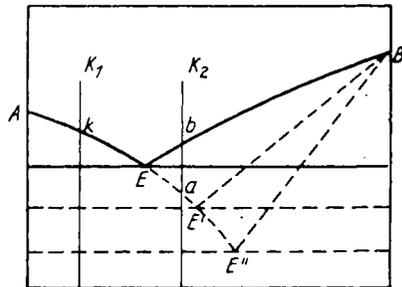


60. Adelheid Kofler: Über quasi-eutektische [Synkristallisation und Faserdrilling bei organischen Stoffgemischen (I. Mittel.).

Aus d. Pharmakognost. Institut d. Deutschen Alpen-Universität Innsbruck.]
(Eingegangen am 8. Februar 1943.)

Die Abscheidungsfolge bei Abkühlung einer Mischschmelze ist von der Zusammensetzung abhängig. Geht man in nebenstehender Abbildung von der Konzentration K_1 aus, so erfolgt bei der Abkühlung zuerst die Krystallisation der Komponente A bei der Temperatur k . Durch die Ausscheidung von A wird die Schmelze an B reicher, die Zusammensetzung der Schmelze verschiebt sich daher während der Abscheidung und Abkühlung längs der Krystallisationsbahn kE . Im Punkte E, dem Eutektikum, beginnt die Ausscheidung von B. Diese Abscheidungsfolge tritt praktisch nur dann ein, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht zu groß ist und wenn ferner die Komponenten geringe Neigung zur Unterkühlung haben. Letzteres trifft bei Metallen im allgemeinen vielfach zu. Treten aber Unterkühlungserscheinungen auf, so stellen



Abbild. Abscheidungsfolge bei Abkühlung von Mischschmelzen.

die Krystallisationsergebnisse instabile Gleichgewichte dar¹⁾. In solchen Fällen findet die Abscheidung der Krystallarten in folgender Weise statt: Bei Abkühlung einer Mischung mit der Konzentration K_2 (Abbild.) unterbleibt die Abscheidung von B im Punkte b; es tritt vielmehr bei weiterem Sinken der Temperatur eine primäre Ausscheidung von A bei a ein. Die Zusammensetzung der Schmelze verschiebt sich dadurch nach rechts, wobei in E' oder erst in E'' die Keimbildung von B erfolgt. Das jetzt krystallisierende zweiphasige Produkt zeichnet sich durch Feinheit des Gefüges aus und auch dadurch, daß die Komponente B nicht als grobe Primärausscheidung, sondern in feiner eutektischer Form vorhanden ist. Solche Erscheinungen treten nach V. Fuß²⁾ in den Systemen Al:Fe, Al:Mn, Al:Si bei Konzentrationen in der Nähe des Eutektikums auf.

Instabile Gleichgewichte können aber auch durch Ausbleiben einer Molekülverbindung¹⁾ entstehen, so daß statt des dem Schmelzdiagramm entsprechenden Eutektikums zwischen der einen Komponente und der Molekülverbindung ein eutektisches Krystallisat gebildet wird, das aus den beiden Komponenten ohne Molekülverbindung besteht. Derartige Erscheinungen wurden von M. Hansen³⁾ und R. Vogel⁴⁾ in dem System Fe:P festgestellt. In dem System Al:Ti hat ferner H. Bohner⁵⁾ die Beobachtung gemacht, daß bei rascher Abkühlung statt der Molekülverbindung Al_3Ti ein „übersättigter“ Al-Mischkrystall entsteht.

¹⁾ R. Mitsche u. M. Niessner, Angew. Metallographie, Verlag J. A. Barth, Leipzig 1939, S. 116.

²⁾ Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen, Berlin 1934, S. 45, 50, 65.

³⁾ Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, S. 713, zitiert nach Mitsche und Niessner, l. c.

⁴⁾ Arch. Eisenhüttenwes. **3**, 30 [1929], Gr. I, 369/81.

⁵⁾ Ztschr. Metallkunde **26**, 158 [1934].

Die angeführten Unterkühlungserscheinungen als Ursachen der Entstehung instabiler Gleichgewichte sind bei organischen Stoffgemischen un-
gemein häufiger als bei anorganischen, so daß beim Erstarren organischer
Stoffgemische instabile Gleichgewichte die Regel darstellen. Durch rasche
Abkühlung werden auch bei organischen Stoffen die Unterkühlungserschei-
nungen meist begünstigt, jedoch sind die Fälle, in denen auch bei langsamer
Abkühlung die Krystallisation der der Konzentration entsprechenden Kom-
ponente B in b, wie an der Abbild. oben beschrieben wurde, ausbleibt,
sehr häufig.

Es wird im Schrifttum von „eutektischer Struktur“ und von „eutekti-
scher Synkrystallisation“ gesprochen. Die eutektische Struktur kommt zu-
stande durch feine skelettartige Durchdringung der entsprechenden Kom-
ponenten, wobei jedoch eine gesetzmäßige gegenseitige Orientierung nicht
die Regel ist⁶⁾. Bezüglich der „eutektischen Synkrystallisation“ besteht die
Ansicht, daß bei der „gleichzeitigen“ Abscheidung eines eutektischen Gemisches
eine der beiden Komponenten in der Regel führend ist⁷⁾.

