

schneller zum Verschwinden. In dieser Hinsicht erweisen sich Lösungen mit einem p_H von ca. 8.5 und 9 als weniger schädlich als solche mit einem p_H von 7.1 und 7.2. Aus diesen Beobachtungen sowie aus den Zeitverhältnissen bei den Versuchen ergibt sich, dass die maximalen Werte der beiden Potentiale nur dann gefunden werden, wenn sich in der Nähe der Elektrodenoberfläche eine hinreichende Menge von strukturell normalem Muskelgewebe befindet.

Sowohl die angewandte Methode, wie der Verlauf der Untersuchung, machen es höchst wahrscheinlich, dass wir es in diesen Versuchen nicht mit einem einfachen Oxydoreduktor als potentialbestimmender Substanz zu tun haben. Die Differenz der beiden Potentialniveaus von 0.70 Volt macht dies gleichfalls unwahrscheinlich. Wir dürften vielmehr anzunehmen haben, dass das höhere Potential durch eine Sauerstoffkonzentration im Muskelgewebe bestimmt wird, das niedrigere Potential hingegen durch eine Wasserstoffkonzentration. In diesem Falle charakterisiert das Potentialniveau von +0.37 Volt den Warburg-Mechanismus, während das Potential von -0.34 Volt die Dehydrierungsreaktion des Wieland-Chemismus kennzeichnet.

Amsterdam, *Histologisches Laboratorium.*

Chemistry. — *Der Einfluss des Dispersitätsgrades auf physikalisch-chemische Konstanten.* Von ERNST COHEN und C. THÖNNESEN.

(Communicated at the meeting of April 30, 1932.)

Im Jahre 1931 veröffentlichten ERNST COHEN und H. GOEDHART¹⁾ eine Arbeit, in welcher die Vermutung ausgesprochen wurde, dass die Salizylsäure in zwei verschiedenen Modifikationen auftreten kann. Gestützt wurde diese Annahme durch die gefundene Tatsache, dass einerseits chemisch reine Salizylsäure bei gegebener Temperatur verschieden hohe Löslichkeit besitzen kann und andererseits dadurch, dass es gelang, dieselbe durch Zerreiben im Mörser oder durch 400-stündiges Erhitzen im Trockenschrank bei 75° C. zu stabilisieren, wonach ihre Löslichkeit einen tiefsten Wert erhielt.

H. GOEDHART²⁾ hat später im van 't Hoff-Laboratorium dieses Problem weiter verfolgt; es gelang ihm Salizylsäure mit wesentlich höherem Gehalt an metastabiler Phase herzustellen, indem er dieselbe bei etwa 110° C. der Sublimation im Kathodenlichtvakuum unterwarf. Er fand so als höchste Löslichkeit bei 25.00° C. den Wert 0.231⁵, wogegen die Löslichkeit der stabilen Säure bei 25.00° C. 0.221⁷ g Salizylsäure pro 100 g H₂O beträgt. Röntgenogramme der so hergestellten Säure lieferten jedoch überraschen-

¹⁾ Proc. Acad. Sci. Amsterdam **34**, 1 (1931).

²⁾ Dissertation, Utrecht, 1932.

derweise keine von denjenigen der stabilen Säure qualitativ verschiedenen Bilder. Vielmehr zeigte sich beim Vergleich, dass die charakteristischen Linien lediglich breiter geworden waren. Hieraus zog H. GOEDHART, im Gegensatz zu der von ERNST COHEN und GOEDHART in ihrer genannten Arbeit ausgesprochenen Meinung, den Schluss, dass die beobachteten Löslichkeitsunterschiede nicht durch die Existenz polymorpher Formen sondern durch Unterschiede des Dispersitätsgrades erklärt werden müssten. Da es bekannt ist ¹⁾, dass Gemische polymorpher Formen mindestens 10—15 % der zweiten Form enthalten müssen, damit die Röntgenanalyse deren Vorhandensein anzeigt, blieb die Möglichkeit bestehen, dass ein derartiger Fall hier vorliegt. Weiterhin mangelte es noch an dem Versuch, der die Richtigkeit dieser neuen Erklärung in überzeugender Weise bewies. Wir haben daher die betreffende Untersuchung fortgesetzt um eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Annahmen (Polymorphie oder Dispersität) treffen zu können.

