

3. Aus der Methylalkohol-Mutterlauge von 2 konnte durch Fällung mit wenig Wasser noch ein dritter Körper isoliert werden, allerdings nur etwa 1–3%, welcher in allen Eigenschaften und im Schmp.  $103^{\circ}$  identisch war mit dem durch Methylierung aus dem Oxy-keton und Hydroxylamin in alkalischer Lösung gewonnenen  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -*p*-methoxyphenyl-hydroisoxazol.

## 25. H. Freundlich und F. Oppenheimer: Über die Krystallisationsgeschwindigkeit unterkühlter wäßriger Sole.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 26. November 1924.)

In der nachfolgenden Untersuchung wird gezeigt, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit (abgekürzt K.-G.) des Wassers durch kolloid gelöste Stoffe, deren Teilchen nichtkugelige Form haben, vielfach, wenn nicht immer, erhöht wird, während Teilchen, die kugelig sind, ebenso wie die echt gelösten Stoffe, die K.-G. erniedrigen.

Angeregt wurden diese Versuche durch Arbeiten von Brann<sup>1)</sup>. Er fand, daß alle echt gelösten Stoffe — viele Salze, Alkohole, Zucker u. a. m. — die K.-G. des Wassers herabsetzen. Das gleiche galt von den kolloid gelösten Stoffen bis auf eine Ausnahme. Diese Ausnahme war das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Sol, das eine größere K.-G. hatte als reines Wasser. Nun ist bekannt, daß die Teilchen dieses Sols nichtkugelig sind, wohl blättchenförmig<sup>2)</sup>, und so lag der Gedanke nahe, zu prüfen, ob es eine allgemeine Gesetzmäßigkeit sei, daß die Sole mit nichtkugeligen Teilchen im Gegensatz zu allen anderen kolloiden und echten Lösungen eine größere K.-G. haben als reines Wasser.

Die Messungen wurden in einem U-förmig gebogenen Glasrohr ausgeführt, das etwa 50 cm lang war und dessen äußerer bzw. innerer Durchmesser 10,5 bzw. 8,2 mm betrug. Ungefähr 4 cm von den Rohrenden entfernt waren die Marken angebracht, zwischen denen die Krystallisation verfolgt wurde. Über der wäßrigen Flüssigkeit befand sich in jedem Rohrende eine etwa  $\frac{1}{2}$  cm hohe Schicht von Paraffinöl, die die Flüssigkeit möglichst von Krystallisationskeimen aus der Luft schützen sollte. Eingeleitet wurde die Krystallisation durch ein kleines Eiskryställchen, das sich an der Spitze eines Capillarrohres befand, und mit dem man die wäßrige Flüssigkeit unter der Paraffinölschicht berührte. Das U-Rohr befand sich in einem Thermostaten, der mit einer etwa 20-proz. Kochsalzlösung gefüllt war. Der Thermostat war eine doppelwandige Kiste aus dünnem Eisenblech. Zwischen den beiden Wänden war ein Gemenge von gestoßenem Eis und Kochsalz, außen noch eine dicke Schicht von Holzwolle. In die Thermostatenflüssigkeit tauchte, durch ein Glasrohr geschützt, eine elektrische Heizspirale, ferner ein Thermoregulator und ein kräftiger Rührer. Die starke Abkühlung von außen konnte durch das Erwärmen von innen so weit wettgemacht werden, daß man Temperaturen bis  $-9^{\circ}$  ungefähr auf  $\frac{1}{10}^{\circ}$  genau einzuhalten vermochte. Die Glascapillaren wurden ausgekocht, mit heißem Wasserdampf behandelt und mit Chromschwefelsäure gereinigt. Für alle Messungen wurde ein Wasser verwandt, das aus einer Quarzretorte destilliert war; auch die Sole waren aus solchem Wasser bereitet<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Am. Soc. 40, 1168 [1918]; ferner auch Walton und Brann, ebendort 88, 317, 1161 [1916].

<sup>2)</sup> Diessefhorst und Freundlich, Phys. Z. 17, 117 [1916]; Zocher, Ph. Ch. 98, 293 [1921].

<sup>3)</sup> Bezüglich näherer Angaben siehe die Dissertation von F. Oppenheimer.

In der nachfolgenden Tabelle sind die K.-G. in Zentimetern in der Minute angegeben. Die Zahlen sind vielfach Mittelwerte, die nach oben und unten um etwa 10 % abweichen können.