In folgendem wird über Untersuchungen berichtet, bei denen die Er-
starrung organischer Zweistoffgemische an dünnen Schichten zwischen Objekt-
träger und Deckglas auf dem Heizmikroskop verfolgt wurde. Wegen der
geringen dabei in Betracht kommenden Substanzmengen kann die entstehende
Krystallisationswärme nicht störend wirken, daher herrscht in dem ganzen
Versuchsfeld der gleiche Unterkühlungsgrad. Fast alle organischen Stoffe
lassen sich mehr oder weniger stark unterkühlen. Aber auch bei Anwesenheit
von Keimen beider Komponenten krystallisieren eutektische Gemische orga-
nischer Stoffe bei der eutektischen Temperatur nicht gleichzeitig aus;
gleichzeitige Ausscheidung hat — bei vorhandener Unterkühlbarkeit — zur
Voraussetzung, daß die Krystallisationsgeschwindigkeiten der beiden Kom-
ponenten gleich sind. Dies läßt sich durch Einhaltung bestimmter Bedingun-
gen auch erreichen, so daß dann das entsprechende Stoffgemisch gleichzeitig in
feiner Verteilung und Durchdringung erstarrt, also eine quasi-eutektische
Synkrystallisation erfolgt. Zur Erreichung dieses Zustandes einer Misch-
schmelze sind, Unterkühlbarkeit vorausgesetzt, alle Umstände in Betracht
zu ziehen, die einen Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit haben.
Außer von der Stoffart ist die Krystallisationsgeschwindigkeit der Kom-
ponenten in Gemischen auch von der Konzentration und dem Grade der
Unterkühlung abhängig. Wie bereits erwähnt, besitzen die Komponenten
eines eutektischen Gemisches nur selten gleiche Krystallisationsgeschwindig-
keit. Impft man daher in einem mikroskopischen Präparat eine, wenige Grade
unter die eutektische Temperatur unterkühlte Schmelze gleichzeitig mit
beiden Komponenten, so bildet die Komponente mit der größeren Krystalli-
sationsgeschwindigkeit verhältnismäßig große, je nach Stoffart plattenartige
oder stengelige Krystalle. Besitzt z. B. in der Abbild. die Komponente A
im eutektischen Gemisch und bei der eutektischen Temperatur die größere
Krystallisationsgeschwindigkeit, so verschiebt sich durch die rasche Aus-

⁶⁾ R. Vogel, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **76**, 425 [1911]; F. I. Brady, *Die Struktur der Eutektika*, *Engineering* **114**, 474, 503 [1922]; G. Masing, *Struktur der Eutektika*, *Naturwiss.* **11**, 232 [1923]; M. Straumanis u. N. Brakss, *Ztschr. physik. Chem. [B]* **88**, 140 [1937]; H. Seifert, *Die anomalen Mischkristalle*, Teil II, S. 348.

⁷⁾ W. Meyerhoffer, *Ztschr. Kristallogr.* **36**, 593 [1902]; A. E. Persmann, *Ztschr. Kristallogr. A* **69**, 77 [1929].

scheidung von A die Zusammensetzung der Restschmelze bei der Unterkühlung längs der Teilkurve $E E' E''$ bis zu jener Zusammensetzung, bei welcher die Krystallisationsgeschwindigkeit von A durch Verminderung ihrer Konzentration so weit abgenommen hat, daß sie der Krystallisationsgeschwindigkeit von B unter den gegebenen Umständen gleich wurde. Jetzt erfolgt ein zweiter Krystallisationsvorgang, dessen Produkt ein zweiphasiges Synkrystalliat der Restschmelze darstellt. Geht man statt von dem eutektischen Gemisch von einem in diesem Fall A-ärmeren Gemisch aus, so kann man je nach der Unterkühlung eine Zusammensetzung finden, bei der, gleichzeitiges Vorhandensein von Keimen beider Komponenten vorausgesetzt, infolge gleicher Krystallisationsgeschwindigkeit auch gleichzeitige Abscheidung, also Synkrystallisation erfolgt. Die gleichzeitige Abscheidung bedingt eine feine Verteilung und Durchdringung der Komponenten, wie es für die eutektische Struktur charakteristisch ist, daher sollen diese Krystallisationsprodukte als quasi-eutektisch bezeichnet werden. Die Untersuchungen haben ergeben, daß die Synkrystallisation organischer Stoffe häufig mehr von der Zusammensetzung als von der Unterkühlung bedingt ist, d. h. Konzentrationen in einem verhältnismäßig kleinen Mischungsintervall zeigen über große Temperaturgebiete von Unterkühlung Synkrystallisation. Die Abweichungen der Konzentration der Synkrystallisation von der eutektischen ist sehr verschieden, jedoch häufig verhältnismäßig groß. So liegt z. B. das Eutektikum von Naphthalin und α -Naphthol bei 61° und 40% α -Naphtholgehalt. Synkrystallisation erhält man in bestimmter Abhängigkeit von dem Grad der Unterkühlung erst zwischen 55 und 60% α -Naphtholgehalt. Erst bei mehr als 60% α -Naphtholgehalt tritt das α -Naphthol in großen Krystallen als Primärausscheidung auf.

