

eine Tiefkühlung angeschaltet. Durch die besondere Aktivität aller neu in Verwendung genommenen Katalysatoren betrug der Umsatz im vorliegenden Fall in den ersten Tagen etwa 80% und nahm nach etwa 80 Stdn. den ungefähr konstanten Wert von 50% an.

Zur Aufarbeitung wurde das aus Methanol und 1-Methoxy-butadien bestehende azeotrope Gemisch abdestilliert. Nach Versetzen mit Wasser wurde das als obere Schicht vorliegende Methoxybutadien abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Sdp.₇₆₀ 91—92°, d₂₀ 0.830.

C₅H₈O (84). Ber. C 71.4, H 9.55, Mol.-Gew. 84, Bromzahl 3806.
Gef. „ 70.05, „ 9.55, „ 84 (kryoskop.), „ 3805.

Durch die Hydrierzahl wurden 1.88 Doppelbindungen angezeigt. Die Wasserstoffaufnahme verlief bei Ggw. von Platinoyd nach Adams auffallend langsam.

Das 1-Methoxy-butadien ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von olefinartigem Geruch.

Unreines 1-Methoxy-butadien und solches, das im azeotropen Gemisch mit Methylalkohol vorliegt, erleidet beim Stehen langsam Polymerisation, wobei die Dichte ansteigt. Reines 1-Methoxy-butadien ist erheblich länger haltbar.

Das auf die vorstehende Weise erhaltene Methoxybutadien wies, trotz mehrfacher Rektifikation, einen Aldehydgehalt von 1—2% auf. Ob es sich dabei um Crotonaldehyd oder um durch Hydrolyse des Methoxybutadiens entstandenen Vinylacetaldehyd handelt, ist noch nicht entschieden.

Hydrierung des 1-Methoxy-butadiens: Je 20 ccm 1-Methoxy-butadien wurden in der Stde. mit 50 l Wasserstoff bei 120° über 200 ccm eines festangeordneten auf Tonerde niedergeschlagenen und im Wasserstoffstrom bei 400° reduzierten Nickelkatalysators geleitet. Die Ausbeute an Methyl-*n*-butyläther war quantitativ. Sdp.₇₆₀ 70°, d₂₀ 0.744.

24. Adelheid Kofler: Über quasi-eutektische Synkrystallisation bei organischen Stoffgemischen (II. Mitteil.).

[Aus d. Pharmakognost. Institut d. Deutschen Alpen-Universität Innsbruck.]

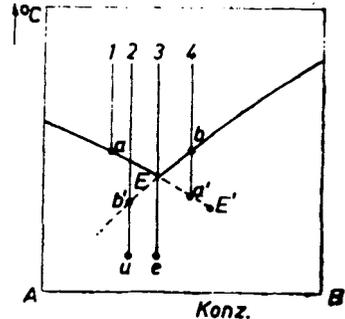
(Eingegangen am 6. Dezember 1943.)

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde über Anomalien des Erstarrungsvorgangs bei unterkühlten Schmelzen organischer Zweistoffgemische berichtet. Es handelt sich dabei um Beobachtungen unter Bedingungen, die die Einhaltung einer konstanten Unterkühlungstemperatur ermöglichen.

Beim gewöhnlichen Erstarrungsvorgang, wie z. B. bei der üblichen Bestimmung des Zustandsdiagramms mittels der „Haltepunkte“ wird erwartet, daß Unterkühlungen durch die beim Eintreten der Krystallisation frei werdende Krystallisationswärme wieder vollständig aufgeholt werden. Dies ist aber häufig nicht der Fall und zwar besonders dann nicht, wenn Neigung zur Unterkühlung mit großer Trägheit der Krystallisation gekoppelt ist oder wenn die Unterkühlung sehr weit getrieben wurde. Die Abscheidung muß dann bei tieferen Temperaturen vor sich gehen. Die Folge davon ist, daß der Erstarrungsvorgang von dem normalen, in Abhängigkeit von dem Grad der Unterkühlung und der Zusammensetzung, abweicht.

¹⁾ A. Kofler, B. 76, 391 [1943].

