

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII**, 4.

---

UNTERSUCHUNGEN  
ÜBER KRISTALLKERNBILDUNG BEI  
PIPERONAL UND ALLOZIMTSÄURE

VON

EINAR BIILMANN UND ANDREAS KLIT



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: LEVIN & MUNKSGAARD  
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI A/S

1932



## I. Einleitung.

Vor etwa 20 Jahren hat der eine von uns<sup>1</sup> gefunden, dass LIEBERMANN's Isozimtsäure (Schmp. 58°), LIEBERMANN's Allozimtsäure (Schmp. 68°) und ERLNMEYER sen.'s Isozimtsäure (Schmp. 42°) durch Schmelzen und Impfen in einander quantitativ verwandelt werden können und sich somit wie drei Gattungen eines trimorphen Körpers verhalten. Von dieser Auffassung ausgehend wurde die eigentümliche Geschichte der drei Körper dann so erklärt, dass von den drei Gattungen, die wir hier nach BILMANN als 42°-Säure, 58°-Säure und 68°-Säure bezeichnen werden, weil diese Namen sich eingebürgert haben, die 68°-Säure die stabilste Modifikation ist. LIEBERMANN und ERLNMEYER haben seinerzeit die beiden anderen, weniger stabilen Modifikationen in den Händen gehabt. Nach einiger Zeit sind diese Körper entweder in festem Zustande oder während einer Kristallisation in die stabilere 68°-Säure verwandelt worden, und von dem Augenblick an, wo mit dieser Gattung im Arbeitsraum gearbeitet wurde, konnte man die labilen Modifikationen nicht erhalten, weil der Arbeitsraum mit Impfkernen der 68°-Säure infiziert worden war.

Diese Erklärung stimmt mit wiederholten Erfahrungen im hiesigen und anderen Laboratorien überein.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> E. BILMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 182, 1443 (1909); **43**, 568 (1910); **44**, 827, 3152 (1911).

<sup>2</sup> Sieh z. B. LIEBERMANN und TRUCHSÄSS. Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4661 (1909).

Wenn die drei Säuren nur die drei Gattungen eines trimorphen Körpers darstellen, dann müssen sie im flüssigen und im gelösten Zustande identisch sein. Dementsprechend hat man gefunden, dass die drei Säuren in wässriger Lösung dieselben Dissoziationskonstanten haben<sup>1</sup>, und dass die Schmelzen der drei Säuren denselben Brechungsindex besitzen<sup>2</sup>. Weitere Beweise für die chemische Identität der drei Säuren wurden von JULIUS MEYER<sup>3</sup> gebracht.

Weiter hat DE JONG<sup>4</sup> versucht auf rein chemischen Wege einen Beweis für die Identität der Säuren zu bringen, während J. MEYER und K. PUKALL<sup>5</sup> meinen, durch Messung der Geschwindigkeit der Bromaddition einen Beweis gegen die Identität gebracht zu haben. Wir kommen auf diese beiden Arbeiten am Schlusse dieser Abhandlung zurück.

Indessen haben schon die Untersuchungen von BILMANN erwiesen, dass die 68°-Säure eine Schmelze gibt, die geneigt ist bei spontaner Kristallisation wieder die 68°-Säure zu bilden, und dieses Verhalten, das auch von LIEBERMANN<sup>6</sup> beobachtet wurde, hat dann später zu Abhandlungen Anlass gegeben, in denen die Autoren den Schluss ziehen, dass die drei Säuren doch nicht chemisch identisch seien<sup>7</sup>. Wir können auf eine eingehende Besprechung dieser Abhandlungen schon deshalb verzichten, weil das durch diese Arbeiten beigebrachte Versuchsmaterial eigentlich nur die vor vielen Jahren von LIEBERMANN und von BILMANN gemachten Erfahrungen erweitert,

<sup>1</sup> N. BJERRUM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 571 (1910).

<sup>2</sup> H. STOBBE und F. REUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2735 (1911).

<sup>3</sup> JULIUS MEYER, Z. Elektrochem. **17**, 976, (1911).

<sup>4</sup> A. W. K. DE JONG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 216 (1930).

<sup>5</sup> J. MEYER und K. PUKALL, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 360 (1929).

<sup>6</sup> C. LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1029 (1909).

<sup>7</sup> Sieh z. B. H. STOBBE und C. Schönburg, Liebigs Ann. **402**, 187 (1912).

und die einzige Frage ist, ob man den bevorzugten Rückfall der geschmolzenen 68°-Säure zu der kristallinen 68°-Säure bei spontaner Kristallisation als Beweis für einen chemischen Unterschied zwischen der 68°-Säure und den beiden anderen Gattungen anerkennen muss.

Um diese Frage zu beleuchten schien es uns nützlich das Verhalten der Allozimtsäure mit dem Verhalten eines nicht polymorphen Körpers bei spontaner Kristallisation (also ohne Impfen) zu vergleichen, und als Vergleichskörper haben wir das Piperonal gewählt, weil dieser Körper schon in vielen Hinsichten von OTHMER in TAMMANN'S Laboratorium untersucht worden ist.

Wir teilen erst unsere Versuche mit Piperonal mit, dann die Untersuchungen mit Allozimtsäuren. Die theoretischen Überlegungen folgen dann. Das Ziel der Untersuchungen war ursprünglich nur zu zeigen, dass die Kernbildung bei spontaner Kristallisation bei den Allozimtsäuremodifikationen genau denselben Gesetzen folgt wie bei dem Piperonal. Die Untersuchungen über die Kristallkernbildung bei Piperonal führten uns jedoch zu Überlegungen von allgemeinerer Art.

## II. Kristallkernbildung bei Piperonal.

P. OTHMER<sup>1</sup> hat in TAMMANN'S Laboratorium eine umfassende Untersuchung über die Kristallkernbildung<sup>2</sup> in

<sup>1</sup> P. OTHMER, Z. anorg. Ch. **91**, 209 (1915).

<sup>2</sup> Um jede Unklarheit zu vermeiden sei darauf aufmerksam gemacht, dass wir mit dem Wort »Kristallkerne« die in der Schmelze vorhandenen Kristallisationszentren bezeichnen, die unter den benutzten Versuchsbedingungen sich zu wahrnehmbaren Kristallen entwickeln. Die Zahl der Kerne ist also mit bestimmten Versuchsbedingungen verknüpft, und eine Schmelze kann unter verschiedenen Umständen mit verschiedenen Kernzahlen auftreten.

Schmelzen von Piperonal und gewissen anderen Körpern ausgeführt. Er führt seine Versuche so aus, dass er die Körper bei einer gewissen Temperatur in engen Röhren schmilzt, dann zur Kernbildung auf eine etwas unter dem Schmelzpunkt liegende Temperatur abkühlt und sie dann auf eine höhere Temperatur bringt, die wenig unter dem Schmelzpunkt liegt. Bei dieser Temperatur werden die Kristallkerne gezählt. Seine Hauptergebnisse sind: Je höher die Temperatur, bei der geschmolzen wird, und je länger die Dauer des Erhitzens auf diese Temperatur, um so niedriger wird die Kernzahl. Bei Temperaturen, die nicht zu weit unter dem Schmelzpunkte des Körpers liegen, wurde gefunden, dass die Kernzahl mit fallender Temperatur wächst.

Wir haben unsere Versuche auf ähnliche Weise ausgeführt. Dünne, U-förmige, an den Enden rechtwinklig gebogene Röhren von Jenaglas wurden durch Saugen mit geschmolzenem Piperonal beschickt. Sie wurden mit Kohlensäure gefüllt, weil es sich erwies, dass das Piperonal sich sonst beim wiederholten Schmelzen oben dunkler färbt, und es von Bedeutung ist, möglichst viele Versuche mit denselben Röhrchen ausführen zu können.

Um die Röhren mit Kohlensäure zu füllen wurden sie in einen Vakuumexsiccator eingestellt. Nach Evakuieren wurde Kohlensäure eingelassen. Nach Wiederholung dieser Behandlung wurden sie mit geschmolzenem Piperonal beschickt und dann im Vakuumexsiccator mit Kohlensäure nachgefüllt. Endlich wurden die Rohrenden in einer Kohlensäureatmosphäre mit Siegellack geschlossen. Der Piperonalstrang war im ganzen etwa 200 mm lang und sein Gewicht betrug 100—200 mg.

Die Röhre wurden in Wasserthermostaten erhitzt, deren

Gefässe Bechergläser waren, und die auf den gewünschten Temperaturen  $\pm 0,1^\circ$  reguliert wurden. Die Schmelztemperaturen waren  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $70^\circ$ . Nach dem Schmelzen wurden die Röhren in einen Thermostat von  $34^\circ$  gebracht, dann weiter in einen Thermostat mit der Kernbildungstemperatur, die in unseren Versuchen  $30^\circ$ ,  $27,5^\circ$  oder  $25^\circ$  war, und schliesslich wieder auf  $34^\circ$ , bei welcher Temperatur die Kerne gezählt wurden. Die Dauer des Aufenthaltes bei der Kernbildungstemperatur war gewöhnlich zwischen 5 und 60 Sekunden, in einigen Reihen länger. Es liegt nahe zu fragen, ob nicht bei dem Transport der Röhren durch die Luft sich Abkühlungen geltend machen, die es unmöglich machen mit so kurzen Aufenthalten bei der Kernbildungstemperatur zu arbeiten. Dass dies nicht der Fall ist, geht aus Versuchen hervor, in denen die Kernbildung teils nach einem Aufenthalt bei  $34^\circ$ , teils ohne diese Zwischenstufe gezählt wurde. Die Versuche wurden mit 4 Röhren ausgeführt, und dasselbe Rohr wurde immer abwechselnd nach oder ohne Aufenthalt bei  $34^\circ$  in den Kernbildungsthermostat gebracht. Die Dauer des eingeschalteten Aufenthaltes bei  $34^\circ$  war mindestens 30 Sekunden. Die Dauer jedes Transports durch die Luft schätzen wir zu  $\frac{1}{4}$  Sekunde.

Tabelle 1.

Piperonal. Versuche mit oder ohne Aufenthalt bei  $34^\circ$  zwischen Schmelzen und Kernbildung. Vergleich der Kernsummen.

Schmelzen bei	Kernbildung bei $25^\circ$	Zählungen in jeder Gruppe	Kernsumme	
			mit Aufenthalt bei $34^\circ$	ohne
$70^\circ$	15 Sekunden	4	66	67
$70^\circ$	10 —	15	208	209
$40^\circ$	15 —	10	549	551
$40^\circ$	10 —	24	1242	1224

Für die Ausführung der Versuche ist dieses Ergebnis sehr günstig, weil man danach mehrere Röhren gleichzeitig schmelzen, sie dann bei  $34^\circ$ , wo keine Kernbildung und bei kurzem Aufenthalt keine Änderung der Kernzahl eintritt, aufbewahren kann, um sie darauf einzeln in rascher Folge weiter zu behandeln.

Tabelle 2.

## Piperonal. Kernsumme in 10 Röhren.

60 Sek. bei  $60^\circ$ ; 30 Sek. bei  $34^\circ$ ; x Sek. bei  $y^\circ$ . Zählung bei  $34^\circ$ .

Nummer der Kurven	Kernbildungs- temperatur ( $y$ )	Kernbildungszeit (x)					
		5	10	20	40	80 Sek.	
I.	$25^\circ$	→ 74	88	91	98		
		69	83	96	99	←	
		Mittel: 71,5	85,5	93,5	98,5		
III.	$27,5^\circ$	→ 47	64	67	68		
		39	52	66	66	←	
		Mittel: 42,3	57,3	64	67		
V.	$30^\circ$	→ 10	21	29	29	36	
		13	20	26	33	37 ←	
		Mittel: 11,5	20,5	27,5	31	36,5	
						60 Sek. bei $70^\circ$ ; 30 Sek. bei $34^\circ$ ; x Sek. bei $y^\circ$ . Zählung bei $34^\circ$ .	
II.	$25^\circ$	5 10 20 40 80 160 Sek.					
		→ 58	68	79	82		
		56	66	72	84	←	
		Mittel: 57,3	67	75,5	83		
IV.	$27,5^\circ$	→	51	51	67		
			44	52	62	←	
		→	47	55	64		
		30	47	55		←	
		→ 32	46	50	57		
		Mittel: 31	47	52,6	62,5		
VI.	$30^\circ$	→ 11	14	14	15	19	24
		10	9	14	18	21	24 ←
		Mittel: 10,5	11,5	14	16,5	20	24

Wir haben gefunden, dass frisch beschickte Röhren andere Kernzahlen geben, als wenn der Rohrinhalt mehrmals geschmolzen und wieder auskristallisiert worden ist. Die Werte ändern sich dann nach und nach zu einem den Versuchsbedingungen entsprechenden Normalwert. Die Röhren müssen also »gealtert« werden, bevor man sie zu den Versuchsreihen benutzt. Auch haben wir gefunden, dass die Röhren, die sehr lange auf hohe Temperaturen erhitzt worden sind, wiederholt unter den benutzten oder naheliegenden Versuchsumständen erhitzt und kristallisiert werden müssen um wieder normale Werte zu geben; aber dann stellen sie sich wieder sehr gut auf die Normalwerte ein.