1. Ueber die Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen ist in der genannten Abhandlung von ERNST COHEN und H. GOEDHART bereits alles erforderliche gesagt worden. Hinzufügen möchten wir nur noch, dass bei all unseren Bestimmungen stets, wenn nicht anders ausdrücklich bemerkt, eine Schütteldauer von 2 Stunden gewählt wurde. Zu dieser kurzen Zeit hatten wir uns entschlossen, damit die Salizylsäure sich beim Schütteln mit ihrer wässrigen Lösung möglichst wenig stabilisieren konnte. Löslichkeitsbestimmungen an stabiler Salizylsäure lieferten nach 2 Stunden Schüttelzeit, sowohl von der ungesättigten als auch von der schwach übersättigten Seite her den gleichen Wert, nämlich

$$0.2217 \pm 0.0007 \text{ g Säure/100 g H}_2\text{O bei } 25.00^\circ \text{ C.}$$

Für alle Untersuchungen wurde Salizylsäure „für kalorimetrische Bestimmungen“ der Firma KAHLBAUM und Salizylsäure, puriss. cryst. grave der Firma POULENC (Usines du Rhône) benutzt.

2. Unsere ersten Löslichkeitsbestimmungen führten wir mit Proben aus den Standflaschen aus. Tabelle 1 und 2 enthalten einige von den zahlreichen Bestimmungen.

Diese Tabellen zeigen, dass die Löslichkeitswerte stärker voneinander abweichen als die durch die Analysenmethode bedingte Fehlergrenze es erlaubt. Durch zahlreiche Bestimmungen an wirklich einheitlichem Material haben wir uns davon überzeugt, dass die methodischen Fehler höchstens $\pm 0.0007 \%$ ausmachen können. Das Material in den Standflaschen musste demnach inhomogen sein. Naturgemäss haben wir zunächst an *chemische* Inhomogenität gedacht, also an geringe Quantitäten chemischer Verunreinigungen, welche die Löslichkeit beeinflussen. Deshalb kristallisierten wir die Salizylsäure aus beiden Flaschen häufig (bis zu 10 mal) aus

¹⁾ N. H. KOLKMEIJER, Z. physik. Chem. (A) **136**, 45 (1928).

TABELLE 1.
Temperatur 25.00° C.

Versuchsnummer	Herkunft der Säure	g Salizylsäure pro 100 g H ₂ O
60	Kahlbaum	0.223 ⁵
61	„	0.226 ²
62	„	0.224 ⁶
64	Usines du Rhône	0.222 ⁷
65	„	0.221 ⁶

TABELLE 2.
Temperatur 0.0° C.

1	Usines du Rhône	0.089 ⁷
2	„ „ „	0.091 ⁷
3	„ „ „	0.090 ⁵
7	Kahlbaum	0.092 ⁶
8	„	0.090 ⁹
9	„	0.092 ⁰

Wasser um. Zu diesem Zweck lösten wir die Säure in der 30-fachen Menge Wasser durch kurzes Erhitzen bis auf etwa 90° C., filtrierten die Lösung (durch Watte) und liessen dieselbe über Nacht im Schrank zur Kristallisation stehen. Löslichkeitsbestimmungen an solchen gereinigten Säuren, ebenfalls in grosser Zahl ausgeführt, gaben wiederum die gleichen Schwankungserscheinungen. Es war daher unwahrscheinlich, dass die zweifellos vorhandene Inhomogenität des Materials durch *chemische* Verunreinigungen verursacht wurde. Diese merkwürdigen Schwankungserscheinungen dürften z.T. die Erklärung sein für die Abweichungen, die bei gegebener Temperatur zwischen den Löslichkeitsbestimmungen verschiedener Autoren vorliegen.

3. Der Einwand, dass die Schwankungen auf chemische Verunreinigungen zurückzuführen seien, ist von M. BECKERS ¹⁾ erhoben worden. Wir haben daher den Einfluss, den Verunreinigungen auf die Löslichkeit der Salizylsäure ausüben können, systematisch geprüft. Nach der Herstellungsweise der Salizylsäure wäre es denkbar, dass dieselbe mit ihren Isomeren, insbesondere mit *p*-Oxybenzoesäure, sowie mit Phenol oder Salol verun-

¹⁾ Bull. Soc. chim. Belg. **40**, 518 (1931).

reinigt ist. Die *p*-Oxybenzoesäure besitzt eine bedeutend höhere Löslichkeit als Salizylsäure, sodass sie beim häufigen Umkristallisieren der letzteren aus grossen Mengen Wasser in Lösung bleiben muss. Wie aber oben bereits gesagt, zeigt auch eine sogar 10 mal aus der 30-fachen Menge Wasser umkristallisierte Säure noch die gleichen Schwankungen ihrer Löslichkeit.

Wir bestimmten dieselbe von Salizylsäure in 0.1 %iger Phenollösung und fanden bei 25.00° C.