Beim normalen Erstarrungsvorgang einer Mischung, die A-reicher ist als dem Eutektikum entspricht, z. B. Punkt 1 der Abbild. 1, wird bei der Abkühlung der vollständig geschmolzenen Mischung sich bei a zuerst A auscheiden; die Zusammensetzung der Schmelze bewegt sich bei weiterer Abkühlung gegen E, bei welcher Zusammensetzung und Temperatur A und B gleichzeitig krystallisieren. Entsprechende Vorgänge spielen sich natürlich auch auf der anderen Seite des eutektischen Punktes ab, nur kommt jetzt die Komponente B primär zur Abscheidung²⁾. Bei der mikroskopischen Analyse des Gefüges der krystallisierten Mischungen findet man daher, typische Gleichgewichtsfälle vorausgesetzt, stets einen Teil einer Komponente als Primärausscheidung, den anderen im Eutektikum. Die zweite Komponente kommt in ihrer ganzen Menge nur im Eutektikum vor. Nur eine Mischung von der Zusammensetzung des Eutektikums darf keine primäre Ausscheidung zeigen, sondern muß nur aus Eutektikum bestehen.



Abbild. 1. Die Bedingungen für abnorme Ausscheidung infolge Unterkühlung.

Erstarrt eine Schmelze erst im unterkühlten Zustand, so sind zwei Möglichkeiten gegeben. Bei der einen kommt die entstehende Krystallisationswärme zur Wirkung, bei der zweiten wird sie ganz oder wenigstens teilweise abgeführt.

Unterkühlt man z. B. ein Gemisch der Zusammensetzung 2 (Abbild. 1) unter b' bis etwa u, so kann es zuerst zu abnormer Abscheidungsfolge kommen, und zwar können beide Komponenten als primäre Ausscheidungen auftreten. Unterhalb des Punktes b' ist nämlich die Möglichkeit einer primären Ausscheidung von B gegeben. Tritt diese ein, so kann dadurch bald die spontane Krystallisation von A ausgelöst werden. Dabei steigt die Temperatur infolge der freiwerdenden Krystallisationswärme. Oberhalb b' hört die primäre Abscheidung von B auf. Geht keine Krystallisationswärme verloren, so wird das bereits ausgeschiedene B während der Annäherung an die eutektische Temperatur wieder aufgelöst, es bleibt nur A übrig, die Zusammensetzung der Restschmelze verschiebt sich wieder gegen E; sie erstarrt eutektisch. Bei Unterkühlung eines eutektischen Gemisches 3 der Abbild. 1 bis e müßte nach derselben Überlegung die Zusammensetzung durchschnittlich erhalten bleiben, während die Temperatur bis zum Eutektikum ansteigt. Das bei derartigen Erstarren entstehende Gefüge ist daher vollkommen normal.

Wird jedoch die Krystallisationswärme ganz oder teilweise abgeführt, so muß auch die Restschmelze bei einer tieferen Temperatur als dem Eutektikum entspringen, krystallisieren. Dabei können folgende Verhältnisse eintreten. Bei Legierungen, deren Zusammensetzung nicht allzuweit von der des Eutektikums entfernt ist, z. B. Al:Fe³⁾4), wurde beobachtet, daß bei rascher Abkühlung (z. B. Punkt 4 der Abbild. 1) die Abscheidung der Komponente B bei b zunächst unterbleibt; die Schmelze läßt sich bis a' unterkühlen, bei

²⁾ R. Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte, Leipzig 1937.

³⁾ V. Fuß, Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen, Berlin 1934, S. 45, 50, 60.

⁴⁾ R. Mitsche u. M. Nießner, Angewandte Metallographie, Leipzig 1939, S. 118.

welcher Temperatur A in Primärkrystallen ausfällt. Die Zusammensetzung der Schmelze verschiebt sich dadurch in der Richtung E', erst dann erstarrt ein scheinbares „Eutektikum“ aus A und B (siehe auch S. 115). Man erhält in diesem Fall ein von der normalen Abscheidung verschiedenes Verhalten, indem statt Primärkrystallen von B solche von A in einer „eutektischen“ Grundmasse zu liegen kommen.

Bei organischen Stoffen spielt die Unterkühlbarkeit eine ungleich größere Rolle als bei anderen Stoffklassen. Ist bei stärkerer Unterkühlung auch große Krystallisationssträgheit vorhanden, so wird auch bei verhältnismäßig langsamer Abkühlung des Systems ein volles Aufholen der Unterkühlung durch die Krystallisationswärme nicht erfolgen können. In solchen Fällen werden bei Ermittlung der Haltepunkte zu tiefe Werte verzeichnet, wie dies z. B. bei einigen Systemen der Naphthalin-Gruppe der Fall war⁵⁾. Erst die mikroskopische Schmelzpunktsbestimmung der Mischungen konnte die richtigen Werte für die Zustandsdiagramme festlegen⁶⁾.