In Tab. 2 sind die Messungen mit Kernbildung bei  $30^\circ$ ,  $27,5^\circ$  und  $25^\circ$  gesammelt dargestellt. Die Zahlen in der ersten Kolonne links entsprechen den Zahlen, womit die Kurven in Fig. 1 (S. 10) bezeichnet sind, geben aber nicht die Reihenfolge an, in der die Messungen ausgeführt wurden. Die Reihenfolge war II, IV, VI, V, III, I. Die Folge der Behandlungen in jeder Gruppe wird von den Pfeilen angegeben. In Gruppe I wurden somit erst alle zehn Röhren nach Kernbildung in 5 Sekunden gezählt (Kernsumme 74), dann nach 10, 20, 40, 40, 20 Sek. u. s. w. gezählt. Wir haben dadurch gesucht einen eventuellen Einfluss der nächstvorausgehenden Behandlung auszugleichen.

In Fig. 1 sind die Messungen in Kurven veranschaulicht. Rechts sind die Schmelztemperaturen und Kernbildungstemperaturen angegeben, also bei Kurve I: geschmolzen bei  $60^\circ$  (in sämtlichen Versuchen 60 Sekunden), Kernbildung bei  $25^\circ$  in den auf der Abscisse angegebenen Zeiten. Man sieht erstens, dass bei steigenden Schmelztemperaturen kleinere Kernzahlen erhalten werden, indem jede der Kurven für  $70^\circ$  unter der entsprechenden Kurve für  $60^\circ$  liegt.

Dieses stimmt mit den Beobachtungen OTHMERS überein. Ausserdem aber zeigen die Kurven den Einfluss der Dauer des Aufenthaltes bei der Kernbildungs-

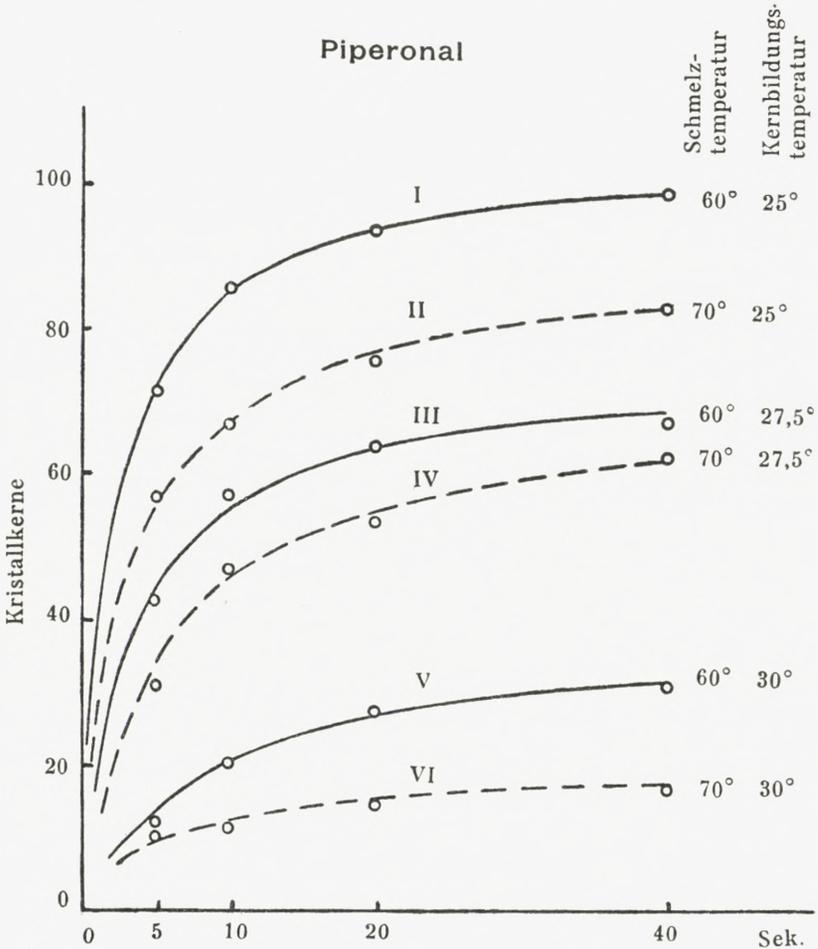


Fig. 1.

temperatur sehr klar. Man sieht, dass in Vergleich mit der Zahl der bei 20 Sekunden gebildeten Kerne der Zuwachs bei Verdoppelung des Aufenthaltes bei der Kernbildungstemperatur verhältnismässig gering ist. Man darf sich jedoch nicht von dem Verlauf der Kurven zu unrichtigen Schlüssen verleiten lassen. Kurve III konnte, für sich allein

betrachtet, zu der Anschauung Anlass geben, dass bei 40 Sekunden Aufenthalt bei  $27,5^\circ$  fast alle Kernbildungsmöglichkeiten der auf  $60^\circ$  erhitzten Schmelzen zur Entwicklung gelangt sind, da die Kernzahl bei 40 Sekunden mit dem Werte 67 nur 3 Einheiten höher liegt als die Kernzahl bei 20 Sekunden, die gleich 64 ist. Diese Auffassung würde aber falsch sein. Denn Kurve I und Kurve III entspricht genau derselbe Anfangszustand: Erhitzen auf  $60^\circ$  in 60 Sekunden. Bei der der Kurve I entsprechenden niedrigeren Kernbildungstemperatur kommt aber ein weit grösserer Teil der Kernbildungsmöglichkeiten zur Entwicklung, nämlich 93,5 in 20 Sekunden und 98,5 in 40 Sekunden.

OTHMER hat schon die Frage behandelt, ob der Vorgang beim Erhitzen des Piperonals reversibel ist (l. c. 232). Er erhitzte 1 Minute auf  $50^\circ$  und fand für die mittlere Kernzahl 10,6. Wurde eine Minute auf  $40^\circ$  und dann eine Minute auf  $50^\circ$  erhitzt, so wurde die Kernzahl zu 10,1 gefunden. Wurde das letzte Verfahren umgekehrt, indem erst eine Minute auf  $50^\circ$  und dann eine Minute auf  $40^\circ$  erhitzt wurde, so erhielt er die Kernzahl 10,8, also wieder den für  $50^\circ$  charakteristischen Wert (10,6).

Wir haben diese Frage auch untersucht und zwar bei  $40^\circ$  und  $70^\circ$  und mit einem sehr langen Aufenthalt bei  $40^\circ$ . Die Versuche sind in Tabelle 3 gesammelt. Es wurden 4

Tabelle 3.

Piperonal. Kernbildung in 10 Sekunden bei  $25^\circ$  nach

	Aufenthalt in Min.		Kernsumme	
	bei $70^\circ$	und bei $40^\circ$	II + IV	I + V
a . . . . .	0	1	130	112
b . . . . .	1	0	34	26
c . . . . .	1	2	35	26
d . . . . .	1	100	20	16
e . . . . .	1	915	9	[7]
f . . . . .	0	915	[82]	66

Röhren (II, IV, I und V) benutzt. Die Kernbildung wurde in 10 Sekunden bei  $25^\circ$  bewirkt, und die Kerne wurden bei  $34^\circ$  gezählt. Es sind die Summen der Kerne in je zwei Röhren, die angegeben sind. In Versuch b war die Dauer des Erhitzens auf  $25^\circ$  jedoch 15 Sekunden. Da die Möglichkeit nicht vorlag, den Versuch mit den benutzten Röhren mit 10 Sekunden zu wiederholen, ist der für 15 Sekunden gefundene Wert auf 10 Sekunden umgerechnet durch Abzug von  $10\%$ , übereinstimmend mit Kurve II in Figur 1. Die in Versuch e und f in Parenthese angeführten Kernzahlen sind aus dem ziemlich konstanten Verhältnis zwischen den Kernzahlen für II + IV und I + V berechnet. Die Tabelle zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Kernzahl (a und b) und den relativ geringeren Einfluss der Dauer des Erhitzens (a und f). Sie zeigt weiter, dass die Vorgänge nicht reversibel sind. Eine auf  $40^\circ$  eine Minute erhitzte Schmelze hat die Kernzahlen 130 und 112, eine Minute bei  $70^\circ$  gibt nur 34 und 26, und wird ausser einer Minute auf  $70^\circ$  noch 100 oder 915 Minuten auf  $40^\circ$  erhitzt, so sinkt die Kernzahl noch weiter, und zwar macht sich die Wirkung der einen Minute bei  $70^\circ$  noch nach 915 Minuten, also nach mehr als 15 Stunden, bei  $40^\circ$  gelten, wie ein Vergleich zwischen e und f zeigt.

Der Einfluss der Dauer des Erhitzens geht ausserdem aus folgenden mit Rohr I erhaltenen Kernzahlen hervor.

Tabelle 4.

Piperonal. Schmelztemp.  $70^\circ$ , Kernbildung 10 Sek. bei  $25^\circ$ , Zählung bei  $34^\circ$ .

Schmelzzeit	60 Sek.	Kernzahl	7,	7,	8,	8
—	$100 \times 60$ —	—	5			
—	60 —	—	7,	8,	8	
—	$1270 \times 60$ —	—	1			

Auf Grund der Messungen bei 60 Sek.,  $100 \times 60$  Sek. und dann wiederum 60 Sek. konnte man geneigt sein zu glauben, dass ein Gleichgewicht fast erreicht sei, da ein so geringer Unterschied zwischen 60 Sekunden und der hundertfachen Erhitzungsdauer besteht. Der Versuch bei  $1270 \times 60$  Sekunden, der nur 1 Kern gab, zeigt jedoch, dass dies nicht der Fall gewesen ist.

Wir wollen noch untersuchen, was geschieht, wenn die Piperonalschmelze längere Zeit bei  $34^\circ$ , also in flüssigem, untergeköhltem Zustande, gehalten wird.

Die Röhren II und IV wurden 5 Minuten auf  $40^\circ$  erhitzt, dann zur Kernbildung 15 Sekunden auf  $25^\circ$ . Kernsumme 128 und 134 in zwei Versuchen. Dann wurde 1 Minute auf  $40^\circ$  und 15 Sekunde auf  $25^\circ$  erhitzt. Kernsumme in drei Versuchen 128, 138, 135. Die Kerne wurden bei  $34^\circ$  gezählt.

Dann wurden die Röhren wieder 5 Minuten auf  $40^\circ$  erhitzt und ohne vorausgehendes Köhlen auf  $25^\circ$  direkt in den Thermostat bei  $34^\circ$  gebracht und da beobachtet, im ganzen in 140 Minuten. Unter diesen Umständen wurden im Rohr IV gar keine Kerne gebildet, im Rohr II einige wenige, und zwar

	in 20	40	80	140 Minuten
Rohr II	2	3	3	3 Kerne.

