöhung zu stabilisieren. Da wir noch nicht wissen, ob die beiden Modifikationen der Salizylsäure im Verhältnis der Enantiotropie oder der Monotropie zu einander stehen, blieb die Wahl der anzuwendenden Stabilisierungstemperatur vorläufig eine ziemlich willkürliche. Wir wählten 75° C. da wir die Säure, zwecks Vorbeugung

¹⁾ Vergl. WALKER und WOOD J. Chem. Soc. 73 (II) 618 (1898).

TABELLE 10.
Temperatur 0.°0 C. Stabile Modifikation.

Versuchsnummer	1e Schüttelzeit in Stunden	Konz. in gr. pro 100 gr. Wasser	2e Schüttelzeit in Stunden	Löslichkeit in gr. pro 100 gr. Wasser	3e Schüttelzeit in Stunden	Löslichkeit in gr. pro 100 gr. Wasser
40	4	0.0922	—	—	—	—
41	4	0.0921	—	—	—	—
42	5	0.0923	—	—	—	—
43*	5	0.0918	—	—	—	—
45	4	0.0925	—	—	—	—
47	4	0.0917	—	—	—	—
51	3	0.0927	—	—	—	—
54	5	0.0923	—	—	—	—
55	5	0.0929	—	—	—	—
119	5	0.0926	5	0.0911	5	0.0913
120	5	0.0929	5	0.0916	5	0.0919
121	5	0.0931	5	0.0916	5	0.0909
122	5	0.0934	5	0.0921	5	0.0918

Als Mittelwert nach zweimaligem Schütteln ergibt sich hieraus für die Löslichkeit der stabilen Modifikation bei 0°.0 C. der Wert **0.0916**, nach dreimaligem Schütteln der Wert **0.0915**.

Es treten also auch bei 0° C. zwei verschiedene Modifikationen der Salizylsäure auf.

chemischer Zersetzung, nicht zu hoch erhitzen wollten. Dementsprechend erwärmten wir die ohne Weiteres der Standflasche entnommene Säure während verschiedener Zeiten im elektrischen Trockenschrank auf 75° C. und ermittelten sodann deren Löslichkeit bei 25°.00 C.

Die Tabelle 11 enthält die Versuchsergebnisse.

TABELLE 11.
Stabilisierung der metastabilen Salizylsäure bei 75° C.
Löslichkeitsbestimmung bei 25°.00 C.

Versuchsnummer	Dauer der Stabilisierung i. Std.	1e Schüttelzeit in Stunden	Konz. in gr. pro 100 gr. Wasser	2e Schüttelzeit in Stunden	Lösl. in gr. pro 100 gr. Wasser
79	120	16 ¹ / ₂	0.2258	—	—
80	120	16 ¹ / ₂	0.2247	—	—
128	408	4	0.2227	16	0.2227
129	408	4	0.2227	16	0.2229

Diese Tabelle zeigt aufs Schlagendste wie langsam die Stabilisierung der Säure in völlig trockenem Zustande vor sich geht. Wir finden hier auch die Erklärung für die Tatsache, dass die sich während etwa 6 Jahren in unserer Standflasche bei Zimmertemperatur befindliche Säure sich in dieser Zeit nicht völlig stabilisiert hat.

K. Die Darstellung der verwendeten Säure.

16. Auf Anfrage teilte die Firma KAHLBAUM, Berlin, uns freundlichst mit, dass die Säure „einer mehrfachen Reinigung durch Sublimation unterworfen wird“. Bekanntlich¹⁾ ist Sublimieren eines der Verfahren, welche zur Darstellung *chemisch* reiner Stoffe verwendet werden und die gerade zur Bildung metastabiler Modifikationen, bezw. zu Gemischen derselben mit stabilen führen können.

L. Die Salizylsäure als Standardsubstanz in der Kalorimetrie.

17. Wie oben (Einleitung) bereits betont wurde, ist diese Säure in den letzten Jahren besonders von P. E. VERKADE und J. COOPS JR.²⁾ als Ursubstanz (sekundärer Standard) zur Eichung von kalorimetrischen Systemen empfohlen worden. Es ist aus diesem Grunde, dass mehrere chemische Fabriken ein spezielles Präparat zu diesem Zwecke (manchmal mit Angabe der Verbrennungswärme pro Gramm Substanz) in den Handel bringen.

Das von uns hier studierte, *chemisch* reine Material (vergl. § 13) besteht, wie die Versuche gelehrt haben, nicht aus einer einzigen Modifikation, sondern aus einem metastabilen Gemisch zweier Modifikationen. Die Zusammensetzung dieses Gemisches kann sich, abhängig von äusseren Verhältnissen (Reibung, Temperatur, Feuchtigkeit) im Laufe der Zeit ändern. Da es sich hier also um ein *physikalisch* unreines Objekt handelt, liegt es nunmehr auf der Hand, dass eine Bestimmung der Verbrennungswärmen beider *physikalisch* und *chemisch* reinen Modifikationen der Salizylsäure not tut um festzustellen, wie gross deren Unterschied ist und damit die Frage beantworten zu können, ob die Umwandlungswärme einen Einfluss auf den Wert der Verbrennungswärme zu üben im Stande ist, falls man Gemische beider Modifikationen in Händen hat.

18. Inzwischen sei bemerkt, dass bei den bisherigen Bestimmungen der Verbrennungswärme die benutzte Säure wohl immer vor dem Versuch zerrieben wurde da man dieselbe meist in Pastillenform verwendet, so dass es wahrscheinlich ist, dass das untersuchte Material infolgedessen nur eine geringe Menge der metastabilen Modifikation enthielt. Wie dem auch sei, es wird in Zukunft auf grund unserer Versuche stets möglich sein die stabile

¹⁾ Vergl. ERNST COHEN, Physikalisch-chemische Metamorphose, Leipzig 1927, Seite 56 ff. wo sich auch Literaturangabe befindet. Auch Englisch: Physico-chemical Metamorphosis, New-York und London, 2e Aufl. 1928 S. 86 ff.

²⁾ Rec. Trav. chim. **43**, 561 (1924).

Modifikation der Salizylsäure als Ursubstanz kalorimetrischen Messungen zu grunde zu legen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde mittels exakter Löslichkeitsbestimmungen der Nachweis geführt, dass die Salizylsäure bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Modifikationen aufzutreten vermag und dass die metastabile Form sehr hartnäckig (jahrelang) als solche existenzfähig ist.

2. Es lassen sich auf Grund der gewonnenen Erfahrungen die grossen Abweichungen erklären, die zwischen den Löslichkeitsbestimmungen mancher Autoren vorliegen.

3. Infolge der hartnäckigen Metastabilität, welche die Säure aufzuweisen vermag, können Präparate, welche als Eichsubstanz kalorimetrischer Systeme benutzt werden, als undefinierte, metastabile Gemische bestehen bleiben, deren Verbrennungswärme sich durch äussere Verhältnisse wie Reiben, Erwärmen, Feuchtigkeit, im Laufe der Zeit ändern. Eine genaue Bestimmung der Verbrennungswärmen der beiden *physikalisch* und *chemisch* reinen Modifikationen tut not um festzustellen, in wiefern die bisher für die Salizylsäure ermittelte Verbrennungswärme sich als Eichwert verwenden lässt. Herr Kollege P. E. VERKADE in Rotterdam hat sich freundlichst bereit erklärt die betreffenden kalorimetrischen Bestimmungen auszuführen.

Utrecht, im Januar 1931.

VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.