Als Folge der Unterkühlung stellen sich Anomalien der Ausscheidungsfolge ein. Ein Grenzfall wird dann eintreten, wenn die gesamte Krystallisationswärme sofort abgeführt wird, d. h. ein einmal erreichter Unterkühlungsgrad auch erhalten bleibt. Die dabei eintretenden Erscheinungen können im mikroskopische Präparat verfolgt werden, da bei dieser Arbeitsweise die entstehende Krystallisationswärme keine Rolle spielt. Es kann daher auf diesem Wege systematisch das Verhalten aller Konzentrationen bei verschiedenen Graden der Unterkühlung festgestellt werden, was bisher noch bei keiner Stoffklasse untersucht wurde. Dabei zeigt sich, daß die Abscheidungsfolge nun von einem neuen Faktor beherrscht wird, der in der Verschiebung der Krystallisationsgeschwindigkeiten in Mischschmelzen durch die Unterkühlung besteht. Bei der eutektischen Temperatur und eutektischer Zusammensetzung sind beide Komponenten im Gleichgewicht mit der Schmelze. Bei geringem Wärmeentzug krystallisieren beide Komponenten mit gleicher Geschwindigkeit, d. i. gleichzeitig aus, man spricht von einer eutektischen Synkrystallisation. Unterkühlt man aber eine eutektische organische Schmelze um wenige Grade und impft dann mit beiden Komponenten, so erfolgt keine gleichzeitige Krystallisation mehr, vorausgesetzt daß, wie es beim mikroskopischen Arbeiten der Fall ist, der einmal erreichte Unterkühlungsgrad erhalten bleibt. Das Verhältnis der Krystallisationsgeschwindigkeiten ändert sich schon bei geringer Unterkühlung in vielen Fällen sehr stark. In der I. Mitteilung¹⁾ wurde für die Erklärung der Erscheinungen die Darstellung übernommen, die Mitsche und Nießner⁴⁾ für einige Systeme des Aluminiums gegeben hatten. Hr. Prof. Eitel machte uns in freundlicher Weise aufmerksam, daß diese Art der Darstellung zu Mißverständnissen Anlaß geben könnte. Durch unsere weiteren Arbeiten sind wir zu Ergebnissen gekommen, die an den Abbild. 2—6 dargestellt werden sollen.

Das Diagramm der Abbild. 2 entspricht dem System Azobenzol: α -Naphthol, für das R. Kremann⁷⁾ ein Eutektikum bei 48° und 33,5% α -Naphtholgehalt angab; bei der jetzigen Untersuchung wurden 50° und 32% α -Naphtholgehalt gefunden. Kühlt man das eutektische Gemisch e der Abbild. 2 auf die Temperatur des Eutektikums E ab, so krystallisieren beide Komponenten —

⁵⁾ R. Kremann u. Strohschneider, Monatsh. Chem. **39**, 511 [1918].

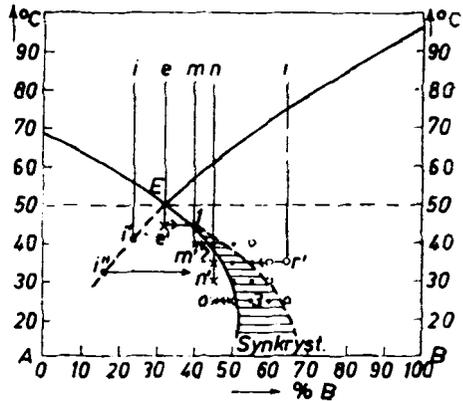
⁶⁾ A. Kofler u. M. Brandstätter, Ztschr. physik. Chem. **192**, 229 [1943].

⁷⁾ Monatsh. Chem. **45**, 305 [1924].

Keime beider Komponenten vorausgesetzt — nebeneinander als ein verhältnismäßig grobblättriges Synkrystallinat aus. Unterkühlt man aber dieselbe Schmelze um einige Grade unterhalb der eutektischen Temperatur etwa auf 45° (e' der Abbild. 2) und impft mit beiden Komponenten, so erfolgt keine gleichzeitige Krystallisation mehr, sondern das Azobenzol krystallisiert primär in großen Platten aus, über die sich dann sehr langsam ein strahliges, zweiphasiges Synkrystallinat lagert. Durch die Unterkühlung haben sich nämlich die Krystallisationsgeschwindigkeiten der beiden Stoffe gegeneinander stark verschoben. Azobenzol mit der bei den jetzigen Umständen weitaus größten Krystallisationsgeschwindigkeit krystallisiert daher primär aus. Während der Ausscheidung von Azobenzol in Punkt e' verschiebt sich bei gleichbleibender Unterkühlungstemperatur die Konzentration der Schmelze in der Richtung des Pfeiles von links nach rechts. Wählt man für einen zweiten Versuch bei der gleichen Unterkühlungstemperatur ein Gemisch mit 40% α -Naphtholgehalt, entsprechend Punkt m, so krystallisiert nunmehr die ganze Schmelze gleichzeitig aus, man erhält Punkt 1 der Abbild. 2.