0.224⁸ bzw. 0.224⁶

also tatsächlich eine geringe Erhöhung. Diese Lösungen zeigten jedoch einen ausgesprochenen Geruch nach Phenol, was bei unseren sonstigen Lösungen niemals der Fall war. Wenn also die Salizylsäure in unserer Standflasche wirklich mit Phenol verunreinigt gewesen wäre, hätten die dadurch auftretenden Schwankungen bei den Löslichkeitsbestimmungen nie so gross sein können, wie wir sie gefunden haben.

Salizylsäure, der 5 % Salol zugesetzt war, besass die Löslichkeit 0.221⁰ bzw. 0.220⁸ bei 25.00° C. Mithin war die Ursache für die beobachteten Schwankungen auch nicht in einer Verunreinigung durch Salol zu suchen.

Durch Einwägen der über P₂O₅ getrockneten Salizylsäure und Titration derselben mit eingestellter Barytlaug fand wir für das Molekulargewicht stets den Wert 138.1 während der berechnete 138.05 beträgt.

Den wichtigsten Beweis aber dafür, dass die beobachteten Schwankungen nicht auf *chemische* Verunreinigungen zurückgeführt werden können, erblicken wir in den unter § 4 beschriebenen Versuchen.

4. Es gelingt, Salizylsäure durch geeignete Behandlung, bei welcher der Salizylsäure fremde Stoffe weder entzogen noch zugeführt werden, in eine vollkommen homogene Substanz zu überführen, d.h. in eine Substanz, die bei Löslichkeitsbestimmungen stets bei bestimmter Temperatur den gleichen und gleichzeitig tiefsten Wert der Löslichkeit ergibt. Nach H. GOEDHART¹⁾ tritt diese Stabilisierung bei 400-stündigem Erhitzen auf 75° C. ein. Geruchsvergleiche zeigten, dass unter diesen Umständen Salizylsäure (besonders wenn sie Spuren von Feuchtigkeit enthielt) sich in geringem Masse zu Phenol zersetzte. Deshalb schlugen wir zum Stabilisieren einen anderen Weg ein, der zudem in wesentlich kürzerer Zeit zum gleichen Ziele führte. Die Salizylsäure wurde mit Wasser in einer verschlossenen Schüttelflasche 48 Stunden bei ca. 50° C. geschüttelt. Hierauf brachten wir die Flasche wieder in den Thermostaten von 25° C. und schüttelten dieselbe, wie üblich, 2 Stunden. Tabelle 3 gibt einige Resultate der so ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen an Salizylsäuren verschiedener Herkunft.

Diese Zahlen zeigen mit Sicherheit, dass Stabilisieren möglich ist, und dass daher *chemische* Verunreinigungen nicht die Ursache für die beobach-

¹⁾ Dissertation Utrecht 1932, Seite 28 ff.

TABELLE 3.

Löslichkeit nach vorangegangener Stabilisierung bei 50° C.
Temperatur 25.00° C.

Versuchsnummer	Herkunft der benutzten Säure	Löslichkeit
140	Kahlbaum	0.222 ²
141	„	0.221 ⁹
143	„	0.222 ⁰
158	Usines du Rhône	0.221 ⁶
159	„ „ „	0.221 ²
180	Kahlbaum, 6 Mal aus H ₂ O umkristallisiert	0.221 ⁵
182	Kahlbaum, 6 Mal aus H ₂ O umkristallisiert	0.221 ⁷

teten Schwankungen sein können. Die Inhomogenität kann daher nur physikalischer Art sein. Hier kommen nun folgende Annahmen in Frage:

a. Die Salizylsäure tritt unter den obwaltenden Verhältnissen in polymorphen Formen auf. Die käufliche Säure, sowie die aus Wasser umkristallisierte, enthält, je nach ihrer Vorgeschichte, mehr oder weniger grosse Mengen der metastabilen Phase, die ungleichmässig durch die gesamte Masse der Säure verteilt ist, wodurch sich dann die unregelmässig schwankenden Löslichkeitswerte solcher Präparate erklären liessen.

b. Die Salizylsäure enthält, je nach ihrer Vorgeschichte, wechselnde Mengen von so geringer Kristallgrösse, dass die von der Thermodynamik geforderte höhere Löslichkeit derselben in Erscheinung tritt. In diesem Falle müsste die Kristallisationsgeschwindigkeit der Salizylsäure so gering sein, dass die kleinen Kristalle innerhalb der Zeiträume, die wir zu unseren Löslichkeitsbestimmungen benutzten, sich nicht in nennenswertem Betrage vergrössern.

5. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, haben wir zunächst versucht, eine Salizylsäure von möglichst hoher Löslichkeit, also mit möglichst grossem Gehalt an metastabiler Phase (diesen Begriff in weiterem Sinne genommen) herzustellen. H. GOEDHART hatte beim Sublimieren im Kathodenlichtvakuum unter Anwendung von flüssiger Luft als Kühlmittel eine Säure von der maximalen Löslichkeit 0.231⁵ erhalten. Offenbar wird beim Sublimieren die Bildung der metastabilen polymorphen bzw. der feindispersen Phase dadurch begünstigt, dass der Dampf an der kalten Gefässwand abgeschreckt wird. Es lag nahe, das gleiche Verfahren auf wässrige Lösungen der Salizylsäure zu übertragen. Zu diesem Zwecke wurden heisse, gesättigte, wässrige Lösungen der Säure durch schnelles Eintauchen in das Wasser des Thermostaten abgeschreckt. Schon die

ersten Versuche ergaben eine wesentliche Erhöhung der Löslichkeit, sodass es lohnend erschien, in dieser Richtung weiterzusuchen.

6. Diese Versuche hatten auch gezeigt, dass die Löslichkeit der durch Abschrecken erhaltenen Salizylsäure um so grösser war, je höher die Temperatur und daher die Konzentration der gesättigten Lösung vor dem Abschrecken. Vergleiche Tabelle 4.

TABELLE 4.

Versuchsnummer	Temperatur in C° der gesättigten Lösung vor dem Abschrecken	Löslichkeit der Säure bei 25.00° C. nach dem Abschrecken
162	ca. 50	0.222 ³
164	70	0.227 ¹
166	90	0.238 ⁰

Es war mit der Möglichkeit zu rechnen, dass Kristalle, die vor dem Abschrecken noch ungelöst in der Lösung umherschwammen, beim Abkühlen eine Keimwirkung ausüben und dadurch die Chancen für die beabsichtigte Bildung der metastabilen Phase verringern konnten. Deswegen benutzten wir bei den folgenden Versuchen den nachstehend beschriebenen Apparat (Fig. 1), der auch für andere ähnliche Fälle noch Nutzen leisten könnte.

In den weiten Glaszylinder *A* tritt bei *M* Wasserdampf ein. Er umspült die Gefässe *B* und *C* und hält deren Temperatur auf etwa 100° C. In das Gefäss *B* bringt man Salizylsäure und Wasser. Durch häufiges Umrühren mit dem Glasrührer *R* erhält man nach etwa 40 Minuten eine bei etwa 100° C. gesättigte Salizylsäurelösung. Hebt man nun den Glasstab *G*, der an seinem unteren Ende *D* mit einem Schliff versehen ist, so fließt die Lösung über das Wattefilter *F* durch das Rohr *E* in die Flasche *C*, die mit dem oberen Teil der Apparatur durch einen Gummiring verbunden ist. Das Rohr *N* sorgt für den Druckausgleich zwischen dem Innern der Flasche *C* und der Atmosphäre. Nach Beendigung der Filtration lässt sich der innere Teil des Apparates vermittels des Stopfens *H* herausheben und die Flasche *C* kann losgelöst und deren Inhalt zu beliebigen Versuchen benutzt werden.

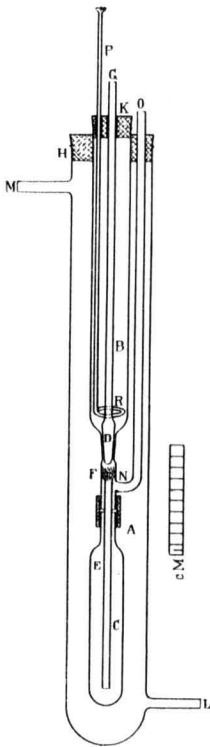


Fig. 1.

Auf diese Weise erhielten wir eine vollkommen klare, bei etwa 100° C. gesättigte Lösung von Salizylsäure. Die Flasche *C* wurde verschlossen und schnell

in den Thermostaten von 25° C. gebracht und geschüttelt. Nach 2 Stunden bestimmten wir die Löslichkeit. Tabelle 5 enthält einige Resultate.

TABELLE 5.

Versuchsnummer	Herkunft der benutzten Säure	Löslichkeit bei 25.00° C.
200	Usines du Rhône	0.246 ⁵
201	„ „ „	0.245 ⁵
207	Kahlbaum	0.241 ⁸
208	„	0.244 ⁷

7. TH. PAUL ¹⁾ hat ähnliche Beobachtungen bei Löslichkeitsbestimmungen an Salizylsäure u.a. Stoffen gemacht als er derartige Messungen, ausgehend von der übersättigten Seite, ausführte. Er hat seine Versuche aber in anderer Weise gedeutet, und zwar nahm er an, dass beim Abschrecken von Salizylsäurelösungen diese mit grosser Hartnäckigkeit übersättigt bleiben. Trifft das tatsächlich zu, so sind die in Tabelle 5 enthaltenen hohen Zahlen nicht auf einen Gehalt des Bodenkörpers an metastabiler Phase sondern auf diese Uebersättigung zurückzuführen. Die Richtigkeit der Erklärung von TH. PAUL konnten wir jedoch auf folgende Weise widerlegen.