Die Röhren waren nun noch in dem dem Erhitzen auf  $40^\circ$  entsprechenden Zustand, denn als sie nun 15 Sekunden lang auf  $25^\circ$  geköhlt wurden, gaben sie wie sonst Kerne, die bei  $34^\circ$  wie üblich gezählt wurden. Die Kernsumme wurde zu 128 gefunden. Die Kernzahl war somit nicht merkbar geändert worden und jedenfalls, trotz des 140

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Aufenthalt bei			Rohr						
	70°	40°	34°	5	6	7	10	11	12	13
1—7		60 Sek.	30—300 Sek.							Ohne
8		—	—	53	33	64	38	48	71	55
9		—	—	56	37	61	34	49	69	50
10		—	18 St.	33	20	42	19	32	43	33
11		—	30—300 Sek.	35	24	46	24	38	53	43
12—17		—	—							Ohne
18		—	—	49	35	68	32	45	62	53
19		—	—	52	32	58	33	46	66	52
20		—	17 St.	25	18	43	15	26	44	34
21		—	30—300 Sek.	29	25	52	18	38	46	35
22—27		—	—							Ohne
28		—	—	51	28	52	30	45	66	52
29		—	—	45	30	50	32	46	62	56
30		17 St.	—	22	15	23	12	29	39	29
31		60 Sek.	—	24	16	36	18	33	43	40
32—37		—	—							Ohne
38		—	—	42	31	55	26	47	58	55
39		—	—	49	29	59	31	44	61	54
40	60 Sek.		—	5	3	5	1	1	7	1
41	—		—	2	2	4	0	1	9	0
42	—		—	4	2	6	0	1	11	2
43	—		—	2	2	6	2	2	9	1
44	—	16 St.	—	0	1	2	2	0	4	0
45	—		—	0	1	2	1	0	4	1
46	—		—	0	1	2	2	1	3	2
47	—		—	2	1	2	2	0	3	1
48	—		—	0	1	3	1	1	5	1
49		60 Sek.	—	19	12	20	3	20	27	14
50		—	—							Ohne
51		—	—	26	18	29	7	30	36	34
52		—	—	31	22	34	11	45	39	37
53—56		—	—							Ohne
57		—	—	41	24	45	18	47	59	49
58—59		—	—							Ohne
60		—	—	46	26	50	20	47	59	46
61		—	—	51	28	52	22	47	55	53
62—65		—	—							Ohne
66		—	—	54	31	57	20	53	64	51

Piperonal.

Nr.				Summe der 11 Röhren	Rohr Nr.								Summe der 7 Röhren	Summe der 18 Röhren
15	16	17	18		1	2	3	4	8	9	14			
Zählung					Ohne Zählung									
46	64	59	52	583	58	52	60	75	69	38	50	402	985	
45	75	65	48	589	68	54	71	71	77	38	52	431	1020	
28	50	45	33	378	K	K	47	K	K	K	K	(47)	(425)	
34	56	48	35	436	52	44	50	52	53	24	33	308	744	
Zählung					Ohne Zählung									
38	74	61	46	563	59	55	68	61	70	38	48	399	962	
47	67	65	43	561	67	60	58	65	74	40	54	418	979	
25	46	43	22	341	39	42	K	K	K	K	K	(81)	(422)	
29	50	57	37	416	57	57	48	46	45	21	29	303	719	
Zählung					Ohne Zählung									
50	66	58	51	549	66	57	62	61	66	30	45	387	936	
46	67	66	46	546	70	61	63	63	64	40	40	401	947	
22	34	28	28	281	42	32	31	40	31	16	28	220	501	
31	45	35	33	354	51	42	39	48	49	28	28	285	639	
Zählung					Ohne Zählung									
45	64	54	45	522	70	70	59	59	67	27	44	396	918	
41	61	50	42	521	71	58	64	67	71	33	43	407	928	
2	4	3	2	34	5	5	6	5	4	2	1	28	62	
2	2	5	2	29	4	5	6	5	4	1	2	27	56	
3	1	5	3	38	6	6	6	5	4	1	4	32	70	
2	2	5	3	36	7	4	7	5	2	2	4	31	67	
1	1	0	0	11	1	0	0	0	1	1	0	3	14	
1	2	2	0	14	1	0	1	2	0	1	0	5	19	
2	2	2	1	18	3	0	1	4	0	1	0	9	27	
1	2	2	1	17	3	1	2	3	1	1	0	11	28	
2	2	2	1	19	3	1	1	3	1	1	0	10	29	
13	18	16	16	178	17	21	24	27	34	6	16	145	323	
Zählung					Ohne Zählung									
20	34	36	24	294	28	40	32	31	36	13	25	205	499	
30	38	35	32	354	47	48	33	44	46	24	39	281	635	
Zählung					Ohne Zählung									
32	58	40	37	450	51	49	44	56	53	27	38	318	768	
Zählung					Ohne Zählung									
35	63	34	41	467	56	48	48	58	66	30	48	354	821	
35	64	44	49	500	62	52	44	59	60	35	41	353	853	
Zählung					Ohne Zählung									
36	59	47	39	511	67	59	46	53	69	44	50	388	899	

Minuten langen Aufenthaltes der Schmelze bei  $34^\circ$ , also unter der Schmelztemperatur, nicht höher geworden.

Endlich haben wir die Wirkung einer sehr langen Unterkühlung der Schmelze bei  $34^\circ$  untersucht. Die Dauer des Aufenthaltes bei  $34^\circ$  war etwa 17,5 Stunden, und man konnte nicht verhindern, dass bei so langem Verweilen bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur in einigen Fällen spontane Kernbildung eintrat. Im ganzen wurde mit 18 neu beschickten Röhren gearbeitet, und mit 11 von diesen Röhren gelang es die ganze Versuchsreihe rein, ohne spontane Kernbildung bei  $34^\circ$ , durchzuführen, während die übrigen 7 Röhren im Laufe eines oder mehrerer Versuche schon während des langen Aufenthaltes bei  $34^\circ$  spontane Kernbildung und darauffolgendes Erstarren der Schmelze aufwiesen (in Tabelle 5 mit K bezeichnet). Die 11 Röhren dagegen gaben erst Kernbildung nachdem sie noch weiter auf  $25^\circ$  gekühlt waren. Das ganze Material in dieser Versuchsreihe ist in Tab. 5, mitgeteilt und kann als gutes Beispiel eines Kernzählungmaterials dienen. Die für den Vergleich der Kernsummen in Betracht kommenden 11 Röhren haben die Nummern 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18. Die in der Versuchsbeschreibung in Klammern gesetzten Nummern sollen die Orientierung in der Tabelle 5 erleichtern.

Der Versuchsgang war der folgende: Die Röhren wurden erst wiederholt 60 Sekunden lang auf  $40^\circ$  erhitzt, dann 30 Sekunden bei  $34^\circ$  und 10 Sekunden bei  $25^\circ$  gehalten, und endlich bei  $34^\circ$  gezählt. Nach 7 Behandlungen (1—7) war die Kernzahl genügend konstant; in 2 Versuchen (8—9) wurde die Kernsumme 583 und 589 für die 11 Röhren gefunden.

Sie wurden dann (10) wiederum 60 Sekunden bei  $40^\circ$  geschmolzen, darauf 18 Stunden bei  $34^\circ$  gehalten, dann

10 Sekunden auf  $25^{\circ}$  gekühlt und schliesslich bei  $34^{\circ}$  gezählt. Kernsumme 378.

Die Röhren wurden darauf wiederum durch wiederholtes Schmelzen bei  $40^{\circ}$  60 Sekunden lang und Erstarren (11—19) auf den Anfangszustand gebracht. Die Kernzahl stieg dabei von 436 bis 563 und 561 bei der achten und neunten Behandlung.

Dann wurde der Versuch mit  $40^{\circ}$  60 Sekunden lang,  $34^{\circ}$  17 Stunden lang und  $25^{\circ}$  10 Sekunden lang, wiederholt (20). Kernsumme 341.

Die Röhren wurden nun durch Behandlung bei  $40^{\circ}$  während 60 Sekunden und Erstarren wieder auf den Anfangszustand gebracht (21—29). Die Kernsumme stieg dabei von 416 auf 549 und 546 bei der siebenten und achten Behandlung.

Endlich wurden die Röhren 17 Stunden auf  $40^{\circ}$  erwärmt, dann 30 Sekunden auf  $34^{\circ}$  und 10 Sekunden auf  $25^{\circ}$  (30). Kernsumme 281.

Man sieht, dass die Kernsumme beim Aufbewahren der unterkühlten Schmelze bei  $34^{\circ}$  ganz erheblich abnimmt, da 60 Sekunden bei  $40^{\circ}$  die Kernsummen 583, 589 und 549, 546 gaben, während diese Behandlung in Verbindung mit 17—18 Stunden bei  $34^{\circ}$  die Kernsummen 378 und 341 gab. 17 Stunden bei  $40^{\circ}$  gaben endlich die noch kleinere Kernsumme 281, die sich jedoch nicht sehr viel von den bei  $34^{\circ}$  erhaltenen Kernsummen unterscheidet.

Im Vergleich hiermit ist die Wirkung eines kurzen Ehrhitzens auf  $70^{\circ}$  augenfällig. Die Röhren wurden durch 9 Schmelzungen und Kristallisationen (31—39) von 354 auf 522 und 521 Kerne gebracht, dann 60 Sekunden auf  $70^{\circ}$  erhitzt und wie üblich nach einer Kernbildungszeit von 10 Sekunden bei  $25^{\circ}$  die Kernsumme bei  $34^{\circ}$  bestimmt.

Vier Versuchsreihen (40—43) gaben für die 11 in Betracht kommenden Röhren die Kernsummen 34, 29, 38, 36, also sehr gut übereinstimmende Werte, die jedoch, wie man sieht, weit niedriger sind, als die nach ca. 17-stündigem Erhitzen auf  $34^\circ$  oder auf  $40^\circ$  beobachteten Werte. Der Einfluss der höheren Temperatur kommt hier sehr klar zum Vorschein.

Die Röhren wurden nun wieder (44) 60 Sekunden lang auf  $70^\circ$  erhitzt, dann 16 Stunden bei  $40^\circ$  aufbewahrt und schliesslich nach 10 Sekunden bei  $25^\circ$ , die Kerne bei  $34^\circ$  gezählt. Es wurde die Kernsumme 11 gefunden. Die unmittelbar vorausgehenden Versuche (40—43) machen es wahrscheinlich, dass das Erhitzen während 60 Sekunden auf  $70^\circ$  für sich eine Kernsumme von etwa 34 geben würde. Wir sehen also, dass der Aufenthalt bei  $40^\circ$  einen weiteren Abbau von dem der Kernsumme 34 zu dem der niedrigen Kernsumme 11 entsprechenden Zustande der Schmelze bewirkt hat.

Die angeführten Kernsummen gelten für die 11 Röhren. Auch wenn wir sämtliche 18 Röhren betrachten, was ja in diesem Falle möglich ist, kommt die Wirkung zum Vorschein. Für die 18 Röhre geben die Versuche (40—43) die Kernsummen 62, 56, 70, 67 (Mittel 63), für Versuch (44) den Wert 14. Proportionalität kann man natürlich nicht erwarten bei den niedrigen Kernzahlen in Versuch (44), die weniger als einem Kern in jedem Rohr entsprechen.

Nachdem die Röhren in Versuch (44) auf eine so niedrige Kernzahl gebracht waren, gaben sie, nach dem Schmelzen während 60 Sekunden bei  $70^\circ$ , Kernbildung während 10 Sekunden bei  $25^\circ$  und Kernzählung bei  $34^\circ$ , in 4 Reihen (45—48) ganz niedrige Werte, nämlich die Kernsummen 14, 18, 17, 19, statt wie in den Reihen (40—43) durch-

schnittlich 34. Es sind hier wieder die 11 Röhren, die wir betrachten. Es wurde versucht die Röhren durch Schmelzen bei 40° während 60 Sekunden und Kristallisation wieder auf den ursprünglichen Zustand zu bringen. Die erste Behandlung (49) gab die Kernsumme 178, und durch Wiederholungen (50—66) wurde die Kernsumme zuletzt auf 511 gebracht; achtzehnmal geschmolzen und kristallisiert hatten die Röhre also noch nicht den in Versuch (8—9) gefundenen Wert 583—589 erreicht. Aber schon in den vorausgehenden Versuchen ist ganz allgemein ein Abnehmen der Kernsumme zu beobachten.

In Tabelle 6 haben wir die Kernzählungen mit sämt-

Tabelle 6.  
Piperonal.