Abbild. 3. Quasi-Eutektikum einer 55% α -Naphthol enthaltenden Mischung mit Azobenzol.



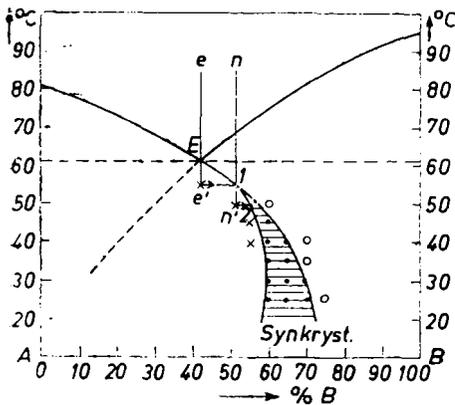
Abbild. 2. Azobenzol: α -Naphthol. Das Konzentrationsfeld der quasi-eutektischen Synkrystallisation ist stark nach höheren Gehalten an α -Naphthol verschoben.

Unterkühlt man das 40% α -Naphthol enthaltende Gemisch n_1 auf dem Heiztisch während der Krystallisation bei 45° durch Danebenlegen eines kleinen Metallwürfels auf etwa 40° (m'), so eilt sofort bei Sinken der Temperatur wieder Azobenzol voraus. Um bei einer Unterkühlung auf 40° ein gleichzeitiges Krystallisieren der ganzen Schmelze zu bewirken, muß man den Gehalt an α -Naphthol auf 45% erhöhen (Punkt 2 der Abbild. 2). Sehr gut kann man die Synkrystallisation an 55-proz. Gemischen bei 30° beobachten. Da diese Krystallisation nicht der eutektischen Zusammensetzung entspricht, aber gleichzeitig erfolgt und zu einem eutektischen Gefüge führt, wurde in der I. Mitteilung¹⁾ diese Erscheinung als quasi-eutektische Synkrystallisation bezeichnet (Abbild. 3).

In Abbild. 2 sind die Stellen, an denen primär Azobenzol zur Abscheidung kommt, mit einem Kreuz (x), an denen Synkrystallisation erfolgt, mit einem Punkt (.) und an denen primär α -Naphthol zur Abscheidung kommt, mit einem Kreis (o) bezeichnet.

Die Orte mit beobachteter Synkrystallisation liegen nur im allerobersten Teil auf einer Linie, bei stärkerer Unterkühlung aber innerhalb eines von

Kurven begrenzten Feldes, das sich nach oben gegen das Eutektikum verjüngt, nach unten in der Regel aber stark verbreitert. Letzteres hängt damit zusammen, daß sich bei starker Unterkühlung die Krystallisationsgeschwindigkeiten häufig wieder nähern. Verwendet man für den Erstarrungsversuch ein α -naphtholreicheres Gemisch, z. B. r der Abbild. 2, so scheidet sich bei Unterkühlung auf r' und Anwesenheit von Keimen beider Komponenten primär B aus, so daß sich die Zusammensetzung der Restschmelze nach links in das Synkrystallisationsfeld verschiebt, wo dann gleichzeitige Erstarrung beider Komponenten erfolgt. Bei Gemischen ab etwa 55% α -Naphtholgehalt kann die $\frac{1}{2}$ Abscheidung noch dadurch variiert sein, daß spontan Keime von α -Naphthol entstehen, die zu größeren Primärkrystallen heranwachsen. Die



Abbild. 4. Naphthalin: α -Naphthol.