Die Ergebnisse Branns am  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Sol konnten an einem alten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Sol bestätigt werden. Besonders schlagend war das Verhalten eines  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Sols. Es ist bekannt, daß dies ausgesprochen stäbchenförmige Teilchen enthält<sup>4)</sup>, und zwar sind sie noch nicht in einem frisch hergestellten Sol vorhanden, sondern sie wachsen erst im Laufe von Tagen und Wochen heran. Tabelle 1 und 2, die mit Solen verschiedenen Alters durchgeführt sind, lehren, daß tatsächlich eine Erhöhung der K.-G. des Wassers durch das kolloid gelöste  $\text{V}_2\text{O}_5$  hervorgerufen wird, die mit der Zeit zunimmt; die in Tabelle 2 angeführten Sole sind die gleichen wie in Tabelle 1, nur nach 10-tägigem Altern untersucht.

Tabelle 1.

Krystallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) von 1 Tag alten  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Solen.

Temperatur in Graden	des Wassers	K.-G. $\left(\frac{\text{cm}}{\text{Minute}}\right)$ eines $\text{V}_2\text{O}_5$ -Sols mit einem Gehalt von		
		0.0125 %	0.025 %	0.05 %
-3	33	38	35	32
-4	63	75	72	58
-5	100	142	120	97
-6	187	214	197	181
-7	285	333	315	292

Tabelle 2.

Krystallisationsgeschwindigkeit von 10 Tage alten  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Solen.

Temperatur in Graden	des Wassers	K.-G. $\left(\frac{\text{cm}}{\text{Minute}}\right)$ eines $\text{V}_2\text{O}_5$ -Sols mit einem Gehalt von		
		0.0125 %	0.025 %	0.05 %
-3	33	63	75	57
-4	63	103	107	97
-5	100	171	176	150
-6	187	230	272	214
-7	285	400	500	343

Man überzeugte sich, daß der im  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Sol namentlich als Verunreinigung enthaltene, echt gelöste Stoff, das Ammoniumvanadat, ebenso wie alle andern echt gelösten Stoffe, die K.-G. erniedrigt<sup>5)</sup>.

Als weitere Beispiele derartiger Sole, in denen man die Anwesenheit stäbchenförmiger Teilchen kennt, sei das Benzopurpurin-Sol und eine Seifen-Lösung angeführt; das Benzopurpurin war nach dem Verfahren von Zocher<sup>6)</sup> möglichst von verunreinigenden Elektrolyten befreit worden.

<sup>4)</sup> Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift, S. 453 [1915].

<sup>5)</sup> Die nichtkugeligen Kolloidteilchen und die echt gelösten Stoffe verändern die K.-G. im entgegengesetzten Sinne. Vielleicht beruht darauf die Tatsache, daß nach den bisherigen Messungen die K.-G. nicht in durchschnittiger Weise mit dem Gehalt an kolloid gelösten Stoffen zunimmt, wie aus den Tabellen 1—3 hervorgeht. Da die verd. Sole durch Verdünnen der konzentrierten hergestellt wurden, enthalten sie auch weniger echt gelöste Stoffe. Es ist also möglich, daß sich in den konz. Solen der größere Gehalt an echt gelösten Stoffen in einer gewissen Verkleinerung der K.-G. geltend macht.

<sup>6)</sup> loc. cit., unter 2.

Tabelle 3. Krystallisationsgeschwindigkeit von Benzopurpurin-Solen<sup>7)</sup>.

Temperatur in Graden	des Wassers	K.-G. $\left(\frac{\text{cm}}{\text{Minute}}\right)$		
		einer Benzopurpurin-Sole mit einem Gehalt von 0.0075 %	0.015 %	0.03 %
—3	33	52	43	60
—4	63	77	65	92
—5	100	140	98	181
—6	187	214	214	300
—7	285	361	300	400

Tabelle 4. Krystallisationsgeschwindigkeit von Seifen-Lösungen.

Temperatur in Graden	des Wassers	K.-G. $\left(\frac{\text{cm}}{\text{Minute}}\right)$		
		einer Seifen-Lösung mit einem Gehalt von 0.0075 %	0.015 %	0.03 %
—3	33	40	48	57
—4	63	82	86	107
—5	100	100	166	214
—6	187	200	300	333
—7	285	285	500	500

In Tabelle 7 finden sich alle Sole vereinigt, bei denen eine Erhöhung der K.-G. beobachtet wurde. Es ist dort auch angegeben, wie weit bei den untersuchten Solen das Vorhandensein nichtkugelliger Teilchen schon bekannt war, wie weit es, besonders durch Verwendung der sogenannten Azimutblende<sup>8)</sup> im Ultramikroskop nachgewiesen werden konnte.