Rohr Nr.	Inhalt mg	Kernzahl in Versuch Nr.					Kern- summe
		9	19	29	39	66	
10	109	34	33	32	31	20	150
15	113	45	47	46	41	36	215
11	128	49	46	46	44	53	238
18	129	48	43	46	42	39	218
6	133	37	32	30	29	31	159
2	148	54	60	61	58	59	292
9	148	38	40	40	33	44	195
16	148	75	67	67	61	59	329
14	152	52	54	40	43	50	239
1	156	68	67	70	71	67	343
12	161	69	66	62	61	64	322
17	165	65	65	66	50	47	293
13	173	50	52	56	54	51	263
3	183	71	58	63	64	46	302
7	194	61	58	50	59	57	285
4	221	71	65	63	67	53	319
5	224	56	52	45	49	54	256
8	230	77	74	64	71	69	355
Kernsumme							
in 18 Röhren:		1020	979	947	918	899	
in 11 Röhren:		589	561	546	521	511	

lichen 18 Röhren gesammelt, die in fünf verschiedenen Serien (Nr. 9, 19, 29, 39, 66) als Schlusswerte nach wiederholtem Erhitzen auf  $40^{\circ}$  während 60 Sekunden und nachfolgendem Kristallisation gefunden wurden. Die Röhren sind in dieser Tabelle nach steigendem Inhalt geordnet, und die Mengen an Piperonal sind in der zweiten Kolonne in Milligramm angegeben. Man sieht, dass die Kernzahlen der einzelnen Röhren sich unregelmässig auf und ab bewegen. Im ganzen aber nehmen sie ab, was man aus den unten angegebenen Kernsummen der einzelnen Messreihen sieht. Der Endwert 899 liegt etwa  $12\%$  unter dem Anfangswert 1020, hat sich aber auf diesen Wert durch 18 Schmelzungen und Kristallisationen (Tab. 5, Nr. 49—66) von dem Werte 323 in Nr. 49 heraufgearbeitet.

Die Kolonne rechts gibt die Kernsummen der einzelnen Röhren in den 5 Reihen an. Man sieht unmittelbar, dass keine Proportionalität zwischen Masse und Kernzahl besteht, und bei Betrachtung der Kernsummen der einzelnen Röhre findet man sogar keine Übereinstimmung zwischen der Reihenfolge nach Stoffmenge und der Reihenfolge nach Kernsumme. Einen Einfluss muss ja aber die Masse haben, und dieser kommt auch zum Vorschein, wenn man z. B. die Gesamtmassen und Gesamtkernsummen der ersten 6, der mittleren 6 und der letzten 6 Röhren vergleicht. Man findet dann die Werte:

mg Stoff:	760	930	1225
Kernsumme:	1272	1721	1778

Wie oben bemerkt, wurden die Röhren bei wiederholtem Schmelzen und Erstarren »gealtert«, denn ihre Kernzahlen nähern sich bei dieser Behandlung einem bestimmten, für die Versuchsbedingungen charakteristischen

Normalwert. Um auf das Wesen des »Alterns« vielleicht etwas Licht zu werfen, haben wir die folgende Versuchsreihe angestellt.

Es wurden 10 Kapillarröhren der von uns benutzten Form durch Saugen mit geschmolzenem Piperonal beschickt, und zwar so, dass nur die untere Biegung und der eine Schenkel des U-rohres den Strang von Piperonal enthielt, während der andere leer, das heisst mit Luft gefüllt, war. Der leere Schenkel wurde zugeschmolzen. Der Piperonalstrang konnte dann zu Schmelz- und Erstarrungsversuchen benutzt werden, ohne dass er sich dabei in den anderen Schenkel hinein verschob. Die Röhren wurden nun, wie in mehreren der oben beschriebenen Versuche, 60 Sekunden lang bei  $40^{\circ}$  geschmolzen, dann 30 Sekunden bei  $34^{\circ}$  aufbewahrt, 10 Sekunden bei  $25^{\circ}$  gekühlt, um Kernbildung hervorzurufen, und die Kerne bei  $34^{\circ}$  gezählt, indem festgestellt wurde, wie viele Kerne im Schenkel und wie viele in der Biegung des Rohres auftraten. Sie sind in der Tabelle 7 unter K und B angeführt. Nach drei solchen Behandlungen (a, b, c) wurden sie wiederum 60 Sekunden bei  $40^{\circ}$  geschmolzen (d). Während des darauffolgenden Aufenthaltes bei  $34^{\circ}$  wurde aber nun das Ende des zugeschmolzenen Schenkels mit einem Diamanten geritzt und dann abgebrochen. Die Schmelze bewegte sich dann in den bisher nur mit Luft gefüllten Schenkel hinein, und durch Neigen des Rohres im Bade bei  $34^{\circ}$  konnte sie leicht gleichmässig auf die beiden Schenkel verteilt werden. Dann wurde wie vorher 10 Sekunden lang bei  $25^{\circ}$  die Kernbildung bewirkt und dann bei  $34^{\circ}$  gezählt, und zwar so, dass jetzt erster Schenkel, Biegung und zweiter Schenkel (in der Tabelle mit L bezeichnet) jeder für sich gezählt wurden. Die Röhren wurden noch zweimal (e, f) gezählt

und die Kernzahlen bestimmt. In der Tabelle bedeutet S die Summe  $K + B$ , resp.  $K + L + B$ .

Tabelle 7.  
Piperonal.

Versuch...	a			b			c			d				e				f			
	K	B	S	K	B	S	K	B	S	K	L	B	S	K	L	B	S	K	L	B	S
I .....	9	2	11	9	2	11	10	3	13	5	7	1	13	8	6	2	16	10	8	1	19
II .....	11	2	13	14	5	19	15	5	20	7	10	5	22	11	11	4	26	11	9	5	25
III .....	15	1	16	17	2	19	21	2	23	10	11	3	24	11	9	4	24	11	11	5	27
IV .....	7	1	8	7	2	9	7	4	11	6	7	4	17	9	8	4	21	9	7	5	21
V .....	19	7	26	26	7	33	27	6	33	14	14	8	36	13	15	7	35	17	16	9	42
VI .....	11	0	11	12	4	16	12	2	14	6	8	4	18	6	8	4	18	6	8	4	18
VII .....	28	2	30	24	3	27	26	4	30	10	18	6	34	8	21	5	34	12	20	7	39
VIII .....	13	5	18	12	8	20	12	8	20	7	11	5	23	8	14	5	27	8	13	3	24
IX .....	22	3	25	27	6	33	23	9	32	16	16	5	37	17	13	8	38	19	15	8	42
X .....	10	0	10	13	0	13	12	0	12	11	6	0	17	12	5	0	17	10	5	0	15

Wir werden erst die mit d bezeichneten Versuche betrachten. Wir gehen hier von einem in dem einen Schenkel und in der Biegung sich befindlichen Strang von Piperonal aus. Nach dem Schmelzen fließt ein Teil der Schmelze in den leeren Schenkel hinein, und die nachfolgende Kernbildung findet also teils im Schenkel statt, wo der Körper kristallinisch vor dem Schmelzen sich befand, teils im Schenkel, wo noch keine Kristalle von Piperonal gewesen sind. Die korrespondierenden Kernzahlen in den beiden Schenkeln sind:

K:	5	7	10	6	14	6	10	7	16	11
L:	7	10	11	7	14	8	18	11	16	6

Diese Zahlen scheinen auszusagen, dass das Altern der Röhren nicht auf einer Wirkung zwischen Piperonal und Gefäßwand beruht.

Betrachten wir die Kernsummen der Messungen mit allen 10 Röhren, so finden wir, dass die Kernzahl mit jeder Schmelzung zunimmt, beim Übergang von 1 zu 2 Schenkeln findet man jedoch einen relativ grossen Zuwachs der Kernsumme. Die Zahlen sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

	K	B	Summe		K	B	L	Summe
a....	145	23	168	d....	92	41	108	241
b...	161	39	200	e....	103	43	110	256
c....	165	45	210	f....	113	47	112	272

Wir haben auch untersucht, ob ein vorausgehendes Erhitzen der Rohrwand auf die Kernzahl einen Einfluss hat. Der eine Schenkel eines U-förmigen Kapillarrohres wurde in einer Gasflamme bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Nach Erkalten wurde das Rohr mit geschmolzenem Piperonal beschickt, indem das Piperonal durch den Schenkel eingesaugt wurde, der erhitzt worden war. Nach Kristallisation wurde bei 40° 1 Minute geschmolzen, dann 10 Sekunden bei 25° gekühlt, und schliesslich wurden die Kerne bei 34° gezählt. Zwei nach einander ausgeführte Behandlungen gaben folgende Kernzahlen:

Erhitzter Schenkel	Nicht erhitzter Schenkel
18	23
20	24

Der Unterschied ist so klein, dass man die Hitzebehandlung als unwesentlich für die Kernzahl betrachten kann.

Schliesslich haben wir den Einfluss der Schwere auf das Auftreten der Kerne untersucht. Verschiedene Erfahrungen schienen anzudeuten, dass die Kerne häufiger im unteren Teile der Röhre auftreten als in den oberen.

Die Versuchsergebnisse gaben jedoch keine deutliche Auskunft über einen Einfluss der Schwere, auch wenn die Röhren 20 Stunden bei  $94^\circ$  gehalten wurden.

Wir versuchten dann die Wirkung der Schwere durch Zentrifugieren zu steigern, und es gelang uns dadurch eine deutliche Wirkung zum Vorschein zu bringen.

Für die Versuche wurden 8 Kapillarröhren benutzt, die etwa 10 cm lang waren. Sie waren mit Piperonal beschickt, und die Länge des Piperonalstranges war etwa 8 cm. Beide Enden der Röhren waren zugeschmolzen.

Die Röhren wurden 5 Minuten lang auf  $96^\circ$  erhitzt. Dann wurden sie rasch in den Glasbecher der Zentrifuge gebracht, wobei sie durch eine einfache, aus Kupferdraht hergestellte Einrichtung senkrecht gehalten wurden. Die Schutzkappe und der Glasbecher waren beide auf  $96^\circ$  erhitzt, und der Becher wurde vor dem Einstecken der Kapillarröhre mit warmem Wasser gefüllt. Dann wurde 5 Minuten lang zentrifugiert mit einer Tourenzahl von etwa 3000 pro Minute. Die Kernbildung wurde bei  $21^\circ$  beobachtet und zwar gezählt für obere und untere Hälfte.

In dem ersten der unten angeführten 4 Versuche mit je 8 Röhren wurden die Röhren ohne vorausgehendes Erhitzen auf  $96^\circ$  direkt in das heisse Wasser des Zentrifugenbeckers gesteckt und dort geschmolzen. Da wir im Laufe dieses Versuches einen Temperaturunterschied im Wasser beobachteten, wurde in den folgenden Versuchen auf  $96^\circ$  5 Minuten lang erhitzt, da wir nach unseren schon beschriebenen Erfahrungen voraussetzen können, dass ein Temperaturunterschied von  $2^\circ$ — $3^\circ$  bei niedrigeren Temperaturen während 5 Minuten dann ohne merkbaren Einfluss auf die Kernzahl ist.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 9 zusammenge-

stellt. Nach Versuch 2 wurden die Röhren umgekehrt in den Glasbecher der Zentrifuge eingesteckt.

Tabelle 9.

Kernzahlen in zentrifugierten Piperonalschmelzen.

Versuch Nr. ....	1	2	3	4
Minuten Aufenthalt bei 96°	0	5	5	5
Temp. des Wassers vor d. Zentrifugieren .....	83°	83°	81°	83°
Nach d. Zentrifugieren				
oben .....	47,6°	47,5°	43,5°	43,5°
unten .....	44,6°	44,5°	42,0°	42,0°
Kernsumme der 8 Röhren				
obere Hälfte .....	15	10	12	9
untere Hälfte .....	30	20	12	16

Die Versuche zeigen deutlich, dass die Kernbildungsfähigkeit beim Zentrifugieren in die Richtung der Schwere verschoben wird. Bemerkt sei noch, dass in allen vier Versuchen in allen acht Röhren Kerne ganz unten am Boden auftraten.

In Versuch 2 waren  $\frac{2}{3}$  der Kerne nach der unteren Hälften der Röhre geschleudert. Nach dem Umkehren der Röhre verteilen sich die Kerne in Versuch 3 gleichmässig auf die beiden Hälften, und in Versuch 4 ist wieder die Mehrzahl der Kerne nach unten geschleudert.

### III. Allozimtsäure.

Die Kristallisationsversuche mit den Allozimtsäuremodifikationen wurden nicht in so grossem Umfange wie die Versuche mit Piperonal ausgeführt, denn der Zweck war bei der Allozimtsäure nur der Nachweis, dass die Allozimtsäuremodifikationen sich bei spontaner Kristallisation auf dieselbe Weise wie das Piperonal verhalten.