Folge davon ist, daß sich in der nächsten Umgebung der α -Naphtholkrystalle die Zusammensetzung nach links verschiebt, d. h. wenn in Punkt 3 der Abbild. 2 primär α -Naphtholkrystalle entstehen, reichert sich in der Umgebung Azobenzol an, so daß etwa die Zusammensetzung von o erreicht wird. Diese Zone liegt dann nicht mehr im Synkrystallisationsgebiet. Erreicht daher das durch Impfen hervorgerufene Synkrystalliat einen primär ausgeschiedenen α -Naphtholkrystall, so eilt in der Zone um denselben sofort, dem Punkt o entsprechend, Azobenzol voraus und erst als dritter Krystallisationsvorgang entsteht darüber das Synkrystalliat. Bei dem beschriebenen System Azobenzol: α -Naphthol ist die Begrenzung des linken Randes des Synkrystallisationsfeldes viel eindeutiger festzustellen als die des rechten Randes, und zwar deshalb, weil die Krystallisation der stengeligen Primärkrystalle von α -Naphthol und die Synkrystallisation sehr rasch hintereinander abläuft.

In dem System Naphthalin: α -Naphthol (Abbild. 4) ($E = 61^\circ$, 42% α -Naphthol) liegen die Verhältnisse ähnlich wie in dem eben beschriebenen. Bei 52% α -Naphtholgehalt erfolgt bei geringer Unterkühlung auf 55° Synkrystallisation (Punkt 1 der Abbild. 4); bei Unterkühlung auf 50° muß man die Konzentration auf 55% erhöhen, um Synkrystallisation zu erhalten (Punkt 2 der Abbild. 4). Bei stärkerer Unterkühlung erhält man Synkrystallisation in einem zwischen 60% und 70% α -Naphtholgehalt liegenden Konzentrationsfeld. In diesem Fall ist es nicht notwendig zu impfen, da die Krystallisation spontan erfolgt.

Bei der spontanen Krystallisation aus 60- bis 65-proz. Gemischen entsteht noch ein drittes, von den beiden Komponenten unterscheidbares plattenartiges Krystalliat, das beim Erwärmen von den Keimen des α -Naphthols aufgezehrt wird und offenbar eine instabile Modifikation des α -Naphthols darstellt. Wenn die Umwandlung ausbleibt, schmilzt diese Modifikation etwa 5° unterhalb der stabilen.

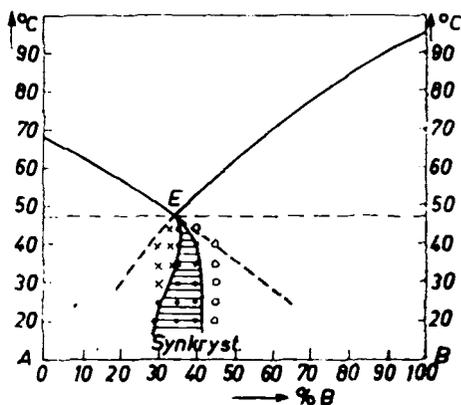
Aus den obigen Untersuchungen geht hervor, daß bei der Beurteilung des Gefüges von Systemen, die im unterkühlten Zustand erstarrt sind, der

Erscheinung der quasi-eutektischen Synkrystallisation Rechnung getragen werden muß. Die Abweichungen des Konzentrationsfeldes der quasi-eutektischen Synkrystallisation von der eutektischen Zusammensetzung ist in den beiden oben behandelten Fällen sehr groß. Während also bei Krystallisation eines eutektischen Gemisches bei der eutektischen Temperatur infolge gleichzeitiger Abscheidung beide Komponenten ein eutektisches Gefüge zeigen, entsteht schon bei geringer Unterkühlung um etwa 5° in beiden oben beschriebenen Fällen ein Gefüge mit großen Primärkrystallen und einem scheinbaren Eutektikum, dessen Zusammensetzung um etwa 10% reicher an α -Naphthol ist als dem Eutektikum entspricht. Diese Verhältnisse sind den auf S. 112 bei Al:Fe beschriebenen analog. Es muß aber dabei nicht, wie dort angegeben wurde, angenommen werden, daß zunächst die Ausscheidung von B ausbleibt und nur A krystallisiert und dann das „Eutektikum“ in E', sondern beide Komponenten können gleichzeitig zu krystallisieren beginnen; da aber A (vergleichbar mit Azobenzol bei e' der Abbild. 2) die größere Krystallisationsgeschwindigkeit besitzt, eilt die Krystallisation von A voraus und der Rest krystallisiert gleichzeitig, der Punkt E' der Abbild. 1 ist daher analog dem Punkt 1 der Abbild. 2, d. h. er ist ein Quasi-Eutektikum. Daß es sich in solchen Fällen wirklich nicht nur um ein Ausbleiben der Krystallisation in dem entsprechenden Punkt handelt, z. B. Mischung 4 der Abbild. 1 bei b, sondern um die Erscheinung der quasi-eutektischen Synkrystallisation, geht daraus hervor, daß es nicht möglich ist, bei ein und demselben System durch Unterkühlen und entsprechendes Impfen das Verhalten einer Mischung von etwa der Zusammensetzung des Punktes 4 der Abbild. 1 auch symmetrisch auf der anderen Seite des Diagramms zu bewirken. Unterkühlt man z. B.