In den Tabellen 5 und 6 folgen zwei Beispiele von Solen, in denen die K.-G. herabgesetzt ist und von denen man so gut wie sicher weiß, daß ihre Teilchen nicht merklich von der Kugelform abweichen.

Tabelle 5. Krystallisationsgeschwindigkeit von Mastix-Solen.

Temperatur in Graden	des Wassers	K.-G. $\left(\frac{\text{cm}}{\text{Minute}}\right)$		
		eines Mastix-Soles mit einem Gehalt von 0.075 %	0.15 %	0.3 %
—4	63	60	—	—
—5	100	100	50	26
—6	187	181	67	33
—7	285	261	100	56

Tabelle 6. Krystallisationsgeschwindigkeit von Stärke-Lösungen.

Temperatur in Graden	des Wassers	K.-G. $\left(\frac{\text{cm}}{\text{Minute}}\right)$		
		einer Stärke-Lösung mit einem Gehalt von 0.05 %	0.1 %	0.2 %
—3	33	32	29	—
—4	63	60	50	33
—5	100	88	75	60
—6	187	163	130	100
—7	285	214	187	171

<sup>7)</sup> Das Benzopurpurin wurde in der Wärme gelöst.

<sup>8)</sup> siehe darüber Szegvari, Ph. Ch. 112, 277, 295 [1924].

Wieder sind in Tabelle 7 alle Sole angeführt, von denen bisher nachgewiesen wurde, daß sie eine kleinere K.-G. haben als reines Wasser. Es ist keines darunter, von dem man anzunehmen Grund hat, daß seine Teilchen ausgesprochen von der Kugelform abweichen. Die Messungen am  $As_2S_3$ -, Kieselsäure- und Gelatine-Sol bestätigen die Ergebnisse Brannns<sup>9)</sup>. Vielleicht könnte man überrascht sein, daß die Gelatine-Lösung zur zweiten Gruppe gehört, da sie ja bei sehr starken mechanischen Beanspruchungen doppelbrechend wird<sup>10)</sup>, und man dies immer mit einer Abweichung von der Kugelform zu erklären geneigt ist. Aber grade, daß man starke mechanische Beanspruchungen anwenden muß, lehrt, daß die Abweichung der Teilchen von der Kugelform jedenfalls nicht groß ist.

Tabelle 7.

Sole, bei denen die K.-G. erhöht ist:	Sole, bei denen die K.-G. erniedrigt ist:
Eisenoxyd-Sol (1)	Gold-Sol (13)
Vanadinpentoxyd-Sol (2)	Platin-Sol (14)
Kupferoxyd-Sol (3)	Arsentrisulfid-Sol (15)
Osmiumdioxyd-Sol (4)	Mastix-Sol (16)
Berlinerblau-Sol (5)	Gummigutt-Emulsion (17)
Benzopurpurin-Sol (6)	Öl-Emulsion (18)
Baumwollgelb-Sol (7)	Schwefel-Sol (19)
Setocyanin-Sol (8)	Kieselsäure-Sol (20)
Chrysophenin-Sol (9)	Stärke-Lösung (21)
Anilinblau-Sol (10)	Gelatine-Lösung (22)
Seifen-Lösung (11)	
Kaolin-Suspension (12)	

1. Blättchenförmige Teilchen nach Diesselhorst und Freundlich, loc. cit.
2. Stäbchenförmige Teilchen nach Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt, loc. cit.
3. Durch elektrisches Zerstäuben von Kupferdrähten in Wasser hergestellt. Teilchen nichtkugelig nach Szegvari, loc. cit.
4. Hergestellt nach dem Verfahren von Ruff und Rathsburg, B. 50, 484 [1917]. Nachweis nichtkugeliger Teilchen bei Freundlich und Baerwind, Koll.-Z. 33, 275 [1923].
5. Nichtkugelige Teilchen nach Szegvari, loc. cit.
6. Stäbchenförmige Teilchen nach Zocher, loc. cit.
7. Nichtkugelige Teilchen nach Freundlich, Schuster und Zocher, Ph. Ch. 105, 119 [1923] und Szegvari, loc. cit.
8. Die Lösung ist doppelbrechend und schlierend, ihre Teilchen also sicher nichtkugelig.
9. Stäbchenförmige Teilchen nach Szegvari, loc. cit.
10. Nichtkugelige Teilchen nach Zocher, loc. cit.
11. Fadenförmige Teilchen nach Zsigmondy und Bachmann, Koll.-Z. 11, 45 [1912] und Zocher, loc. cit.
12. Nichtkugelige Teilchen nach Zocher, loc. cit.
13. Rotes Gold-Sol nach dem Formaldehyd-Verfahren von Zsigmondy bereitet. Teilchen weichen wenig von der Kugelform ab nach Diesselhorst und Freundlich, loc. cit. Gewisse Abweichung verrät sich an der Doppelbrechung im Wechselfeld, Berg-holm und Björnsthahl, Phys. Z. 21, 137 [1920], Björnsthahl, Phil. Mag. [6] 42, 352 [1921].
14. Durch elektrisches Zerstäuben nach Bredig bereitet. Keine merkliche Abweichung von der Kugelform nach Diesselhorst und Freundlich, loc. cit.