Für die Versuche wurde ein vor mehreren Jahren dargestelltes Präparat von Allozimtsäure (68°-Modifikation) verwendet. Die Säure wurde durch Überführung in das saure Anilinsalz und Kristallisation der daraus gewonnenen freien Säure aus Benzin (Hexan) frisch gereinigt. Es wurde so vorerst die 68°-Säure erhalten. Durch Schmelzen der Säure im Dampftrockenschranke und Kühlen mit Eis wurde daraus 42°-Säure erhalten, und durch Kristallisation einer im Dampftrockenschranke geschmolzenen 68°-Säure aus Hexan erhielten wir glatt die 58°-Säure, so dass wir also die alten Angaben BILMANN's bestätigen konnten. Die Behandlungen wurden unter dem von BILMANN vorgeschriebenen Schutz gegen Infectionen ausgeführt.

Wir haben die Kernbildung bei den drei Modifikationen, aber besonders bei der 68°-Säure untersucht, weil die Neigung dieser Säure nach Schmelzen wieder als 68°-Säure zu kristallisieren besonders zu der Behauptung einer Isomerie, im Gegensatz zu der von BILMANN befürworteten Trimorphie, Anlass gegeben hat.

Ausserdem haben wir die Kristallisationsgeschwindigkeiten der drei Säuregattungen gemessen und zugleich die Geschwindigkeiten, mit denen sich eine niedriger schmelzende kristallinische Modifikation in eine der höher schmelzenden Modifikationen verwandelt, wenn sie auf einer Stelle mit der höher schmelzenden Modifikation geimpft wird.

### 1. Kristallkernbildung bei Allozimtsäure.

Die Versuche wurden auf ähnliche Weise wie bei der Untersuchung des Piperonals ausgeführt. Für die Beschickung der Röhren wurde die Säure im Dampftrockenschranke geschmolzen. Der Inhalt mehrerer Röhren hatte

selbst nach 14-tägigem Aufenthalt bei Zimmertemperatur nicht angefangen Kristallkerne zu bilden.

Die Kernbildungsversuche mit der Allozimtsäure wurden nicht mit U-förmigen Röhren ausgeführt, da diese geneigt waren beim wiederholten Schmelzen und Erstarren der Allozimtsäure zu springen. Wir haben später gefunden, dass dieses davon herrührte, dass die U-Röhren längere Zeit vor der Benutzung dargestellt worden waren und sich während der Aufbewahrung geändert hatten; denn Röhren aus derselben Darstellung hatten bei den Versuchen mit Piperonal sich gut bewährt und frisch gebogene U-Röhren waren, wie wir später fanden, auch bei Beschickung mit Allozimtsäure gut verwendbar. Für die Versuche, die wir jetzt beschreiben werden, wurden aber gerade Röhren benutzt. Die verschiedenen Röhren sind in den Tabellen mit den Buchstaben A, B und D bezeichnet.

a.  $42^{\circ}$ -Säure. Rohr B wurde benutzt. Die Säure wurde während der in Tabelle 10 angegebenen Zeit in einen auf  $60^{\circ}$  oder  $50^{\circ}$  erhitzten Wasserthermostaten eingetaucht, dann ca. 20 Sekunden bei  $34^{\circ}$  gehalten, zur Kernbildung 10 Sekunden bei  $0^{\circ}$  oder  $5^{\circ}$  gehalten, und schliesslich wurden die Kerne während 60 Sekunden bei  $34^{\circ}$  gezählt. Die ziemlich niedrigen Temperaturen für die Kernbildung waren notwendig, da eine Schmelze der  $42^{\circ}$ -Säure bei Zimmertemperatur zu Kernbildung sehr wenig geneigt ist,

Tabelle 10.  
 $42^{\circ}$ -Allozimtsäure.

Schmelzen	Kernbildung	Zahl der Bestimm.	Mittlere Kernzahl Rohr B
$60^{\circ}$ in 20 Sek.	$5^{\circ}$ in 10 Sek.	3	0,7
$60^{\circ}$ - 20 —	$0^{\circ}$ - 10 —	3	etwa 75
$50^{\circ}$ - 20 —	$5^{\circ}$ - 10 —	7	12,9
$50^{\circ}$ - 40 —	$5^{\circ}$ - 10 —	5	3,2

während bei  $0^\circ$  so viele Kerne gebildet wurden, dass sie nicht sicher gezählt werden konnten. Die zuletzt ausgeführten Schmelzungen bei  $50^\circ$  zeigen, dass keine Kerne der  $58^\circ$ -Säure oder der  $68^\circ$ -Säure entstanden sind.

b. Die  $58^\circ$ -Säure wurde auf ähnliche Weise mit den Röhren A und D untersucht, indem bei  $75^\circ$  oder  $65^\circ$  geschmolzen wurde. Dann wurden sie 20 Sekunden bei  $52,5^\circ$  gehalten. Zur Kernbildung wurde auf  $45^\circ$  gekühlt, und die Kerne wurden im Laufe von 60 Sekunden bei  $52,5^\circ$  gezählt. Mit jedem Rohr wurde die in der dritten Kolonne angegebene Zahl von Kernzählungen ausgeführt.

Tabelle 11.

$58^\circ$ -Allozimtsäure.

Kernbildung bei  $45^\circ$  während 10 Sekunden.

Schmelzen	Zahl der Bestimm.	Mittlere Kernzahl	
		A	D
$75^\circ$ in 300 Sek.	1	0	1
$65^\circ$ - 45 —	5	4,8	6,0
$75^\circ$ - 40 —	5	1,4	3,4

Die erste und letzte Versuchsreihe zeigt den Einfluss der Dauer des Erhitzens auf die Kernzahl. Der Einfluss der Temperatur beim Schmelzen auf die Kernzahl geht aus den beiden letzten Versuchsreihen hervor. Man bemerkt, dass auf  $65^\circ$  45 Sek., auf  $75^\circ$  nur 40 Sekunden erhitzt wurde. Die Zeiten wurden so gewählt, weil es sich ergab, dass der Rohrinhalt bei  $75^\circ$  im Laufe von etwa 5 Sekunden schmolz, während das Schmelzen bei  $65^\circ$  etwa 5 Sekunden länger dauerte.

c.  $68^\circ$ -Säure. Diese Säure wurde bei  $10^\circ$  höheren Temperaturen als die  $58^\circ$ -Säure geschmolzen, also bei  $85^\circ$  oder  $75^\circ$ . Die Kernbildung geschah bei  $55^\circ$ , also auch  $10^\circ$

höher als bei der 58°-Säure, und die Schmelzdauer war 20, 40 oder 300 Sekunden, wenn bei 85° geschmolzen war, während bei der Schmelzung bei 75° die Dauer 45 Sekunden war, also hier wie bei der 58°-Säure 5 Sekunden länger als in einer der Versuchsreihen mit Schmelztemperatur 85°, wegen des langsameren Schmelzens bei der niedrigeren Temperatur. Die Schmelzen wurden 20 Sekunden lang im Thermostaten bei 60° gehalten, dann zur Kernbildung in den Thermostaten von 55° eingetaucht und schliesslich bei 60° in etwa 60 Sekunden gezählt. Nach der Zählung wurden sie 90—120 Sekunden bei 20° zu vollständiger Kristallisation stehen gelassen, dann wiederum geschmolzen u. s. w. Wir fanden nämlich, dass auch die Dauer des Aufbewahrens zwischen den Schmelzungen auf die Kernzahl einen Einfluss hat. Die mittleren Kernzahlen sind in Tabelle 12 gesammelt.

Tabelle 12.

## 68°-Allozimtsäure.

Kernbildung bei 55° während 10 Sekunden.

Schmelzen	Zahl der Bestimm.	Mittlere Kernzahl	
		A	D
85° in 300 Sek.	1	3	1
85° - 40 —	5	1,2	2,2
85° - 20 —	10	4,7	7,5
85° - 40 —	5	2,8	4,4
85° - 20 —	10	4,1	5,6
75° - 45 —	10	3,9	4,8

Bei allen drei Gattungen der Allozimtsäure hat man somit ganz denselben Einfluss der Dauer des Erhitzens und der Temperatur, auf welche erhitzt wird, wie bei Piperonal: höhere Temperatur oder längeres Erhitzen gibt eine niedrigere Kernzahl.

d. Beim Piperonal haben wir gezeigt, dass eine auf be-

stimmte Weise zubereitete Schmelze, die längere Zeit unter dem Schmelzpunkt in flüssigem, also unterkühltem Zustande gehalten wird, eine niedrigere Kernzahl gibt als ohne diese Nachbehandlung. Wir haben dann auch die 68°-Allozimtsäure in dieser Richtung untersucht. Dafür wurden 6 U-förmige Kapillarröhren mit Allozimtsäure beschickt. Die Röhren waren kurz vor der Benutzung hergestellt, und wir hatten mit diesen gar nicht die Schwierigkeiten, die uns bei der Arbeit mit Röhren begegneten, die längere Zeit aufbewahrt waren (cfr. Seite 27). Wir suchten erst die »normale« Kernsumme der sechs Röhren bei einer bestimmten Vorbehandlung zu bestimmen, um den Einfluss einer Nachbehandlung bei Unterkühlung beobachten zu können. Die normale Vorbehandlung war

Schmelzen . . . . .	bei 70°	während 45 Sekunden		
Aufenthalt . . . . .	- 64°	—	15	—
Kernbildung . . . . .	- 54°	—	10	—
Zählung . . . . .	- 64°			

Fertigkristallisation bei Zimmertemperatur.

Die Versuche wurden also so ausgeführt, dass die Zeit zwischen zwei Versuchen mit demselben Rohr immer 30 Minuten war (Tabelle 13).

Man sieht, dass die Kernsumme der 6 Röhren von einem

Tabelle 13.

Rohr Nr.	Kernzahl						
1 . . . . .	16	10	4	6	2	3	5
2 . . . . .	10	6	2	3	4	6	2
3 . . . . .	4	5	3	2	1	0	4
4 . . . . .	6	4	2	1	3	2	2
5 . . . . .	6	3	0	3	1	1	2
6 . . . . .	5	2	1	2	1	1	1
Summe	47	30	12	17	12	13	16

anfangs höheren Wert zu einem niedrigeren Wert abnimmt, der nach den 5 letzten Kernsummen etwa 14 ist.

Die Röhren wurden 45 Sekunden auf  $75^\circ$  erhitzt, dann aber 15 Stunden in einem Paraffinölthermostat bei  $64^\circ$  gehalten. Die über das Paraffinöl hinausreichenden Teile der Röhren waren durch Fächeln mit einer Gasflamme erhitzt um Kernbildung und dadurch verursachtes Hineinwachsen in die Schmelze möglichst zu vermeiden. Trotzdem war sowohl ein Hineinwachsen wie auch Kernbildung in sämtlichen Röhren eingetreten. Es war jedoch möglich eine angenäherte Kernzählung durchzuführen, indem die Röhre erst zu Kernbildung 10 Sekunden bei  $54^\circ$  gehalten und die Kerne dann bei  $64^\circ$  gezählt wurden. Die Kernsumme war 11. Der Versuch gab somit keine klare Antwort auf die gestellte Frage. Die Röhren wurden dann durch 4 Schmelzungen wieder in den normalen Zustand gebracht. Die Kernzahlen sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14.

Rohr Nr.	Kernzahl			
1.....	0	5	3	1
2.....	0	5	4	3
3.....	2	1	2	2
4.....	1	1	2	3
5.....	1	1	0	0
6.....	0	4	0	3
Summe	4	17	11	12

Die erste Summe ist sehr niedrig und scheint eine Nachwirkung der langen Unterkühlung, wie bei Piperonal, anzudeuten. Die letzten drei Kernsummen geben im Durchschnitt 13,3 was ja gut mit dem aus Tabelle 13 abgeleiteten Wert 14 übereinstimmt.

Die Röhren wurde dann wiederum 45 Sekunden lang,

aber diesmal bei  $70^\circ$ , geschmolzen und darauf 7 Stunden bei  $66^\circ$  gehalten. Die Unterkühlung betrug also nun nur  $2^\circ$ . Die Rohrenden waren mit der Flamme erhitzt. Hineinwachsen in die Schmelze wurde nicht beobachtet; in Rohr Nr. 1 und 3 war aber je 1 Kern gebildet. Kernbildung kann also bei Allozimtsäure so nahe am Schmelzpunkte eintreten. Die Röhren wurden 10 Sekunden bei  $54^\circ$  gehalten und dann bei  $64^\circ$  beobachtet. Es entstand dabei 1 Kern in Rohr Nr. 2, keine in den anderen Röhren.