in dem System der Abbild. 2 eine Mischung i bis i' und impft mit B-Krystallen, so kann man natürlich erreichen, daß bei weiterem Unterkühlen die Zusammensetzung der Restschmelze durch die Ausscheidung von B nach i'' verschoben wird. Tritt aber dann die Keimbildung von A auf, so krystallisiert die Schmelze nicht wie im Punkt E' der Abbild. 1 gleichzeitig, sondern die Komponente A bildet infolge der in diesem Konzentrationsbereich großen Krystallisationsgeschwindigkeit große Primärkrystalle neben den B-Krystallen, bis sich die Zusammensetzung der Restschmelze in der Richtung des Pfeiles nach rechts bis in das Gebiet der Synkrystallisation verschoben hat.

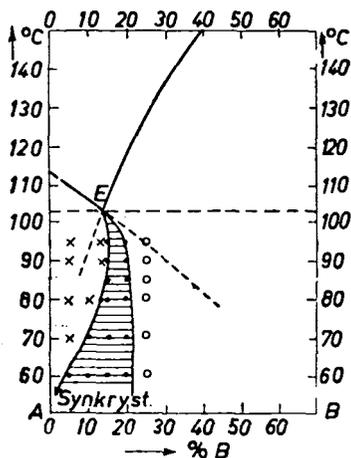
Erst eine Restschmelze dieser Zusammensetzung erstarrt synkrystallin. Das Gefüge besteht dann neben primären B-Krystallen auch aus primären A-Krystallen und einem scheinbaren Eutektikum.

In anderen Fällen bleibt der Ort der Synkrystallisation in der Nähe der eutektischen Konzentration. Z. B. findet man im System Azobenzol:Acenaphthen, Abbild. 5 ($E = 47^{\circ}$, 34% Acenaphthen), bei geringer Unterkühlung



Abbild. 5. Azobenzol:Acenaphthen. Das quasi-eutektische Synkrystallisationsfeld bleibt in der Nähe des Eutektikums.

eine Verschiebung des Synkrystallisationsfeldes gegen höheren Acenaphthengehalt; bei stärkerer Unterkühlung verbreitert sich jedoch der Ort der Synkrystallisation weiter nach links, etwas über die eutektische Konzentration hinaus. Der rechte Rand des Synkrystallisationsfeldes läßt sich in diesem Fall schärfer abgrenzen als der linke.



Abbild. 6. 2,4-Dinitro-phenol: Anthracen. Das quasi-eutektische Synkrystallisationsfeld bleibt bei geringerer Unterkühlung in der Nähe des Eutektikums, erreicht aber bei stärkerer Unterkühlung eine Reinkomponente.

Besonderes Interesse verdient das Verhalten des Systems 2,4-Dinitro-phenol: Anthracen⁸⁾ (Abbild. 6). Das Konzentrationsfeld der Synkrystallisation weicht in diesem System bei geringer Unterkühlung eben erkennbar nach rechts, d. i. nach höherem Anthracengehalt ab. Aber schon bei etwa 15° Unterkühlung, d. i. 88°, erstarrt auch eine eutektische Mischung synkrystallin. Bei stärkerer Unterkühlung verschiebt sich der Ort der quasi-eutektischen Synkrystallisation nach links und erreicht schon bei etwa 50° das reine 2,4-Dinitro-phenol. Das bedeutet, daß jedes Gemisch bis etwa 20% Anthracengehalt bei Unterkühlung auf oder unter 50° ein Synkrystallat liefert. Die Struktur dieser sphärolitischen Synkrystallisate läßt keine Zweiphasigkeit mehr erkennen, sondern erscheint einheitlich und ist durch besonders schöne Faserdrilling ausgezeichnet (Abbild. 7), wobei das Drillungsvermögen mit steigendem

Anthracengehalt zunimmt. Dies stimmt mit der Annahme von F. Bernauer⁹⁾ überein, nach der die Faserdrilling eine Folge von Beimengungen ist.