Es wurden 100 g bei etwa 100° C. gesättigter Salizylsäurelösung in der oben geschilderten Weise abgeschreckt. Hierauf schüttelte man 20 Minuten. Nach dieser Zeit war die Temperatur im Innern der Flasche bereits auf 25.00° C., die Temperatur des Thermostaten, gefallen. Der Flasche entnahmen wir sodann eine kleine Menge Lösung und ermittelten deren Konzentration durch Titration. Dann wurde so viel reines Wasser dem in der Flasche verbliebenen Rest (Lösung + Bodenkörper) zugesetzt, dass die Lösung (die nach PAUL übersättigt sein sollte) die dem normalen Löslichkeitswert von 0.221⁷ entsprechende Konzentration erhielt. Hiernach wurde 2 Stunden weitergeschüttelt und die Löslichkeit wiederum bestimmt. Wenn die Annahme PAUL's zu Recht besteht, hätten diese Bestimmungen normale Löslichkeiten ergeben müssen. Tatsächlich aber fanden wir hohe Werte obwohl die Sättigung jetzt von tieferer Konzentration aus erreicht war. Nachfolgend zwei unserer Versuche: (Siehe Tabelle folgende Seite.)

Diese Versuche lehren zweifelsfrei, dass die Ursache für die hohe Löslichkeit der Salizylsäure, die durch Abschrecken heisser gesättigter Lösungen gewonnen wurde, nicht in einem besonderen Uebersättigungszustand der Lösung sondern in der Beschaffenheit des Bodenkörpers zu suchen ist. PAUL sagt: „Es kommt häufig vor, dass Löslichkeitsbestimmungen nur durch Abkühlen (unter öfterem Schütteln) der übersättigten Lösungen

¹⁾ Z. physik. Chem. 14, 112 (1894).

TABELLE 6.

Versuchsnummer	197	199
Löslichkeit nach dem Abschrecken und 20 Minuten Schütteln	0.245 ⁵	0.246 ⁵
Durch Verdünnen gebracht auf	0.221 ⁰	0.221 ⁰
Löslichkeit nach weiterem 2-stündigem Schütteln bei 25.00° C.	0.241 ⁸	0.241 ⁵

ausgeführt werden. Dieses Verfahren ist sonach unzuverlässig. Vielleicht lässt sich hierdurch teilweise die oft sehr erhebliche Abweichung der Löslichkeitsangaben in der Literatur erklären". Diese Sätze bleiben natürlich nach wie vor gültig.

8. Ein auf die unter § 7. beschriebene Weise hergestelltes Salizylsäurepräparat wurde röntgenographiert. Für die Existenz einer polymorphen Form ergab sich kein Anhaltspunkt. Danach erschien Polymorphie nur noch wenig wahrscheinlich.

9. Wir versuchten deshalb, die hohen Löslichkeiten von Salizylsäure dadurch zu erreichen, dass *stabile* Salizylsäure in geeigneter Weise zerrieben wurde. Sollte es auf diese Weise möglich sein, metastabile Produkte zu erhalten, so wäre nur noch Erklärung durch Annahme verschiedenen Dispersitätsgrades möglich.

Zerreiben der Säure im Achatmörser hatte auf die Löslichkeit keinen Einfluss. Die Versuche GOEDHART's in dieser Richtung¹⁾ hatten kein eindeutiges Resultat. Er fand nach dem Zerreiben bald eine geringe Abnahme, bald eine geringe Zunahme der Löslichkeit. Wie oben gezeigt wurde, arbeitete er mit einem Material, in dem die metastabile Phase ungleichmässig verteilt war, sodass er naturgemäss nur Zufallswerte erhalten konnte.

Stabilisierte Salizylsäure mit einem Anfangswert der Löslichkeit von 0.221⁷ bei 25.00° C. wurde mit Wasser 24 Stunden bei dieser Temperatur geschüttelt. In die Schüttelflasche waren zu Beginn gleichzeitig Porzellanperlen hineingegeben worden. Dieselben hatten wir vorher durch Auskochen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gereinigt. Schon das Aussehen der Säure verriet uns am folgenden Tage, dass die groben Kristalle zu einem äusserst feinen Kristallmehl, das mit der Lösung einen Brei von fast pastenartiger Beschaffenheit bildete, zermahlen worden waren. Die Konzentration der filtrierten Lösung ergab sich zu 0.233¹ bzw. 0.234⁵. Das Schütteln mit Porzellanperlen wurde daraufhin über längere Zeiträume fortgesetzt in der Erwartung, dass man in dieser Weise zu noch

¹⁾ Dissertation Utrecht, z.B. Tabellen 3, 17.

höheren Werten der Löslichkeit gelangen würde. Tabelle 7 enthält einige unserer Resultate.