Die bei der Synkrystallisation entstehenden Aggregate bestehen aus annähernd parallel gelagerten feinen Fasern beider Komponenten in meist sphärolithischer Anordnung oder aus skelettartigen, ineinandergreifenden Krystallkomplexen mit dendritischem Aussehen.

Die Feinheit des Gefüges ist von der Temperatur häufig in dem Sinne abhängig, daß bei stärkerer Unterkühlung eine Verfeinerung eintritt, jedoch kann nicht selten bei starkem Unterkühlen infolge raschen Ansteigens der Krystallisationsgeschwindigkeit einer Komponente die Synkrystallisation durch zwei hintereinander ablaufende Krystallisationsvorgänge ersetzt werden. So gibt z. B. ein etwa 30% Pikrinsäure enthaltendes Gemisch mit Azobenzol bei etwa 50° ein schönes feinfaseriges Synkrystalliat, das aber bei Abkühlung auf Raumtemperatur während des Wachsens durch Vorausscheiden des Azobenzols sofort in zwei hintereinander ablaufende Krystallisationsvorgänge zerlegt wird. Es führt daher aus diesem Grund eine stärkere Unterkühlung häufig nicht zu einer Verminderung der Korngröße, sondern zu einer Vergrößerung. Es kann aber auch bei starker Unterkühlung die Korngröße beider Komponenten deshalb gröber werden, weil in den entsprechenden Temperaturbereichen bei annähernd Erhaltenbleiben der gleichen Krystallisationsgeschwindigkeit sich bereits beide Komponenten im Gebiet der abnehmenden Krystallisationsgeschwindigkeit befinden.

Bei starker Unterkühlung von Mischschmelzen, wie es bei organischen Stoffen häufig möglich ist, ist noch in Erwägung zu ziehen, daß die Kurve der Krystallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Unterkühlung nicht kontinuierlich ansteigt, sondern ein Maximum besitzt (Tamman⁸⁾). Es kommt daher bezüglich der Erzeugung von Synkrystalliaten bei stärkeren Unterkühlungen ganz auf die Art der Überschneidung der entsprechenden Kurven an.

⁸⁾ Aggregatzustände, Leipzig 1923.

Die bei der eutektischen Konzentration zu erwartende größere Krystallisationsgeschwindigkeit besitzt in Fällen, bei denen das Eutektikum stark nach einer Seite verschoben erscheint, natürlicherweise häufig die in größerer Konzentration vorhandene Komponente. Bei der Durchsicht aller Beispiele mit einfachem Eutektikum, das nicht allzuweit gegen eine Komponente verschoben ist, kann man erkennen, daß sich die Mischungsintervalle der Synkrystallisation hauptsächlich um die Mittellage bewegen, d. i. zwischen 40—60%, woraus wieder hervorgeht, daß die Konzentration für die Krystallisationsgeschwindigkeit den Hauptfaktor bedeutet. Es gibt jedoch auch Abweichungen. So hat z. B. bei Fluoren: 2.6-Dinitro-toluol ($E = 46^\circ$, 30% Fluoren) im eutektischen Gemisch noch das Fluoren bei Unterkühlung auf etwa 35° die größere Krystallisationsgeschwindigkeit, Synkrystallisation tritt bei 25% Fluorengehalt und $35\text{—}40^\circ$ ein. In diesem Fall hängt dies mit der Enantiotropie des 2.6-Dinitro-toluols zusammen. Die Handelssubstanz sowie die aus der Schmelze spontan entstehenden Krystalle bestehen aus Modifikation II, die sich bei 37° reversibel in I umwandelt und bei 57° schmilzt, während I bei 66° schmilzt.

Auch der eingangs erwähnte Fall von Auftreten instabiler Gleichgewichte auf Grund des Ausbleibens einer Molekülverbindung¹⁾ konnte beobachtet werden. So liefert ein eutektisches Gemisch von Azobenzol:Pikrinsäure ($E = 56^\circ$, 33% Pikrinsäure) unter Impfung bei 50° ein schönes Synkrystallinat, bestehend aus Azobenzol und Pikrinsäure, obwohl in diesem Bereich eine (von Kremann nicht beobachtete) Molekülverbindung vorhanden ist, die mit Azobenzol ein Eutektikum von 62° bildet und bei 68° inhomogen schmilzt (siehe Beispiel Nr. 12).