Es wurde bereits in der I. Mitteilung¹⁾ das Auftreten einer unbeständigen, inhomogen schmelzenden Molekülverbindung innerhalb dieser Systeme beschrieben, die bei Temperaturen unter 60° aus 15–20% Anthracen enthaltenden Mischungen in langen gelben Nadeln entsteht, aber nur in der Schmelze neben Anthracen beständig ist, hingegen durch Krystalle des 2,4-Dinitro-phenols sofort zerlegt wird. In Abwesenheit von 2,4-Dinitro-phenol kann man die Molekülverbindung bei 85° unter Ausscheidung von Anthracen zum Schmelzen bringen; der eigentliche Übergangspunkt dürfte aber niedriger liegen, da in Anwesenheit von Anthracen schon ab etwa 70° ein Aufzehren



Abbild. 7. Fasergedrillte Synkrystallisate einer 15% Anthracen enthaltenden Mischung mit 2,4-Dinitrophenol.

⁸⁾ R. Kremann u. R. Müller, Monatsh. Chem. **42**, 193 [1921].

⁹⁾ „Gedrillte“ Kristalle, Forschungen zur Kristallkunde, Verlag Bomträger, Berlin: 1929.

der Molekülverbindung unter Wachsen der Anthracenkrystalle erfolgt. Bei den jetzigen Untersuchungen fanden wir das Eutektikum bei 103° und 14% Anthracen (in der früheren Arbeit¹⁾ wurde irrtümlicherweise 100° und 18% angegeben). Kremann fand als eutektische Konzentration 15.5%; man kann aber im Kontaktpräparat einer 15.5-proz. Mischung mit Anthracen noch ein deutliches Eutektikum erkennen; bei der weiteren Einengung fanden wir für die eutektische Zusammensetzung einen Gehalt von 14% Anthracen¹⁰⁾. Unter 60° entstehen neben Synkrystallisaten aus 2.4-Dinitro-phenol mit Anthracen auch solche, bei denen die unbeständige Molekülverbindung mit Anthracen zusammen krystallisiert; diese sind orangefarben und wandeln sich sofort unter Bildung gebänderter Aggregate um. Von den zuerst entstandenen Synkrystallisaten des 2.4-Dinitro-phenols mit Anthracen unterscheiden sich die durch Umwandlung aus der Molekülverbindung entstandenen dadurch, daß in letzteren die Radiärstrahlen einer anderen krystallographischen Richtung entsprechen; die Schwingungsrichtung eines Radiärstrahles wechselt in diesem Fall innerhalb der konzentrischen Bänder, während bei den ersten stets α in der Längsrichtung erhalten bleibt.

Das Verhalten des genannten Systems, das bei rascher Abkühlung Synkrystallisation bis zu 20% Anthracengehalt zeigt, ist deshalb besonders zu betonen, weil die auf diese Weise erhaltenen Aggregate so einheitlich erscheinen, daß sie, rein morphologisch betrachtet, als Mischkrystalle aufgefaßt werden könnten.

Die Erscheinung der quasi-eutektischen Synkrystallisation beobachtet man beim mikroskopischen Arbeiten verhältnismäßig häufig, natürlicherweise infolge der Verbreiterung des Synkrystallisationsfeldes gegen tiefere Temperaturen, besonders bei raschem Erstarren durch starke Unterkühlung, wenn man z. B. eine durchgeschmolzene Mischung auf einem kalten Mikroskop krystallisieren läßt. Die entsprechenden Stoffgemische krystallisieren dabei in Sphärolithen, die feinstrahlige oder dendritische Struktur aufweisen. Häufig, besonders bei starken Unterkühlungen, erscheinen die sphärolithischen Synkrystallisate vollkommen einheitlich, als ob es sich nur um eine Substanz handle. Dies ist besonders dann der Fall, wenn sich die Krystalle beider Stoffe annähernd parallel lagern.

Die Bildung von Sphärolithen hängt nach G. Tammann¹¹⁾ und R. Nacken¹²⁾ mit einem stärkeren Unterkühlungsgrad zusammen¹³⁾; in der Nähe des Schmelzpunktes entstehen infolge der annähernd gleich großen Wachstumsgeschwindigkeiten mehrerer Krystallflächen Polyeder. Mit steigender Unterkühlung nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit in einer bestimmten Richtung immer mehr zu, so daß bei starker Unterkühlung die Ausbildung von Nadeln oder Fäden bzw. Sphärolithen, die an ihren freien Endigungen die Flächen größter Krystallisationsgeschwindigkeit tragen, die Regel ist.