TABELLE 7.
Temperatur 25.00° C.

Versuchsnummer	Schütteldauer in Stunden	Löslichkeit nach dem Schütteln mit Porzellanperlen
212	24	0.234 ⁵
214	48	0.244 ¹
215	48	0.249 ²
217	120	0.248 ⁸
224	264	0.242 ⁰

10. Von Interesse war auch die Frage, ob es möglich war, die durch Zerreiben mit Porzellanperlen an feindisperser Phase angereicherte Salizylsäure wieder zu stabilisieren, sodass die Säure ihre normale Löslichkeit zurückerhielt. Zu diesem Zweck wurden in der bereits geschilderten Weise die Schüttelflaschen nach Entnahme einer Probe zur Analyse, ohne Porzellanperlen 48 Stunden bei 50° C. weitergeschüttelt. Hiernach brachten wir sie in den Thermostaten von 25.00° C. zurück und bestimmten nach 2 Stunden die Konzentration der Lösung. Tabelle 8 enthält die gefundenen Werte.

TABELLE 8.
Temperatur 25.00° C.

Versuchsnummer	218	219
Anfangswert der Löslichkeit	0.222 ⁹	0.222 ⁶
Löslichkeit nach dem Zerreiben mit Porzellanperlen	0.244 ¹	0.249 ²
Löslichkeit nach dem Stabilisieren	0.223 ⁵	0.223 ¹

11. Nachträglich möchten wir noch bemerken, dass die bei den Versuchen mit Porzellanperlen zur Analyse benutzten Lösungen nach dem Filtrieren stets etwas trübe waren. Das erklärt sich dadurch, dass die Porzellanperlen sich beim Schütteln auch gegenseitig abreiben. Die abgeriebene Masse geht dann z.T. kolloid in Lösung. Möglich wäre nun, dass eine solche Kolloidlösung beim Titrieren zu falschen Werten für den Salizylsäuregehalt der Lösungen führt. Dies ist aber nicht der Fall, wie wir folgenderweise nachweisen konnten: Porzellanperlen wurden mit Wasser

allein 24 Stunden geschüttelt. Die trübe Lösung erwies sich bei der Prüfung als vollkommen neutral.

Veranlasst durch eine kürzlich erschienene Mitteilung von H. BRINTZINGER und H. G. BEIER¹⁾, in welcher nachgewiesen wird, dass die Löslichkeit der Salizylsäure durch die Gegenwart hydrophiler Sole erhöht wird, untersuchten wir auch den evtl. Einfluss der kolloiden Trübung in dieser Richtung. Zu diesem Zwecke wurden wiederum Porzellanperlen 24 Stunden mit Wasser allein geschüttelt. Die stark getrübe Lösung verwendeten wir dann mit stabiler Säure zu einer Löslichkeitsbestimmung und zwar wurde diesmal 24 Stunden geschüttelt. Es ergaben sich die Werte 0.226⁶ und 0.226⁵ bei 25.00° C. Tatsächlich wird also die Löslichkeit der Salizylsäure im Sinne von BRINTZINGER und BEIER um wenig erhöht. Die Werte liegen aber weit unter den in Tabelle 7 und 8 angegebenen, sodass die in jenen Tabellen beschriebenen Erscheinungen mit den von diesen Autoren beobachteten nichts zu tun haben.

12. Immerhin erschien es zweckmässig, nach einem Material zu suchen, das die eventuell störenden Eigenschaften der Porzellanperlen nicht besass. Gold, in Form kleiner Kugeln von ca. 3 mm Durchmesser, erwies sich als dafür sehr geeignet. Durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. W. J. VAN HETEREN, Chef-Chemiker der Reichsmünze hierselbst, welcher uns eine grössere Menge reinsten Goldes zur Verfügung stellte, wurden wir in Stand gesetzt, Versuche mit diesem Material auszuführen. Zwar zerreiben sich auch Goldkugeln in geringem Masse, wenn man sie mit Wasser in Flaschen schüttelt, doch wirken, wie sich unten noch zeigen wird, die in der Lösung herumschwimmenden Goldfitterchen in keiner Weise störend. Tabelle 10 gibt einige unserer Resultate bei diesen Versuchen wieder.