Bezüglich der dritten, ebenfalls oben erwähnten Möglichkeit für die Entstehung instabiler Gleichgewichte, wie sie in dem von Bohner⁵⁾ untersuchten System Al:Ti beschrieben wurde, bei dem bei der Unterkühlung die Bildung der Molekülverbindung ausbleibt und „übersättigte“ Al-Mischkrystalle entstehen, muß folgendes bemerkt werden. Wenn bei organischen Stoffpaaren bei rascher und stärkerer Abkühlung Mischphasen gebildet werden, so handelt es sich in vielen Fällen nachweislich um Mischkrystallbildung auf Grund von instabilen Formen der zweiten Komponente (oder auch einer Molekülverbindung), die wegen der Instabilität der entsprechenden Modifikation instabile Gleichgewichte darstellen, weshalb in solchen Mischphasen meist bald Umwandlungen und Entmischungen eintreten.

Mit der Synkrystallisation geht häufig noch die Ausbildung gebänderter Aggregate parallel. Im allgemeinen handelt es sich bei der Bänderung um Faserdrilling, wie sie an dem Wechsel der Schwingungsrichtungen α und γ nicht selten zu erkennen ist. Das Drillingvermögen, insbesondere die Ganghöhe, ist weitgehend von der Stoffart abhängig, so zeigt z. B. 2.4-Dinitro-phenol in Mischungen mit verschiedenen Stoffen stets eine schöne, verhältnismäßig enge Drilling. In einigen Fällen ist sicher auch rhythmische Krystallisation an der Bänderung beteiligt. Über Faserdrilling wurden von Bernauer⁶⁾ zahlreiche Versuche bei organischen Stoffen gemacht. Durch Zusatz von nichtkrystallinen Stoffen, wie Canadabalsam, Colophonium, Sandarak oder Bakelit, konnte Bernauer an vielen Stoffen Drilling erzeugen.

¹⁾ „Ge-drillte“ Krystalle, Forschungen zur Kristallkunde, Verlag Borntraeger, Berlin 1929.

Die in geringem Maße auch ohne Zusatz Drillung zeigenden Stoffe sind in den meisten Fällen als nicht einheitlich nachzuweisen. Daher nimmt Bernauer an, daß Drillung aller Wahrscheinlichkeit nach bei einheitlichen Stoffen nicht vorkommt.

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zu der Feststellung, daß Faserdrillung durch Fremdstoffzusatz erzeugt werden kann. Bernauer sieht in dem Auftreten von Faserdrillung ein Mittel, um die Uneinheitlichkeit eines Stoffes zu erkennen, „so dürfte dies für das wahrscheinlich aus mehreren isomeren Formen zusammengesetzte Santonin, sowie für die von benachbarten Homologen kaum zu trennenden höheren Fettsäuren (Montansäure und Cerotinsäure) und für die Elaidinsäure gelten“.

Es hat sich bei unseren Untersuchungen gezeigt, daß nicht nur die drei von Bernauer erwähnten Fettsäuren Drillung zeigen, sondern auch andere und vor allem auch Fettsäuregemische. So geben Mischungen des als lückenlos mischbar geltenden Paares Stearinsäure:Palmitinsäure in bestimmten Mischungsintervallen auch bei langsamer Krystallisation aus der Schmelze durchwegs gedrillte Krystallisate.

Es interessiert ferner die Frage, ob die bei der Synkrystallisation entstehenden zweiphasigen Aggregate eine gesetzmäßig zueinander orientierte Lage haben. Dies wird sicher in einigen Fällen zutreffen, wie in einer früheren Arbeit¹⁰⁾ angedeutet wurde, in der auch Molekülverbindungen als ein Partner angenommen wurden. Diese Fälle dürften jedoch seltener sein; als Regel ist anzunehmen, daß die gegenseitige Lage der beiden im Synkrystalliat verwachsenen Komponenten hauptsächlich von der Richtung der größten Wachstumsgeschwindigkeit bedingt ist.

Die Kenntnis der Synkrystallisation ist für die Beurteilung der Krystallisationsergebnisse aus Mischschmelzen von großer Wichtigkeit. Das Gefüge derartiger Krystallisate ist in der Regel so fein, daß die meist als Sphärolithe ausgebildeten Aggregate nicht nur bei der gewöhnlich verwendeten etwa 80- bis 100-fachen, sondern auch bei starker Vergrößerung einen durchaus einheitlichen Charakter annehmen und daher auf Mischkrystallbildung geschlossen werden könnte. Da die Synkrystallisate nur selten eutektische Gemische darstellen, bleibt beim Erwärmen nach Abschmelzen des dem eutektischen Gemisch entsprechenden Anteiles, die zweite Komponente in feiner Verteilung, die ursprüngliche sphärolithische Struktur schablonenartig wiedergebend, zurück. Nicht selten findet während des Erwärmens eine Umlagerung statt, durch welche die Drillung verschwindet und ein körniges Aggregat gebildet wird. In anderen Fällen bleibt aber trotz einer gewissen Umlagerung der ursprünglich feinen Faserung in ein mehr gekörntes Gefüge die verschiedene, zueinander um 90° gedrehte Lage der ursprünglichen Ringzonen erhalten, wie man an dem kristallographischen Verhalten der Einzelkryställchen erkennen kann.