<sup>9)</sup> loc. cit., unter 1.      <sup>10)</sup> Kundt, Wied. Ann. 13, 110 [1881].

15. Keine merkliche Abweichung von der Kugelform nach Diesselhorst und Freundlich, loc. cit.

16. Keine merkliche Abweichung von der Kugelform nach Diesselhorst und Freundlich, loc. cit.

17. Teilchen kugelförmig nach dem Aussehen der Emulsion unter dem Mikroskop bei Perrin, Perrin-Lottemoser, *Die Atome*, S. 88.

18. Emulsion, bereitet durch Eingießen einer alkohol. Lösung von Rizinusöl in Wasser. Kugelform wohl sicher; keine Doppelbrechung, keine Schlieren.

19. Sol nach Odén durch die Wechselwirkung von  $H_2SO_4$  und  $Na_2S_2O_3$ . Keine Doppelbrechung, keine Schlieren, Teilchen wohl kugelförmig. Enthält das Sol größere Teilchen, so wurde keine Erniedrigung der K.-G., sondern eine geringe, die Fehlergrenze eben überschreitende Erhöhung beobachtet.

20. Keine Doppelbrechung, keine Schlieren; Teilchen wohl kugelförmig.

21. Keine Doppelbrechung, keine Schlieren; Teilchen wohl kugelförmig.

22. Doppelbrechung nur bei starken mechanischen Deformationen, Kundt, loc. cit. Abweichung von der Kugelform kaum erheblich.

Tabelle 7 läßt auch erkennen, daß vorläufig keine andere Eigenschaft als die Gestalt der Teilchen bekannt ist, durch die sich die beiden Gruppen unterscheiden<sup>11)</sup>. In beiden findet man Sole mit großen oder kleinen Teilchen (Ton-Suspension und Öl-Emulsion,  $V_2O_5$ -Sol und Gold-Sol), in beiden solche, die ausgesprochen krystallin sind ( $V_2O_5$ -Sol und Gold-Sol); auch hydrophobe und hydrophile findet man in beiden Gruppen.

Die Erhöhung der K.-G. erklärt sich nun wahrscheinlich folgendermaßen: An den nichtkugeligen Teilchen haben sich die benachbarten Wassermoleküle mit bevorzugten Richtungen angelagert, und in diesen, an den Teilchenoberflächen befindlichen Ketten von Wassermolekülen, pflanzt sich die Krystallisation rascher fort als im Innern der Flüssigkeit, wo die Wassermoleküle ungeordnet liegen. Daß ein Ordnen der Moleküle an festen Oberflächen stattfinden kann, ist durch andere Angaben bekannt. Schon Frankenheim<sup>12)</sup> beschreibt Versuche, wie auf frisch gespaltenen Glimmerflächen Krystalle von Jodkalium und anderen Salzen, die sich aus konz. Lösungen abscheiden, in ganz bestimmten Richtungen ordnen, und Mauguin<sup>13)</sup> hat sehr auffallende Versuche solcher Art an der anisotropen Schmelze von Azoxyanisol zwischen frischen Glimmerflächen angestellt. Daß es nicht auf die krystallinische Formart der festen Oberfläche ankommt, geht aus noch unveröffentlichten, bemerkenswerten Versuchen von Zocher hervor. Er polierte Oberflächen von Glas oder Quarzglas in bestimmten Richtungen und fand, daß, wenn man dann auf den festen Oberflächen alkohol. Lösungen von Methylenblau zu dünnen Methylenblau-Spiegeln eindampfen ließ, diese einen Dichroismus zeigten, der von der Polierrichtung abhing; die polierte Glasfläche wirkte also richtend auf die Methylenblau-Kryställchen. Fettartige Verunreinigungen sind hierbei sicher nicht im Spiel, denn eine derartig polierte Glasfläche behält

<sup>11)</sup> Es kann wohl als eine Bestätigung dieser Auffassung gelten, daß bei manchen hemmenden Solen, z. B. dem  $As_2S_3$  und dem Kieselsäure-Sol, eine Erhöhung der K.-G. beobachtet wurde, wenn man das Sol nach dem Auftauen von neuem zum Messen der K.-G. benutzte. Bei dem Gefrieren tritt eine gewisse Koagulation ein, die Kolloidteilchen bleiben nach dem Auftauen z. T. in Ketten und Blättern aneinander hängen, und solche, durch Koagulation entstandene anisotrope Teilchen wirken ebenso auf die K.-G. erhöhend, wie wenn sie von vornherein im Sol vorhanden gewesen wären.