Bei einzelnen organischen Stoffen konnten wir beobachten, daß die Bevorzugung des Wachstums einer einzigen bestimmten Richtung, die zur Ausbildung von Sphärolithen führt, bei starker Unterkühlung nicht immer einer krystallographischen Hauptrichtung entsprechen muß, so daß z. B. ein rhombisch holoedrisch krystallisierender Stoff bei stärkerer Unterkühlung Sphärolithe liefern kann, deren Radien keine gerade Auslöschung, sondern eine bestimmte schiefe Auslöschung aufweisen. In derartigen Fällen beobachtet

¹⁰⁾ A. Kofler, Ztschr. physik. Chem., im Druck.

¹¹⁾ G. Tammann, Lehrb. d. Metallographie 1914, S. 18.

¹²⁾ N. Jahrb. Mineral. 1915 II, S. 133.

¹³⁾ S. a. W. Eitel, Physikalische Chemie d. Silikate, Leipzig 1941, S. 294.

man nicht selten beim Erwärmen Veränderungen (ohne daß es sich um polymorphe Umwandlungen handelt), aus denen die geneigte Lage der rhombischen Haupttrichtungen zur Strahlenrichtung des Sphärolithen erkannt werden kann. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

Bei Metallen gibt es kein sphärolithisches Wachstum, da bei Metallschmelzen keine erheblichen Unterkühlungen vorkommen¹¹⁾.

Bei Silicaten sind dagegen stärkere Unterkühlungen möglich, wie auch aus der großen Mannigfaltigkeit der in der Natur und aus Silicatschmelzen beobachteten Sphärolithenbildungen der Mineralien hervorgeht¹²⁾.

Besitzen nun zwei Stoffe im Gemisch die gleiche Krystallisationsgeschwindigkeit, bei Ausbildung streng nadelförmiger Krystalle, so muß Synkrystallisation mit annähernder Parallelstellung beiderlei Krystalle die Folge sein, ohne daß eine gitterstrukturelle Beziehung beider Stoffe vorhanden ist. Bei entsprechend feiner Faserdicke wie dies bei den rasch erstarrten Sphärolithen der Fall ist, wird häufig der Eindruck vollkommener Einheitlichkeit entstehen. In der Regel erkennt man beim Schmelzgebinn solcher Aggregate, daß es sich um zweiphasige Gebilde handelt.

Auch bei Gesteinen sind zweiphasige Sphärolithe bekannt¹⁴⁾. Ihre Entstehung ist offenbar unter Bedingungen erfolgt, die denen bei der quasi-eutektischen Synkrystallisation organischer Mischschmelzen im unterkühlten Zustand analog sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung der Arbeit.

25. Ng. Ph. Buu-Hoi und Paul Cagniant: Studien im Gebiet der kondensierten aromatischen Kerne, XII. Mitteil.*): Über die Einwirkung von Isatin auf die Ketone der Sterinreihe.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. École Polytechnique, Paris.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1943.)

Trotz des vorgeschrittenen Standes der heutigen Entwicklung der Chemie von Sterinverbindungen ist über die stickstoffhaltigen Abkömmlinge dieser Reihe noch recht wenig bekannt. Aus manchen Gründen scheint uns ein eingehendes Studium solcher Stoffe einiges Interesse zu bieten. Zunächst gehören die stickstoffhaltigen Aglykone der Glykoside gewisser Solanumarten, das Solanidin und das Solasonin zu dieser Körperklasse, und es ist deshalb nicht uninteressant, Modellmoleküle von diesen aus bekannten Sterinabkömmlingen aufzubauen. Außerdem wird heute in gewissen Arbeitskreisen¹⁾ angenommen, daß die Biogenese der Tumoren möglicherweise mit der Umwandlung des Cholesterins oder ähnlicher Naturstoffe in noch hypothetische krebserregende Verbindungen von der Art des „Steranthrens“²⁾ eng verknüpft sei. Nun haben die Arbeiten von Haddow und seiner Schule³⁾ einen hemmenden Einfluß gewisser hochkondensierter stickstoffhaltiger Verbindungen (von der Art des 1,2,5,6-Dibenz-acridins) auf die Tumorentwicklung bewiesen. Da eigene Versuche⁴⁾ gezeigt hatten, daß dieser

¹¹⁾ F. L. Brady, The Structure of Eutectics, Engineering, 13. Okt. 1922.

^{*)} XI. Mitteil., B. 76, 1269 [1943].

¹⁾ W. Bergmann, Ztschr. Krebsforsch. 48, 546 [1939].

²⁾ S. a. A. Butenandt, Angew. Chem. 53, 345 [1940].

³⁾ Proc. Roy. Soc. [London] B 122, 442, 447 [1937]; 127, 277 [1939].

⁴⁾ Noch unveröffentlichte Versuche.