Da es sich bei der Synkrystallisation immer um unterkühlte Systeme handelt, ist auch besonderes Augenmerk auf die Ausbildung instabiler Modifikationen zu richten. So gilt dies z. B. für 2,6-Dinitro-toluol, das bei der Erstarrung häufig die partiell instabile Modifikation II (Schmp. 57°) bildet, die im reinen Zustand bei 37° in die bei 66° schmelzende Form I übergeht. Insbesondere wird man bei solchen Systemen auf instabile Formen gefaßt sein müssen, in denen eine Komponente einen weit höheren Schmelzpunkt aufweist, daher schon eine geringe Unterkühlung unter das Eutektikum für die hochschmelzende Form leicht ins Existenzgebiet oder Bildungsgebiet instabiler Modifikationen bei den gegebenen Umständen führen kann.

Da es sich bei den Synkrystallisaten um Ungleichgewichtsprodukte handelt, werden nicht selten nach mehr oder weniger langem Liegen sekundäre Entmischungserscheinungen

¹⁰⁾ A. Kofler, Ztschr. physik. Chem. [A] 190, 287 (1942).

auftreten. Dabei zeigen die neu entstehenden Phasen dann häufig eine bestimmt orientierte Lage, wie es bei anorganischen Stoffen allgemein bekannt ist.

Die weiter unten angeführten Beispiele wurden nach der prozentuellen Zusammensetzung des Eutektikums ausgewählt, so daß zuerst Zweistoffsysteme behandelt werden, deren Eutektikum annähernd in der Mitte, d. i. zwischen 40 und 50% Beimengung, liegt; dann folgen Gruppen, in denen das Eutektikum immer mehr nach einer Seite verschoben ist. Es handelt sich hier nicht um besonders ausgewählte Systeme, denn nach unseren bisherigen Erfahrungen ist die Bildung von quasi-eutektischen Synkrystalliten eine allgemeine Eigenschaft, so daß es möglich ist, in jedem organischen Zweistoffsystem den Ort des Mischungsintervalls, der die Voraussetzung für die Synkrystallisation bildet, zu ermitteln. Bei den Beispielen wurde nicht jeweils der ganze Bereich, in dem Synkrystallisation erfolgt, beschrieben, sondern besonders leicht demonstrierbare Mischungen im Zusammenhang mit einer mehr oder weniger genau einzuhaltenden Temperatur angegeben. Die Schmelzen einiger Mischungen sind orange gefärbt, was auf das Vorhandensein von Molekülverbindungen im flüssigen Zustand hindeutet. Bei 2,4-Dinitrophenol:Anthracen krystallisiert tatsächlich eine Molekülverbindung aus 15–20% Anthracen enthaltenden Mischungen aus, die jedoch nur sehr beschränkt haltbar ist.

Bei der Durchführung der im folgenden beschriebenen Versuche ist in erster Linie darauf zu achten, daß die mikroskopischen Präparate gut durchgeschmolzen werden. Am besten ist es, das Präparat einige Minuten im geschmolzenen Zustand zu belassen, damit auch kleine Konzentrationsunterschiede innerhalb der Filmschicht durch Diffusion ausgeglichen werden. Die Randpartien erleiden dabei allerdings meist durch stärkeres Sublimieren einer Komponente eine Verschiebung der Konzentration, worauf bei der Untersuchung und Beurteilung der Erscheinungen Rücksicht genommen werden muß. Bei der Impfung geht man so vor, daß man die Deckglasränder mit einer Nadel, die mit einem Gemisch beider Komponenten beschickt wurde, kratzt. In einigen Fällen entstehen neben den Synkrystalliten spontan auch Keime einer Komponente.

1) Naphthalin: α -Naphthol, E = 61°, 40% α -Naphthol¹¹⁾.

Bei geringer Unterkühlung einer eutekt. Schmelze mit 40% α -Naphtholgehalt auf etwa 55° bleibt auch nach längerer Zeit die spontane Krystallisation aus. Nach Impfung mit beiden Stoffen krystallisiert Naphthalin in rasch wachsenden Platten aus, worauf ein zweiter Krystallisationsvorgang, der ein sphärolithisches zweiphasiges Produkt liefert, abläuft. Erst bei 52% α -Naphtholgehalt erfolgt die Krystallisation der Mischung bei 55° synkrystallin. Bei stärkerer Unterkühlung tritt bereits immer spontane Krystallisation ein. Zur Erreichung von Synkrystallisation zwischen 50 bis 45° muß man den α -Naphtholgehalt auf 55% erhöhen, da die Krystallisationsgeschwindigkeit des Naphthalins beim Abkühlen rascher steigt. Von 45° abwärts bis etwa 0° erhält man Synkrystallite bei 60% α -Naphtholgehalt.