<sup>12)</sup> Pogg. Ann. **37**, 516 [1836], **111**, 38 f. [1860]. <sup>13)</sup> C. r. **156**, 1246 [1913].

auch nach mehrstündigem Kochen mit Chromschwefelsäure die genannte Eigenschaft, ebenso eine polierte Quarzglasplatte nach dem Ausglühen.

Unsere Versuche über die K.-G. von Solen brachten notwendig eine Reihe von Erfahrungen über die Unterkühlbarkeit kolloider Lösungen und damit über die Größe der Keimbildungsgeschwindigkeit in ihnen: Ist die Flüssigkeit schwer zu unterkühlen, so ist die Keimbildungsgeschwindigkeit groß, kann man sie dagegen bis zu tiefen Temperaturen unterkühlen, ohne daß es zum Krystallisieren kommt, so ist die Keimbildungsgeschwindigkeit klein. Ein gewisser Zusammenhang zwischen der K.-G. und der Keimbildungsgeschwindigkeit schien vielfach hervortreten. So war auffallend, wie das  $V_2O_5$ -Sol, entsprechend seiner großen K.-G. auch schwer zu unterkühlen war; es krystallisierte meist bei  $-4^0$  von selbst, während sich reines Wasser bequem bis  $-5^0$  unterkühlen ließ und erst bei  $-7$  bis  $-8^0$  merklich unbeständig wurde. Auffallend schwer zu unterkühlen war auch das Kupferoxyd-Sol. Andererseits wurde bei den langsam krystallisierenden Mastix-Suspensionen ein spontanes Krystallisieren nie beobachtet. Aber andere Versuche lehrten, daß Keimbildungsgeschwindigkeit und K.-G. doch unabhängig voneinander sind. So bedingt, wie Tabelle 4 zeigt, Seife eine Steigerung der K.-G., aber die Keimbildungsgeschwindigkeit schien trotzdem verkleinert zu sein, denn man konnte die Seifen-Lösungen leicht unterkühlen, spontane Krystallisation trat über  $-7^0$  nicht ein.

#### Zusammenfassung.

Es wurde die Krystallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) von Wasser und 22 wäßrigen Solen, bzw. Emulsionen und Suspensionen, bei Temperaturen zwischen  $-3$  und  $-7^0$  gemessen. Sie ließen sich in zwei Gruppen ordnen. Die Teilchen der einen Gruppe erniedrigten die Krystallisationsgeschwindigkeit, wie es die echt gelösten Stoffe durchweg tun, während die der anderen sie erhöhten. Zu der zweiten Gruppe gehörten durchweg Stoffe, deren Teilchen nichtkugelig waren, sei es stäbchen- oder blättchenförmig, während man bei der ersten Gruppe mit Teilchen rechnen durfte, die nicht merklich von der Kugelform abwichen.

### 26. Karl Freudenberg<sup>1)</sup> und Otto Huber: Die Verwandlung der *d*-Milchsäure in *l*-Alanin. (5. Mitteilung über sterische Reihen<sup>1)</sup>.)

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. November 1924.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde der Toluol-*p*-sulfonsäureester des Milchsäure-äthylesters (I) beschrieben. Er liefert mit alkohol. Ammoniak bei  $20^0$ , außer Toluolsulfo-milchsäureamid und toluol-sulfonsaurem Ammonium, reichliche Mengen von toluol-sulfonsaurem Alaninamid (II). Damit ist der Übergang einer Oxy-säure zur entsprechenden Amino-säure vollzogen. An den optisch aktiven Formen verläuft die Reaktion gleichzeitig mit einer Waldenschen Umkehrung, denn aus dem Antipoden der Fleisch-Milchsäure, nämlich der *d*(-)-Milchsäure (III) entsteht nach unserm Verfahren teilweise racemisiertes natürliches *l*(+)-Alanin (IV), das, wie unlängst festgestellt wurde, dieselbe Konfiguration wie die Fleisch-Milch-

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung: K. Freudenberg und Fr. Rhino, B. 57, 1547 [1924].