TABELLE 9.
Temperatur 25.00° C.

Versuchsnummer	Schütteldauer in Stunden	Löslichkeit nach dem Schütteln mit Goldkugeln
248	24	0.252 ⁷
249	72	0.244 ⁷
251	24	0.245 ⁰
255	24	0.252 ⁰

Auch hier haben wir untersucht, ob die kleinen Mengen von feinverteiltem Gold, die sich durch Zerreiben bilden, einen direkten Einfluss auf die Löslichkeit ausüben können. Es wurde in gleicher Weise wie bei dem entsprechenden Versuch mit Porzellanperlen gearbeitet, und es ergab sich

¹⁾ Naturwiss. 20, 255 (1932).

für die Löslichkeit der Salizylsäure in Gegenwart von feinverteiltem Gold im Bodenkörper der Wert 0.224¹ bzw. 0.223⁷. Diese Zahlen liegen weit unter den bei den obigen Versuchen (Tabelle 9) gefundenen. Ohne weiteres liess sich vorhersehen, dass der endgültige Wert der Löslichkeit beim Schütteln mit Goldkugeln abhängig sein musste von der Intensität des Schüttelns, also u.a. von der Schüttelgeschwindigkeit, der Anzahl der benutzten Goldkugeln und der Bodenkörpermenge. Wir haben Versuche mit gleicher Goldkugelzahl aber wechselnden Bodenkörpermengen angestellt. Die Resultate finden sich in Tabelle 10.

TABELLE 10.
Temperatur 25.00° C.

Versuchsnummer	Bodenkörpermenge	Löslichkeit nach 24-stündigem Schütteln mit konstanter Anzahl von Goldkugeln
226	1 g	0.238 ⁹
227	4 g	0.245 ⁰
228	6 g	0.248 ³

Doch haben wir diese Seite nicht weiter verfolgt, da sie ausserhalb unserer Interessen lag. Jedenfalls wird nach dem Ausgeführten verständlich, dass bei unseren Versuchen sich nicht stets der gleich hohe Wert für die Löslichkeit ergab, denn vor allen Dingen variierte bei den Versuchen häufig die Schüttelgeschwindigkeit.

13. Es kann nach alledem als sicher gelten, dass die Schwankungserscheinungen, die sich bei Löslichkeitsbestimmungen an Salizylsäure bemerkbar machen, auf geringe in der Gesamtmasse ungleichmässig verteilte Mengen von äusserst feindispersen Material zurückzuführen sind. Dieser durch die Teilchengrösse bedingte Effekt tritt besonders an solchen Präparaten in Erscheinung, bei deren Herstellungsweise die Chancen für die Entstehung kleiner Teilchen gross sind, d.h. also besonders an sublimierten Präparaten und an solchen, die durch Abschrecken ihrer heissen wässrigen Lösungen gewonnen wurden. Die „Salizylsäure für kalorimetrische Bestimmungen“ der Firma KAHLBAUM ist, wie uns die Firma mitteilte, durch mehrfache Sublimation gereinigt. Und gerade an diesem Präparat traten bei Löslichkeitsbestimmungen diese Schwankungen am stärksten zu Tage. Es wäre denkbar, dass auch die Verbrennungswärme dieses Präparates solche Schwankungen zeigt. Dies würde dann gegen die Verwendung der Salizylsäure als sekundäre kalorimetrische Standardsubstanz, wozu sie in den letzten Jahren insbesondere von P. E. VERKADE und J. COOPS Jr. ¹⁾ vorgeschlagen wurde, sprechen. Wahrscheinlich aber wird schon der

¹⁾ Rec. trav. chim. **43**, 561 (1924).

Druck, mit dem die Salizylsäure für kalorimetrische Versuche zu Pastillen gepresst wird, genügend gross sein um die durch den verschiedenen Dispersitätsgrad hervorgerufenen Energiedifferenzen zum Verschwinden zu bringen ¹⁾. Hier ist jedoch eine Untersuchung noch notwendig. Stets wird es aber möglich sein, die Salizylsäure durch die oben angegebene Methode zu stabilisieren oder ihr durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser die kleinsten, störenden Kristalle zu entziehen.

14. Bei der bisherigen Praxis der Löslichkeitsbestimmungen ist der Umstand, dass sich Teilchengrösseneffekte bemerkbar machen können, nur als seltener Ausnahmefall beobachtet worden. Wir haben willkürlich einige andere organische Stoffe herausgegriffen und ihre Löslichkeit bestimmt. Gleichzeitig haben wir eine Probe derselben Stoffe mit Goldkugeln in der oben beschriebenen Weise geschüttelt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 11.

TABELLE 11.
Schüttelzeit: 24 Stunden.