Die Untersuchung wird am besten in folgender Weise durchgeführt. Ein in der üblichen Weise für die thermoanalytische Untersuchung hergestelltes mikroskop. Präparat¹²⁾ einer eutektischen Mischung wird rasch auf einer Heizplatte durchgeschmolzen und durch Aufdrücken eines Filtrierpapiers die überschüssige Schmelze abgesaugt.

¹¹⁾ Crompton u. Whiteley, Journ. chem. Soc. London **67**, 327 [1895]; A. Kofler u. M. Brandstätter, Ztschr. physik. Chem. im Druck.

¹²⁾ L. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beih. z. Ztschr. d. Ver. Dtsch. Chemiker, Nr. 46 [1942].

Dann überträgt man es auf einen Heiztisch von 55° und impft nach etwa 1–2 Minuten. Meist wachsen dann am Rand des Präparates zuerst Stengel von α -Naphthol, da in den Randpartien wegen der großen Flüchtigkeit des Naphthalins eine starke Anreicherung von Naphthol stattgefunden hat. Bald aber überholt das rasch wachsende Naphthalin die Stengel und bildet plattenartige Krystalle; darüber läuft nach kurzer Zeit das zweite synkrystallisierende Produkt. Bei 52% α -Naphtholgehalt krystallisiert aus der Schmelze ein mit glatter Front fortschreitendes Synkrystallinat. Sehr schön läßt sich der Vorgang der Synkrystallisation an einem 60% α -Naphthol enthaltenden Gemisch verfolgen, wenn man das durchgeschmolzene Präparat auf ein kaltes (Raumtemperatur) Mikroskop überträgt.

2) 1,3-Dinitro-benzol: Fluoren, E = 54°, 42% Fluoren¹³⁾.

Man erhält nach Impfen Synkrystallisation bei 45% Fluoren in einem Temperaturintervall zwischen 40–50°. Bei rascher Abkühlung derselben Mischung auf 30° entsteht ein feinfaseriges Synkrystallinat, das eine instabile Form des *m*-Dinitro-benzols enthält, welche sich sofort in ein feinkörniges Aggregat der stabilen Form umwandelt. Bei Konzentrationen über 45% krystallisiert Fluoren spontan aus.

3) β -Naphthol: Zimtsäure, E = 87°, 48% Zimtsäure¹⁴⁾.

Beim Auflegen einer 50-proz. geschmolzenen Mischung auf den Heiztisch bei etwa 80° krystallisiert die Zimtsäure spontan in 2 Modifikationen aus, die stabile (Schmp. 135°) in spitzen Rauten, die instabile (Schmp. 133°) in flächigen, skelettierten Aggregaten. Die Eutektika mit β -Naphthol liegen nur um 1° auseinander. Synkrystallisation mit gröberer Struktur tritt bei 45% Zimtsäure enthaltenden Gemischen unter 75° ein, wobei die Zimtsäure als instabile Form beteiligt ist. Bei rascher Abkühlung auf Raumtemperatur entstehen trübe Sphärolithe, in denen vermutlich auch β -Naphthol primär als instabile Form auskrystallisiert ist.

4) Azobenzol: α -Naphthol, E = 48°, 66.5% Azobenzol¹⁵⁾.

Die Mischungen zeichnen sich durch besonders träges Krystallisationsvermögen aus, daher entstehen bei geringer Unterkühlung grobkristalline Aggregate. Synkrystallisation nach Impfung tritt bei 50-proz. Gemischen bei etwa 40° ein, bei 45% Azobenzol bei 30°. Am besten läßt sich die Synkrystallisation an 45% Azobenzol enthaltenden Mischungen verfolgen, wenn man das durchgeschmolzene Präparat auf ein Mikroskop bei 30° überträgt und impft. Wegen des langsamen Wachsens eignet sich dieses Stoffpaar gut für die Demonstration der Synkrystallisation.

5) Fluoren: 2,6-Dinitro-toluol, E = 46°, 30% Fluoren¹³⁾.

Bei diesem Stoffpaar erhält man Synkrystallisation bereits im eutektischen Mischungsverhältnis. Da Fluoren aber bald spontan krystallisiert, muß man das durchgeschmolzene Präparat rasch impfen. Das Synkrystallinat besteht neben Fluoren aus der partiell instabilen Form II (Schmp. 57°) des 2,6-Dinitro-toluols.

6) 2,4-Dinitro-phenol: Azobenzol, E = 54°, 70% Azobenzol¹⁵⁾.

Die Mischschmelzen müssen geimpft werden; schöne Synkrystallisation beobachtet man bei 45% Azobenzol enthaltenden Gemischen bei 45°. Überträgt man das Präparat während des Wachsens des Synkrystallinates bei 45° auf ein Mikroskop bei Raumtemperatur, so wird die Struktur feinfasriger und zeigt deutliche Faserdrilling. Der Vorgang der Synkrystallisation und der Faserdrilling läßt sich an diesem Stoffpaar gut demonstrieren.