Die Kernsumme betrug somit nun nur 3. Als die Röhren dann auf gewöhnliche Temperatur gebracht wurden, trat Kernbildung ein, und zwar in Rohr Nr. 4 ein Kern der  $42^\circ$ -Säure neben Kernen der  $68^\circ$ -Säure.

Die Röhren wurden dann wiederum durch wiederholte »Normalbehandlungen« in den Normalzustand gebracht. Die Kernzahlen sind in Tabelle 15 gesammelt.

Tabelle 15.

Rohr Nr.	Kernzahlen			
1.....	0	4	1	4
2.....	1	7	2	1
3.....	0	5	0	5
4.....	2	5	3	2
5.....	0	2	0	0
6.....	0	6	4	3
Summe	3	29	10	15

Dann wurde wiederum 45 Sekunden lang bei  $70^\circ$  geschmolzen, und darauf wurden die Röhren  $10\frac{1}{2}$  Stunden bei  $66^\circ$ , dann 10 Sekunden bei  $54^\circ$  gehalten und bei  $64^\circ$  beobachtet. In diesem Versuche entstanden überhaupt keine Kerne.

Als die Röhren dann bei gewöhnlicher Temperatur gehalten wurden, trat in Nr. 3 und 6 ein Hineinwachsen

von 68°-Säure von dem oberen Teile des Rohres ein. In Nr. 1, 2 und 3 wurden Kerne der 42°-Säure gebildet, Nr. 5 blieb flüssig.

Nach Impfen mit 68°-Säure wurden die Röhren der »Normalbehandlung« unterworfen und gaben dabei die in Tabelle 16 gesammelten Kernzahlen.

Tabelle 16.

Rohr Nr.	Kernzahlen		
1.....	1	0	3
2.....	2	2	1
3.....	0	2	1
4.....	2	0	1
5.....	0	1	0
6.....	0	2	0
Summe	5	7	6

Man sieht deutlich die auch bei dem Piperonal beobachtete Nachwirkung der Vorbehandlung.

## 2. Kristallisationsgeschwindigkeit der Allozimtsäuremodifikationen.

Wir haben die Kristallisationsgeschwindigkeiten der Allozimtsäuremodifikationen untersucht, indem die betreffende Modifikation in geraden unten zugeschmolzenen Kapillarröhren (lichte Weite 1,5 mm) bei den unten angegebenen Temperaturen 2 Minuten lang geschmolzen wurde. (Siehe jedoch die Versuche in Tabelle 18). Das Rohr wurde dann im Wasserthermostat auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Auf den Röhren waren die Längen 0—50 und 50—100 mm markiert. Die Schmelzen wurden oben mit der zu untersuchende Allozimtsäuremodifikation geimpft und fingen sofort an von oben nach unten kristallinisch zu erstarren. Die Teilung der ganzen Strecke in zwei Hälften

war nützlich, weil sie es ermöglichte die Geschwindigkeit zu messen, auch wenn eine Kernbildung während der Kristallisation der oberen Hälfte in der unteren, noch flüssigen Hälfte auftrat. Das Auftreten von Kernen in der unteren Hälfte ist in den Tabellen mit K bezeichnet. Die Zeiten sind in Sekunden angegeben.

Tabelle 17.

Kristallisationsgeschwindigkeit der 42°-Säure.

Schmelzen 2 Minuten bei 60°, Kristallisation bei 20°.

Rohr	A	A	B	B	C	D	D
0—50.....	680	675	675	685	700	685	690
50—100.....	690	K	685	685	675	700	705

Mittlere Geschwindigkeit: 50 mm in 687 Sekunden, das ist 0,073 mm pro Sekunde bei 20°.

Wir haben auch die Geschwindigkeit der 42° Säure bei 9° gemessen, indem wie vorher 2 Minuten bei 60° geschmolzen wurde. Bei der niedrigeren Temperatur traten Kernbildungen reichlich auf. Doch gelang es mit Rohr B und C die Geschwindigkeiten 265 und 270 Sekunden für 0—50 mm zu messen, das ist 0,187 mm pro Sekunde bei 9°.

Tabelle 18.

Kristallisationsgeschwindigkeit der 58°-Säure.

Schmelzen 2 Minuten bei 75°. Kristallisation bei 20°, 30°, 40° und 45°.

Rohr	20°		30°		40°		45°	
	0—50	50—100	0—50	50—100	0—50	50—100	0—50	50—100
A .....	56	61	53	54 <sup>2</sup>	53	59	59	K
D .....	56	58	51	53	54	K	58	K
A .....	56	61	52	55	53	60	59	K
D .....	58	58 <sup>1</sup>	52	52	53	K	60	63
Mittel (Sek.)	58		52,8		55,8		59,8	
mm/Sek. .	0,86		0,95		0,90		0,84	

<sup>1</sup> 6 Minuten bei 75°. <sup>2</sup> 4 Minuten bei 75°.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit bei der 58°-Säure scheint in der Nähe von 30° ein Maximum zu haben. Wir haben auch die Kristallisation bei 50° beobachtet. Bei dieser Temperatur schreitet das Erstarren der Schmelze nicht kompakt vorwärts, sondern es entstehen wohl-ausgebildete Kristalle, die in die Schmelze hineinwachsen. Dadurch werden Unregelmässigkeiten verursacht, so dass übereinstimmende Werte nicht gefunden werden. Rohr A und D gaben für 0—50 mm die Werte 82 und 105 Sekunden.

Tabelle 19.

Kristallisationsgeschwindigkeit der 68°-Säure.  
Schmelzen bei 85°, Kristallisation bei 20°, 30°, 40° und 50°.

Rohr	20°		30°		40°		50°	
	0—50	50—100	0—50	50—100	0—50	50—100	0—50	50—100
A . . . . .	34	35	35	34	34	35	54	56
A . . . . .	34	35	33	34	34	35	57	56
Mittel (Sek.)	34,5		34		34,5		55,8	
mm/Sek. .	1,45		1,47		1,45		0,90	

Die Geschwindigkeit der 68°-Säure ändert sich nicht erkennbar zwischen 20° und 40°, nimmt aber bei noch höherer Temperatur ab. Bei 60° trat Kernbildung ein schon bevor die Kristallisation von 0 zu 50 fortgeschritten war. Die Zeit für 19 mm wurde zu 405 Sekunden gefunden. Hieraus wird die Geschwindigkeit bei 60° zu 0,047 mm/Sek. berechnet, also etwa  $\frac{1}{20}$  der Geschwindigkeit bei 50°.

Um die Geschwindigkeiten zu vergleichen sind sie unten zusammengestellt; man sieht keine deutliche Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Unterkühlungstemperatur. Die 58°-Säure und die 68°-Säure haben zwar die Geschwindigkeit 0,90 mm/Sek. bei gleicher Unterkühlung, bei anderen Temperaturen besteht diese Übereinstimmung jedoch nicht.

Tabelle 20.

Übersicht über die Kristallisationsgeschwindigkeiten.

mm/Sek.	9°	20°	30°	40°	45°	50°	60°
42°-Säure ...	0,187	0,073	..	..	..	..	..
58°-Säure ...	..	0,86	0,95	0,90	0,84	..	..
68°-Säure ...	..	1,45	1,47	1,45	..	0,90	0,047

JULIUS MEYER<sup>1</sup> hat vor Jahren die Kristallisationsgeschwindigkeiten in Röhren von 3 mm lichte Weite gemessen und bei 25° die folgenden Werte gefunden:

42°-Säure 0,48; 58°-Säure 0,52; 68°-Säure 0,66 mm/Sek.

Die Reihenfolge der Geschwindigkeiten der drei Modifikationen ist dieselbe wie die von uns gefundene, die absoluten Werte aber sind ganz verschieden von den von uns beobachteten<sup>2</sup>.

### 3. Umwandlungsgeschwindigkeit der kristallinen Allozimsäuremodifikationen.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit einer festen Allozimsäuremodifikation in eine andere höher schmelzende haben wir auf folgende einfache Weise untersucht. Ein mit der zu untersuchende Modifikation beschicktes, unten zugeschmolzenes Kapillarrohr wurde senkrecht so aufgestellt, dass etwa 1 cm des unteren Teiles des Rohres in Wasser eintauchte, dessen Temperatur ein paar Grad über dem Schmelzpunkt der betreffenden Modifikation gehalten

<sup>1</sup> JULIUS MEYER, Z. Elektrochem. **17**, 976, (1911).

<sup>2</sup> Nachdem dieses geschrieben war, erschien im Mai-Heft der Berichte eine Abhandlung von C. WEYGAND und H. BAUMGÄRTEL, die die Kristallisationsgeschwindigkeiten der Allozimsäuremodifikationen unter Deckglas im Mikroskop gemessen haben. Sie fanden (bei 22°) 68°- und 58°-Säure: 0,5 mm/sec. und 42°-Säure: 0,05 mm/sec.

wurde (Fig. 2). Oben wurde auf einer kleinen Strecke (A B) die Allozimtsäure geschmolzen durch kurzes Erhitzen mit einer kleinen Gasflamme. Dann wurde mit der höher schmelzenden Allozimtsäuremodifikation geimpft durch Einstecken eines Platindrahtes mit Kristallen dieser Modifikation in die geschmolzene Säure, die dann augenblicklich erstarrte und innige Berührung (bei B) zwischen der höher schmelzenden und der niedriger schmelzenden Modifikation herstellte. Die Zeit wurde notiert. Die Umwandlung der niedriger schmelzenden Modifikation in die höher schmelzende fing dann an sich durch den kristallisierten Strang zu vollziehen, und wenn die Umwandlung bis zu C fortgeschritten war, fing die unten sich befindende Allozimtsäure an zu erstarren, weil die Temperatur des Wassers unter dem Schmelzpunkt der benutzten höher

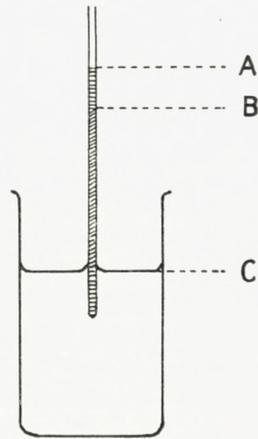


Fig. 2.

schmelzenden Modifikation gehalten wurde. Da das Erstarren der geschmolzenen Säure viel schneller verläuft als die Umwandlung der festen Säure, konnte die der vollständigen Umwandlung entsprechende Zeit hinlänglich genau bestimmt werden.

Wir haben auf diese Weise die Umwandlungen von  $42^\circ$ -Säure in  $58^\circ$ -Säure und  $68^\circ$ -Säure und von  $58^\circ$ -Säure  $68^\circ$ -Säure untersucht, wobei die Temperatur der Luft etwa  $27^\circ$  war. Die Versuche wurden mit 2 Röhren E und F ausgeführt; die Messungen sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Man sieht, dass die beiden Röhren bei übereinstimmender Behandlung nicht übereinstimmende Umwandlungsgeschwindigkeiten geben. Dieses rührt wahrscheinlich

Tabelle 21.

Umwandlungsgeschwindigkeit der festen Alloximsäuren  
bei 27°.

Durchwachsen von	Rohr	mm.	Min.	mm/Min.
58°-Säure durch 42°-Säure	E	65	21	3,10
— — —	F	47	8,8	5,34
68°-Säure durch 58°-Säure	E	16	35	0,46
— — —	F	49	50	0,98
68°-Säure durch 42°-Säure	E	18	2,4	7,50
— — —	F	21	3	7,00

davon her, dass der Strang von fester Alloximsäure das Rohr nicht gleichmässig füllt. Beim Erstarren der Säure zieht sich diese zusammen und es entstehen luftgefüllte Räume in der Masse. Die Umwandlung schreitet dann nicht gleichmässig fort. Die Zahlen zeigen jedoch sehr deutlich, dass die Umwandlungen mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich fortpflanzen, am schnellsten bei der Umwandlung von 42°-Säure in die 68°-Säure, langsamer bei der Umwandlung der 42°-Säure in die 58°-Säure und noch langsamer endlich bei der Umwandlung von 58°-Säure in die 68°-Säure. Die beobachteten Umwandlungsgeschwindigkeiten machen es verständlich, dass die niedriger schmelzenden Modifikationen gegen Impfkern der höher schmelzenden sorgfältig geschützt werden müssen um Umwandlungen zu vermeiden.