	Löslichkeit bei 25.00° C.	Löslichkeit des mit Goldkugeln zerriebenen Bodenkörpers.
o-Nitrobenzoesäure	0.731 ⁵	0.756 ⁸
Acetylsalizylsäure	0.411 ⁵	0.460 ⁷
Phtalsäure	0.704 ⁵	0.712 ⁹

An diesen vorläufigen Versuchen sieht man den Einfluss des Dispersitätsgrades sehr deutlich, und es erscheint uns die Annahme nicht ungerne gerechtfertigt, dass es sich um eine sehr häufige, bisher noch nicht genügend berücksichtigte Erscheinung handelt. Die Differenzen zwischen den von verschiedenen Autoren gefunden Löslichkeitswerten derselben Substanz bei gegebener Temperatur dürften z.T. so erklärbar sein. Im allgemeinen findet man in der Literatur über die Art der Vorbehandlung der untersuchten Stoffe, insbesondere darüber ob sie beim Umkristallisieren oder Sublimieren schnell oder langsam gekühlt wurden, nur spärliche Angaben, da man dieser Frage, wenn nicht die Vermutung für die Existenz polymorpher Formen vorlag, nur wenig Bedeutung zumass. Denn die bisher beobachteten Fälle, bei denen sich ein Einfluss des Dispersitätsgrades auf die Löslichkeit nachweisen liess ²⁾, waren bisher so wenige, dass sie allgemein den Eindruck von Ausnahmen gemacht haben. Von Interesse dürfte auch die Frage sein, um welche Beträge andere physikalisch-chemische Konstanten als die Löslichkeit durch den Teilchengrösseneffekt beeinflusst werden. Es

¹⁾ Das würde mit den Anschauungen von M. BECKERS, Bull. Soc. Chim. de Belgique, 40, 518 (1931), speziell Seite 561 und 562, übereinstimmen.

²⁾ Vergl. Literatur bei GOEDHART, Dissertation Utrecht 1932, Seite 18.

liegen in der Literatur schon Angaben hierüber vor. Genannt seien hier nur die Arbeiten von LIPSETT, JOHNSON und MAASS¹⁾ über den Einfluss der Korngrösse auf die Lösungswärme des Chlornatriums, die von CENTNERSZWER und seiner Mitarbeiter über die Dissoziationsspannung verschiedener Stoffe²⁾ sowie diejenige von FRICKE und WULLHORST³⁾ über die Lösungswärme kristallisierter Hydroxyde.

Zu der Forderung, dass bei der Bestimmung physikalisch-chemischer Konstanten mit der Möglichkeit der Existenz polymorpher Formen gerechnet werden muss, tritt also als weitere die hinzu, dass auch der Dispersitätsgrad des Materials zu berücksichtigen ist und durch geeignete Vorbehandlung evtl. Fehlermöglichkeiten beseitigt werden müssen.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Die von H. GOEDHART auf Grund röntgenographischer Befunde ausgesprochene Vermutung, dass die an Salizylsäure auftretenden Löslichkeitsdifferenzen auf den Dispersitätsgrad derselben zurückzuführen sind, konnte dadurch bewiesen werden, dass es gelang, feindisperse Salizylsäure von etwa 15 Prozent höherer Löslichkeit sowohl von der molekulardispersen als auch von der grobdispersen Seite her herzustellen.

2. Die vorliegende Arbeit hat ferner ergeben, dass auch andere Stoffe unter Umständen bei Löslichkeitsbestimmungen einen Einfluss des Dispersitätsgrades erkennen lassen. Diese bisher nur ausnahmsweise (speziell an sehr wenig löslichen Stoffen) beobachtete Tatsache macht es erforderlich, dass in Zukunft bei der Ermittlung der Löslichkeit, und eventuell anderer physikalisch-chemischer Konstanten auf die Vorgeschichte, welche die Korngrösse wesentlich beeinflussen kann, geachtet werden muss. Wir hoffen darüber später näheres mitteilen zu können.

Der eine von uns (THÖNNESSEN) möchte an dieser Stelle der Dr. C. DUISBERG-Stiftung für das Auslandstudium deutscher Studenten herzlichst danken für die Bewilligung der Mittel, die ihm gestatteteten, im VAN 'T HOFF-Laboratorium zu arbeiten.

Utrecht, im April 1932.

VAN 'T HOFF-Laboratorium.

1) J. Am. Chem. Soc. **49**, 935, 1940 (1927).

2) Z. physik. Chem. **124**, 225 (1926); **130**, COHEN-Festband, 187 (1927); **132**, 185 (1928).

3) Z. Anorg. Allgem. Chem. **205**, 127 (1932).