7) Fluoren: 1,4-Dinitro-benzol, E = 90°, 72% Fluoren¹³⁾.

Die Mischungen krystallisieren spontan. Feinstrahlige, sehr rasch wachsende Synkrystallinate erhält man bei 60% Fluoren und 60°.

¹³⁾ R. Kremann, Monatsh. Chem. **32**, 613 [1911].

¹⁴⁾ R. Kremann, E. Zechner u. H. Drazil, Monatsh. Chem. **45**, 361 [1924].

¹⁵⁾ R. Kremann, K. Zechner u. G. Weber, Monatsh. Chem. **45**, 305 [1924].

8) 2,4-Dinitro-phenol: Anthracen, E = 100°, 18% Anthracen¹⁶⁾.

Bei geringer Unterkühlung auf 95° erhält man unter Impfen Synkrystallisate zwischen 10 und 20% Anthracen, während bei Unterkühlung auf etwa 80° auch schon bei 5% scheinbar einphasige Aggregate entstehen. Die Synkrystallisate zeichnen sich durch besonders schöne Faserdrilling aus, wobei zweierlei Arten mit verschiedenen Interferenzfarben auftreten, und zwar einerseits grau gebänderte und andererseits blaugelb oder grünrot gebänderte. Sie entsprechen zwei kristallographisch verschiedenen Lagen. Es wird ferner eine unbeständige Molekülverbindung in langen gelben Stengeln (am besten aus 20-proz. Mischungen) gebildet. Die Molekülverbindung schmilzt inhomogen unter Ausscheidung von Anthracen schon bei 85° (also weit unter dem Eutektikum) und ist überhaupt in Gegenwart von Dinitrophenol nicht beständig. Die gelben Nadeln werden daher sofort bei Berührung mit dem Synkrystallinat umgewandelt.

Zur Beobachtung der besonders schönen Faserdrilling verwendet man eine 15% Anthracen enthaltende Mischung. Das geschmolzene Präparat wird auf ein kaltes (Raumtemperatur) Mikroskop gelegt, es entstehen neben wenigen langen Nadeln einer gelben Molekülverbindung bald mehrere Zentren von Sphärolithen, die unter Bänderung rasch heranwachsen. Beobachtet man während des Erstarrens, so sieht man zweierlei gebänderte Sphärolithe, von denen die mehr düster gefärbten, die eine Synkrystallisation des Dinitrophenols mit der Molekülverbindung darstellen, sich sofort umwandeln, wobei die oben erwähnten, grau gebänderten Sphärolithe entstehen. Zur Untersuchung der Molekülverbindung wählt man besser eine 20-proz. Mischung, in der beim Abkühlen reichlich Büschel der Molekülverbindung entstehen. Überträgt man ein erst zu kristallisieren beginnendes Präparat, in dem die Molekülverbindung noch von Schmelze umgeben ist, auf den Heiζtisch bei etwa 80° unter Weiterheizen, so gelingt es bei einiger Geduld, bei 85° das inhomogene Schmelzen der Molekülverbindung unter Ausscheidung von Anthracenblättchen zu sehen.

9) α -Naphthylamin: 1,4-Dinitro-benzol, E = 39, 41°, 11--18% 1,4-Dinitro-benzol^{16) 17)}.

Auch hier zeigt sich wie in dem vorhergehenden Fall bei stärkerer Unterkühlung Synkrystallisation fast in dem ganzen vom Eutektikum bis zur niedriger schmelzenden Substanz liegenden Bereich und ebenso sehr schöne Faserdrilling. In einer früheren Arbeit wurde eingehend darüber berichtet¹⁶⁾. Es sind zwei verschiedene Arten von Synkrystallisaten zu unterscheiden je nach der entstehenden Molekülverbindung, und zwar erstens α -Naphthylamin mit einer plattenartigen Molekülverbindung und zweitens mit einer nadelig kristallisierenden Molekülverbindung. Bei 10—12% und 35° entsteht ein gröberes, bei Raumtemperatur ein feines, gebändertes Synkrystallinat erster Art; bei 12—15% entweder ein Synkrystallinat von α -Naphthylamin mit der nadel förmigen Molekülverbindung, oder 2 hintereinander laufende Krystallisationsprodukte der plattenartigen Molekülverbindung und einer Doppelphase. Ab 12% 1,4-Dinitro-benzolgehalt wird jedoch die Krystallisation durch das spontane Auftreten einer dritten Molekülverbindung gestört. Die Bänderung tritt besonders bei starker Unterkühlung auf und erweist sich beim Wiedererwärmen zum Teil als rhythmische Krystallisation. Die in der früheren Arbeit ausgesprochene Meinung, daß es sich bei diesen Synkrystallisaten um orientierte Verwachsungen handelt, kann nach der seither gewonnenen Erkenntnis, daß die Eigenschaft der Synkrystallisation allgemein für organische Zweistoffsysteme gilt, nicht mehr unmittelbar aufrechterhalten werden. Sicherlich werden Fälle von strukturell bedingter Parallelverwachsung vorkommen, jedoch ist der häufigere Fall der, daß sich die Richtungen der größten Wachstumsgeschwindigkeiten überlagern. Die gepulverte Mischung ist rotbraun infolge der bereits beim Pulvern entstehenden Molekülverbindungen. Die entstehenden Synkrystallisate sind in toto pleochroitisch, was auf die annähernd parallele Lage der fasrigen Einzelkryställchen schließen läßt.