Ganz interessant scheint ein Vergleich der Geschwindigkeiten, mit denen die Säuren in einer Schmelze und in einer niedriger schmelzenden Modifikation kristallisieren. Sie sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten sind hier in mm/Sek. angegeben.

Man sieht, dass die Geschwindigkeiten in Schmelzen ein Mehrfaches der Geschwindigkeiten bei entsprechenden Umwandlungen der festen Modifikationen sind. Die Unter-

schiede sind jedoch nicht so gross, wie man vielleicht erwarten würde. So vollzieht sich z. B. die Kristallisation der Schmelze zu 58°-Säure nur 10—20 Mal schneller als

Tabelle 22.

Vergleich der Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten.

Umwandlung	Temp.	mm/Sek.
Flüssig → 58°-Säure fest.....	30°	0,95
42°-Säure fest → 58°-Säure fest...	27°	0,052—0,089
Flüssig → 68°-Säure fest.....	30°	1,47
42°-Säure fest → 68°-Säure fest...	27°	0,117—0,125
58°-Säure fest → 68°-Säure fest...	27°	0,008—0,016

die Umwandlung der festen 42°-Säure in feste 58°-Säure und die Kristallisation der Schmelze zu 68°-Säure nur 10 Mal schneller als die Umwandlung der festen 42°-Säure in die feste 68°-Säure, aber 60—160 Mal schneller als die entsprechende Umwandlung der 58°-Säure<sup>1</sup>.

#### IV. Zusammenfassung und theoretische Betrachtungen.

Nachdem wir oben unsere Experimente mitgeteilt haben, werden wir jetzt die Hauptergebnisse zusammenstellen und eine Erklärung der Ergebnisse suchen.

<sup>1</sup> Nach dem Abschluss dieser Untersuchung haben C. WEIGAND und K. BAUMGÄRTEL Messungen über die Umwandlungsgeschwindigkeiten im Mai-Heft der Berichte der Dtsch. chem. Ges. veröffentlicht. Sie fanden bei 22°: 58° → 68°-Säure 0,0015/sec.; 42° → 58°: 0,015 mm/sec. und 42° → 68°: 0,030 mm/sec. Die absoluten Werte weichen stark von den von uns beobachteten ab. Betrachtet man aber das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten, ist die Übereinstimmung so gut, wie man es bei Messungen unter ganz verschiedenen Bedingungen erwarten kann.

## 1. Versuche mit Piperonal.

a. Die Messungen bestätigen ganz den Befund OTHMERS, dass die Kernzahl um so kleiner wird, je höher die Temperatur des Schmelzbades (Tab. 2) und je länger die Dauer des Erhitzens (Tab. 3 und 4) gewesen ist.

Wenn man erst bei einer höheren Temperatur schmilzt und dann die Schmelze eine Zeitlang bei einer niedrigeren Temperatur hält, dann gibt sie nicht eine der niedrigeren Temperatur entsprechende Kernzahl, sondern die Wirkung der beiden Erhitzungen summieren sich (Tab. 3 und 5).

b. Auch wenn die Schmelze in unterkühltem Zustande gehalten wird, nimmt die Kernzahl nicht zu. Vielmehr haben wir gefunden, dass die Kernzahl einer Schmelze bei sehr langer Unterkühlung abnimmt (Tab. 5). In dieser Hinsicht besteht also kein Wesensunterschied zwischen Temperaturen über und unter dem Schmelzpunkt des Körpers, so lange dieser sich nur im flüssigen Zustand befindet.

c. Es besteht keine Proportionalität zwischen Stoffmasse und Kernzahl, wenn kleine Stoffmassen betrachtet werden (Tab. 6).

d. Die Kernzahl hängt nicht allein von den bei der Schmelzung und Kernbildung herrschenden Bedingungen ab, sondern wird auch von den diesen Behandlungen vorausgehenden Umständen beeinflusst. Röhren, die durch starkes oder langes Erhitzen auf niedrige Kernzahlen gebracht worden sind, geben nach vollständiger Kristallisation und darauffolgender Schmelzung bei einer niedrigeren Temperatur nicht die dieser Temperatur entsprechende Kernzahl, sondern eine niedrigere. Durch wiederholte Schmelzungen bei der niedrigeren Temperatur und dar-

auffolgende Kristallisation steigen die Kernzahlen der Röhren wiederum und nähern sich nach und nach der dieser Temperatur entsprechenden Kernzahl (Tab. 5). Die Röhren mussten deshalb für bestimmte Versuchsbedingungen durch derartige Behandlungen »gealtert« werden.

e. ( $\alpha$ ) Bei übereinstimmender Behandlung der Röhren während des Schmelzens und der Kernbildung erhält man übereinstimmende Kernzahlen.

( $\beta$ ) Bei übereinstimmender Behandlung während des Schmelzens, aber bei verschiedenen Kernbildungstemperaturen hängt die Kernzahl auch von der Kernbildungstemperatur ab und zwar so, dass die niedrigere Kernbildungstemperatur die höhere Kernzahl gibt, wenn die Temperaturen nicht zu weit unter dem Schmelzpunkte liegen.

( $\gamma$ ) Bei übereinstimmender Behandlung während des Schmelzens und übereinstimmender Kernbildungstemperatur hängt die Kernzahl von der Dauer des Aufenthaltes der Schmelze bei der Kernbildungstemperatur in der Weise ab, dass für die Bildung der Hauptmenge der Kerne schon etwa 10 Sekunden ausreichen. Nach 20 Sekunden werden nur sehr wenige neue Kerne gebildet. Dieses ist für die Zählung der Kerne sehr wichtig, weil das Anwachsen der Kerne die mögliche Dauer der Beobachtung begrenzt.

f. Was man beobachten kann, sind die hinreichend grossen Kristallkerne. Die Schmelze ändert ihren Zustand, nachdem das Schmelzen eingetreten ist, denn die Zahl der Kerne nimmt mit zunehmender Temperatur des Schmelzbades und zunehmender Dauer des Aufenthaltes im Schmelzbade ab. Die sichtbaren Kerne entwickeln sich aus unsichtbaren Molekülkomplexen, die unmittelbar nach dem Schmelzen eines kristallinen Körpers in reichlicher

Menge vorhanden sind, deren Zahl aber mit steigender Temperatur abnimmt. Aus diesen unsichtbaren »Kernbildnern« entstehen die sichtbaren Kerne. Die »Kernbildner« können aber nicht alle gleich sein; denn je nach der Kernbildungstemperatur kommt nur eine gewisse Zahl sichtbarer Kerne zum Vorschein. Man kann es sich so vorstellen, dass das Kernbildungsvermögen der Kernbildner graduiert ist. Betrachten wir z. B. die in Fig. 1 dargestellten Versuche mit Schmelzen bei  $60^\circ$ , dann ist die Vorbehandlung beim Schmelzen identisch in den zu den Kurven V, III und I entsprechenden Versuchen. Bei  $30^\circ$  (Kurve V) kommt ein gewisser Bruchteil der Kernbildner zu Entwicklung, bei  $27,5^\circ$  ein grösserer Anteil, bei  $25^\circ$  ein noch grösserer Anteil, und eine noch niedrigere Temperatur würde ein weiteres Ansteigen der Kernzahl geben. Für die Berechtigung dieser Betrachtungsweise ist es von Bedeutung, dass keine Kernbildner während der Zeit der Zählung der Kerne vernichtet werden (Tab. 1).

g. Falls die Kernbildner alle die gleiche Kernbildungsfähigkeit besitzen, muss man einen einer monomolekularen Reaktion entsprechenden Verlauf der Kurven (Fig. 1) erwarten, was mit der Form dieser Kurven nicht übereinstimmt. Dagegen stimmt das rasche Ansteigen und der bald eintretende fast horizontale Verlauf der Kurven mit der Annahme einer graduierten Kernbildungsfähigkeit der Kernbildner gut überein: Die Kernbildner, die z. B. auch bei  $30^\circ$  oder  $27,5^\circ$  aktiv sind, geben bei  $25^\circ$  schon in 5–10 Sekunden sichtbare Kerne, die sich zu den Kernen summieren, die aus Kernbildnern entstehen, die erst zwischen  $27,5^\circ$  und  $25^\circ$  aktiv sind und, wie die Kurve zeigt, im Laufe von etwa 20 Sekunden fast ganz zur Entwicklung gelangen. Wir haben die Auffassung, dass die in

Fig. 1 dargestellten Versuche zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Kernzahlen nicht nur bedeutet, dass wir durch übereinstimmende Behandlung einen reproduzierbaren Anteil der Kernbildner als sichtbare Kerne zum Vorschein bringen, sondern auch dass die Kernzahl mit sehr grosser Annäherung der Zahl der bei der benutzten Kernbildungstemperatur aktiven Kernbildner gleich ist.

h. Die Bildung und Vernichtung der Kernbildner in einer Schmelze ist keine reversible Reaktion (siehe oben *d*), und die in den unter verschiedenen Umständen bereiteten Schmelzen beobachteten Kernzahlen entsprechen nicht Gleichgewichten in den Schmelzen.

i. Die Kernbildner vertragen das Erhitzen auf Temperaturen, die so hoch über dem Schmelzpunkte des Piperonal liegen, dass die Kernbildner nicht einfach als kleine, das Schmelzen überlebende Kristalle aufgefasst werden können. Sie können auch nicht einfach als Anhäufungen von Molekülen aufgefasst werden, die durch niedrigen Energiegehalt oder besondere Gestalt für eine Kristallkernbildung besonders geeignet sind. Solche Anhäufungen würden nicht ohne weiteres so beständig sein. Es scheint deshalb angemessen nach besonderen Ursachen zu suchen, die die Beständigkeit solcher Anhäufungen verständlich machen können, und hier scheint es natürlich an die stabilisierende Wirkung einer Adsorption zu denken. Wir haben dann erst unsere Aufmerksamkeit auf die Glaswand der Kapillarröhre gerichtet, da die Kerne, die sich in den engen Röhren bilden, anscheinend hauptsächlich an der Glaswand entstehen. Jedoch haben wir die Erfahrung gemacht, dass auch im Inneren des Piperonalstranges frei schwebende Kerne entstehen, und in Versuchen, die wir mit Röhren grösserer Weite ausführten, beobachteten wir

reichliche Bildung frei schwebender Kerne. Ganz ausschlaggebend sind endlich die in Tabelle 9 mitgeteilten Versuche, nach welchen die Kernbildner in den Röhren durch Zentrifugieren nach unten geschleudert werden. Diese Versuche zeigen, dass die nicht sichtbaren Kernbildner ein Gewicht haben müssen, das ein sehr grosses vielfaches vom Gewicht des Piperonalmolekels ist. Dieses führt uns weiter dazu eine von HINSHELWOOD und HARTLEY<sup>1</sup> schon 1922 und von W. T. RICHARDS<sup>2</sup> vor kurzem ausgesprochene Hypothese über Kristallkernbildung zur Erklärung unserer experimentellen Ergebnisse heranzuziehen.

HINSHELWOOD und HARTLEY haben mit einer Reihe von Körpern (Salol, Phenol, Paratoluidin, Orthonitrophenol) die Wahrscheinlichkeit des Eintretens der Kristallisation untersucht, indem sie etwa 100 Röhren mit jedem dieser Körper beschickten, die Röhren über den Schmelzpunkt der betreffenden Körper erhitzen und dann bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur das Auftreten des ersten Kristallkerns in den verschiedenen Röhren beobachteten. Sie bestimmten so die Zahl der Röhren, in denen zu verschiedenen Zeiten Kristallisation eingetreten war. Indem sie die Abhängigkeit zwischen Dauer des Aufenthaltes bei der Kernbildungstemperatur und Zahl der Röhren, in denen Kristallisation eingetreten war, in Kurven abbilden, sind sie zu Kurven gelangt, die erst ein starkes Ansteigen aufweisen und dann fast horizontal verlaufen.

HINSHELWOOD und HARTLEY meinen, dass die Kristallkernbildung verursacht wird durch kolloidale Staubpartikel, die aus der Luft in die betreffenden Körper hineingeraten sind. Durch Adsorption werden diese Partikel mit einer

<sup>1</sup> Phil. Mag. [6] **43**, 78 (1922).

<sup>2</sup> J. Am. Chem. Soc. **54**, 479 (1932).

Schicht von Molekülen des geschmolzenen Körpers bekleidet, und diese adsorbierten Moleküle sind auf bestimmte Weise orientiert.