¹⁶⁾ R. Kremann u. R. Müller, Monatsh. Chem. **42**, 193 [1921].

¹⁷⁾ R. Kremann u. G. Grasser, Monatsh. Chem. **37**, 729 [1916]; H. Rheinboldt, K. Hennig u. M. Kirchseisen, Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 422 [1925].

- 10) Azobenzol: *p*-Nitro-phenol, $E = 49^\circ$, 10% *p*-Nitro-phenol nach Kremann¹⁵⁾.

Nach den eigenen Untersuchungen an einem Pulverpräparat liegt das Eutektikum nicht bei 49° , sondern bei 62° . Da das Schmelzdiagramm von uns nicht bestimmt wurde, kann über die Ursache dieser Differenz nichts ausgesagt werden. Synkrystallisation mit Drilling entsteht bei Gemengen von 20—25% *p*-Nitro-phenol in einem Temperaturintervall von 55 bis 45° . Bei stärkerer Unterkühlung erfolgt spontane Krystallisation von *p*-Nitro-phenol.

- 11) *o*-Nitro-phenol: *o*-Phenylendiamin, $E = 38^\circ$, 10% *o*-Phenylendiamin¹⁶⁾.

Die Schmelze ist orangefarben. Zwischen 15 und 25% *p*-Phenylendiamin entstehen durch Impfen zwischen 30° und Raumtemperatur langsam wachsende Sphärolithe. Beim Auflegen auf Eis entstehen dabei sehr schöne feinfasrige Sphärolithe, an denen 2 Modifikationen beteiligt sind.

- 12) Azobenzol: Pikrinsäure, $E = 50^\circ$, 33% Pikrinsäure nach Kremann¹⁵⁾.

Bei diesem System entsteht beim Impfen einer auf 50° unterkühlten 33% Pikrinsäure enthaltenden Schmelze ein schönes Synkrystalliat aus Azobenzol und Pikrinsäure (bei stärkerer Unterkühlung eilt Pikrinsäure voraus), das jedoch ein Ungleichgewichtsprodukt darstellt. An der entsprechenden Stelle der Schmelzkurve befindet sich nämlich (eine von Kremann nicht beobachtete) Molekülverbindung, die mit Azobenzol ein Eutektikum von 62° bildet und bei 68° inhomogen, unter Ausscheidung von Pikrinsäure, schmilzt. Das Synkrystalliat des Azobenzols mit der Molekülverbindung entsteht bei 30-proz. Gemischen bei Unterkühlung der Schmelze auf Raumtemperatur und Kratzen des Deckglasrandes als dunkle Sphärolithe (die Eigenfarbe der Molekülverbindung ist orange). Daß die Molekülverbindung in einem Teil der Schmelzkurve beständig ist, erkennt man in etwa 40-proz. Gemischen, deren Schmelze bei etwa 40° mit Azobenzol und Pikrinsäure geimpft wurde. Es krystallisiert zuerst Azobenzol und dann eine Doppelphease. Legt man ein derartig erstarrtes Präparat auf den warmen Heitzisch bei etwa 62° , so erfolgt ein Schmelzen unter Ausscheidung von plattenartigen Krystallen der Molekülverbindung, die bei 68° ein inhomogenes Schmelzen unter Ausscheidung von Pikrinsäure zeigt. Eine eingehende Darstellung des Schmelzdiagramms der beiden Stoffe erfolgt demnächst.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

61. Andrea Gandini: Pflanzliche Wuchshormone. Ihre Struktur und physiologische Aktivität *).

[Aus d. Institut für pharmazent. u. toxikolog. Chemie d. Kgl. Universität Genua.]
(Eingegangen am 7. Dezember 1942.)

Aus den botanischen und chemischen Untersuchungen besonders der letzten 10 Jahre geht hervor, daß die dem pflanzlichen Leben eigentümlichen physiologischen Prozesse durch spezifische Stoffe geregelt werden; es sind dies Verbindungen, die in der Pflanze selbst entstehen und die in ganz geringen Mengen charakteristisch und ähnlich den Hormonen der tierischen Organismen wirken.

¹⁵⁾ R. Kremann u. B. Petrischek, Monatsh. Chem. **38**, 432 [1917].

*) Diese Abhandlung war für das der Erinnerung an das 75-jährige Bestehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewidmete Heft (B. **75**, Heft 12 [1942]) bestimmt, konnte aber aus technischen Gründen in dieses Heft nicht mehr aufgenommen werden.
Die Redaktion.