Bei einer bestimmten Temperatur unter dem Schmelzpunkte des Körpers haben nun diese mit orientierten Molekülen bekleideten Partikel von einer von der Temperatur abhängigen Dimension ab die Eigentümlichkeit, dass sie sofort eine Kristallisation einleiten. Partikel, die kleiner sind, werden aber bei der betrachteten Temperatur nur dann aktiv, falls sie durch wiederholte Anlagerungen von Molekülschichten die Dimension erreichen, die notwendig ist um die Kristallisation bei der betreffenden Temperatur sofort einzuleiten.

Was HINSHELWOOD und HARTLEY experimentell festgelegt haben, ist die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Kernbildung in Abhängigkeit von der Dauer des Aufenthaltes bei einer Kernbildungstemperatur, also dasselbe, was wir mit einer ganz anderen Versuchsanordnung und mit einem anderen Körper untersucht haben. Dessen ungeachtet haben die Kurven bei HINSHELWOOD und HARTLEY einen ganz ähnlichen Verlauf wie die von uns hier in Fig. 1 wiedergegebenen, und zwar haben wir in unseren Versuchen mit Piperonal auch eine ähnliche gegenseitige Lage der Kurven für verschiedene Kernbildungstemperaturen wie HINSHELWOOD und HARTLEY gefunden.

Da wir nun zu dieser Bestätigung des von HINSHELWOOD und HARTLEY gegebenen Gesamtbildes der Kristallkernbildung noch durch unsere Versuche über das Verhalten der Kernbildner bei Zentrifugieren eine experimentelle Stütze für die Hypothese von HINSHELWOOD und HARTLEY erbracht haben, schien es uns angemessen, unsere anderen

Versuchsergebnisse im Lichte dieser Hypothese zu betrachten.

Die Hypothese erklärt ungezwungen, dass die Aktivität der Kernbildner graduiert ist, indem sie nur bis zu einer von der Kernbildungstemperatur bestimmten Dimension aktiv sind. Auch stimmt sie mit unserer Auffassung überein, dass in erster Näherung die beobachtete Kernzahl mit der Zahl der bei der benutzten Kernbildungstemperaturen aktiven Kernbildner identisch ist.

Weiter erklärt die Hypothese nicht nur die durch Adsorption bewirkte Beständigkeit der Kernbildner über dem Schmelzpunkte, sondern auch, dass die Kernbildner nach und nach vernichtet werden, indem die adsorbierten Moleküle abgelöst werden oder ihre für die Kristallbildung günstige Orientierung zerstört wird. Und zwar versteht man, dass diese Vernichtung der Kernbildner mit steigender Temperatur schneller eintritt, dass sie aber auch, wie wir gefunden haben, in der unter den Schmelzpunkt abgekühlten Schmelze stattfindet.

Dass die Röhren »gealtert« werden müssen um reproduzierbare Kernzahlen zu geben, kann auch durch die Hypothese erklärt werden. Wird nämlich der Inhalt eines Rohres bei hoher Temperatur gehalten, dann werden die von den Staubpartikeln gebildeten Kernbildner mehr oder weniger weitgehend vernichtet; bei einer angemessenen Kernbildungstemperatur gibt das Rohr deshalb nur eine kleine Kernzahl. Während der Kristallisation werden aber einige der Staubpartikel so mit orientierten Molekülen bekleidet, dass sie als Kernbildner aktiv sein können. Der kristallisierte Körper gibt deshalb bei mässiger Schmelztemperatur eine Schmelze, in der die Zahl der Kernbildner angewachsen ist. Bei Wiederholung der Kristallisation und

des Schmelzens steigt dann die Kernzahl, aber nur bis zu einem Maximum, weil auch bei der benutzten niedrigeren Schmelztemperatur eine Vernichtung von Kernbildnern stattfindet. Man kommt somit zu einem Maximum, das jedoch nicht als ein Gleichgewicht aufgefasst werden darf, denn das reproduzierbare Maximum hängt nicht nur von der Schmelztemperatur ab, sondern auch von der Dauer des Erhitzens. Alle Erfahrungen scheinen zu zeigen, dass ein Gleichgewicht nur bei sehr hohen Temperaturen oder sehr langem Erhitzen erreicht wird, und dass die Kernzahlen dann so niedrig sind, dass eine statistische Behandlung derselben unmöglich wird.

Bei unseren Versuchen mit kleinen Stoffmengen haben wir keine Proportionalität zwischen Stoffmengen und Kernzahl beobachtet. Sie liess sich nach der Hypothese von HINSELWOOD und HARTLEY auch nicht erwarten. Denn sie würde eine gleichmässige Verteilung des Staubes in dem untersuchten Körper voraussetzen.

## 2. Versuche mit Allozimtsäure.

Ein Vergleich der Versuchsergebnisse der Allozimtsäuremodifikationen mit den mit Piperonal erhaltenen zeigt sehr gute Übereinstimmung in der Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur des Schmelzbades und der Dauer des Erhitzens. Hier wie dort nimmt die Kernzahl mit gesteigerter Temperatur und Dauer des Erhitzens ab, und zwar für alle drei Allozimtsäuremodifikationen. Die Beobachtung, dass die Vernichtung der Kernbildner einer bestimmten Allozimtsäuremodifikation ein Zeitphänomen ist, gibt somit zu der Annahme einer Isomerie keinen Anlass. Vielmehr muss man erwarten, dass die Schmelze einer

bestimmten Allozimtsäuremodifikation, wegen der Fähigkeit der Kernbildner das Schmelzen zu überleben, bei spontaner Kristallisation eben die Allozimtsäuremodifikation geben muss, aus der die Schmelze entstanden ist, wenn die Kernbildner nicht durch sehr langes oder hohes Erhitzen vernichtet worden sind.

Nimmt man mit HINSELWOOD und HARTLEY an, dass die Kernbildner Staubpartikel sind, die mit Molekülen in einer für die Bildung von Kristallen günstig orientierten Weise bekleidet sind, dann folgt daraus ungezwungen, dass aus den verschiedenen Allozimtsäuremodifikationen verschiedene Kernbildner das Schmelzen überleben. Und falls die Kristallisation nun durch diese überlebenden Kernbildner eingeleitet wird, muss man die feste Modifikation erhalten, aus der die Schmelze entstanden ist.

Daneben besteht aber bei unseren polymorphen Körpern die Möglichkeit, dass neben den überlebenden Kernbildnern durch Bekleidung von nackten Staubpartikeln Kernbildner anderer Modifikationen entstehen. Es kann dann geschehen, dass mehrere Modifikationen neben einander auskristallisieren, was bei Versuchen in engen Röhren beobachtet werden kann, wenn kurz nach dem Erstarren die Schmelztemperaturen des Rohrinhaltes untersucht werden. Wegen der raschen Umwandlung der niedriger schmelzenden Modifikationen in die höher schmelzenden beim Impfen (Sieh Tabelle 21) wird man jedoch gewöhnlich eine vollständige Umwandlung beobachten, auch falls nur einzelne Kerne einer höher schmelzenden Modifikation wirksam gewesen sind.

Geht man von einer Schmelze aus, in der durch hinlängliches Erhitzen alle oder fast alle Kernbildner vernichtet worden sind, so dass die Wahrscheinlichkeit für

Bildung des ersten Kerns der ursprünglichen Modifikation so gering ist, dass aus »nackten« Staubpartikeln andere Kernbildner entstehen können, bevor die überlebenden Kernbildner sich geltend machen, dann besteht eine von den Umständen (Temperatur, bei Lösungen auch das Lösungsmittel) abhängende Möglichkeit der vollständigen Umwandlung einer Modifikation in eine andere bei spontaner Kristallisation, und zwar können die Umstände hier sowohl für die Bildung einer niedriger schmelzenden Modifikation als auch für die einer höher schmelzenden besonders günstig sein.

Wir haben somit die Auffassung, dass sämtliche Beobachtungen bei spontaner Kristallisation der Allozimtsäuremodifikationen durch Polymorphie natürlich erklärt werden, und dass der Einwand gegen diese Auffassung, nämlich dass diese drei Modifikationen Schmelzen geben können, die nicht identisch sind (indem sie geneigt sind, wieder in der ursprünglichen Form zu kristallisieren) nicht als Beweis gegen eine Polymorphie aufrecht erhalten werden kann; denn die Beständigkeit der<sup>\*</sup> Kristallbildner eines Körpers muss ja bei polymorphen Körpern unter geeigneten Bedingungen eben in Bezug auf die Kristallisation zu nicht identischen Schmelzen führen.

Die Annahme einer Polymorphie schliesst natürlich gar nicht aus, dass in den verschiedenen kristallisierten Formen eines polymorphen Körpers die einzelnen Moleküle nicht nur in verschiedenen Kristallgitter eingelagert sind, sondern dass sie auch in diesen Gittern unter Beibehaltung ihrer Strukturformel mit verschiedenen »Attitüden« auftreten können. In kristallisiertem Benzol ist das Benzolmolekül in einer bestimmten Attitüde anwesend, in der es im flüssigen Benzol nicht fixiert ist. Dieses Verhalten wird aber nicht

als Isomerie aufgefasst. Ebenso wenig dürfte das Auftreten eines Moleküls in verschiedenen Attitüden bei Kristallisation in verschiedenen Kristallisationsformen als Isomerie bezeichnet werden, weil wir dafür die gute und altbewährte Bezeichnung Polymorphie haben.

DE JONG<sup>1</sup> sieht einen Beweis gegen Isomerie bei den Allozimtsäuremodifikationen darin, dass sie alle drei mit trans-Zimtsäure Kristalle derselben Doppelsäure bilden, und sucht somit die von uns angenommene Auffassung zu stützen. Wir können jedoch nicht die Identität der aus den drei Allozimtsäuremodifikationen erhaltenen Präparate der Doppelsäure als Beweis für die Identität der drei Allozimtsäuremodifikationen anerkennen, weil diese, falls sie isomer wären, jedenfalls ausserordentlich leicht und rasch in einander verwandelt werden können, ein Einwand, der auch von WEYGAND und BAUMGÄRTEL (l. c.) gegen die Schlussfolgerung DE JONGS gemacht worden ist.

Auf der anderen Seite haben JULIUS MEYER und PUKALL<sup>2</sup> versucht, einen chemischen Beweis für eine chemische Verschiedenheit bei den Allozimtsäuremodifikationen zu bringen, indem sie die Additionsgeschwindigkeit von Brom an die drei Körper in Chloroform untersucht haben. Sie finden, dass die 68°-Säure die Konstante 0,0317 und, in einem anderen Versuch, 0,0267 hat, die 58°-Säure aber (nur ein Versuch) 0,0361 und die 42°-Säure endlich (auch nur ein Versuch) 0,0466. Sie schliessen hieraus, dass die 42°-Säure »auch in Lösungen ein durchaus selbständiges

<sup>1</sup> A. W. K. DE JONG, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **48**, 1092 (1929); **49** 216 (1930).

<sup>2</sup> JULIUS MEYER und K. PUKALL, Z. physikal. Ch. (A), **145**, 360 (1929).

chemisches Gebilde ist, welches zu den beiden anderen Allosäuren nicht im Verhältnis der Polymorphie steht (l. c. Seite 389). Wir können die Berechtigung dieser Schlussfolgerung nicht anerkennen, schon weil im einzigen Falle, wo 2 Messreihen vorliegen (bei der 68°-Säure) die Abweichung zwischen den für einen und denselben Körper gefundenen Werten der Konstanten so gross ist, dass der etwas grössere Wert der bei der 42°-Säure in nur einem Versuche gefundenen Konstanten seine Beweiskraft verliert. Übrigens glauben wir, dass die gewählten Mengenverhältnisse zwischen Allozimtsäure und Brom, nämlich etwa 4—9 Mol Allozimtsäure auf 1 Mol Brom, nicht zweckmässig sind, wenn man, wie JULIUS MEYER und PUKALL die Konstante aus der Gleichung eines bimolekularen Reaktionsverlaufes berechnet. Um so mehr macht dieses sich geltend, weil die erste Messung gemacht wird, wenn mehr als die Hälfte des Broms schon verbraucht ist. Diese und andere Einwände haben wir Herrn Professor Dr. JULIUS MEYER brieflich ausführlich mitgeteilt, und Herr Professor MEYER hat uns freundlichst geantwortet, dass er die Untersuchung wieder aufnehmen wird.

August 1932. Universitetets kemiske Laboratorium,  
Kopenhagen.

