

128. Über die durch anomale Kristallgestalt sowie durch Limitierung der Kristallgröße bedingte Gefrierpunktserniedrigung

von Werner Kuhn.

(25. IV. 56.)

Es ist vor einiger Zeit darauf hingewiesen und gezeigt worden¹⁾, dass der Gefrierpunkt eines z. B. wässrigen Systems in bestimmten Fällen durch den Dampfdruck der Flüssigkeit durchaus nicht festgelegt ist. Es war z. B. möglich, wässrige Systeme herzustellen, deren Wasserdampfdruck mit dem von reinem Wasser völlig übereinstimmt, deren Gefrierpunkt aber um 1 bis 2° tiefer liegt als der Gefrierpunkt des reinen Wassers, mit dem diese Systeme hinsichtlich Wasser im Gleichgewicht stehen. Es handelte sich um wässrige Gele, deren Gerüst durch in kleiner Menge vorhandene hochpolymere Substanzen gebildet wird.

Es konnte festgestellt werden, dass diese anomale Gefrierpunktserniedrigung auch durchaus nicht auf wässrige Systeme beschränkt ist, dass sie vielmehr auch an Systemen, welche z. B. Benzol als Hauptbestandteil enthalten, auftritt, so etwa an zur Sättigung in Benzol gequollenen Kautschukgelen²⁾.

Die Möglichkeit, dass die Gefrierpunktserniedrigung etwa durch Bindung von Wasser an die im System vorhandenen, das Netzwerk bildenden Fäden der hochpolymeren Substanz zustande gebracht würde, kann bei den von uns untersuchten Gelen mit Sicherheit ausgeschlossen werden, und zwar durch Vergleich des Gefrierverhaltens eines Gels mit dem Gefrierverhalten einer hinsichtlich des Trockengehaltes mit dem Gel identischen Lösung. Wir erwähnen als Beispiel den Fall eines wässrigen Systems, welches neben 96% Wasser je 2% Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure enthält. Wenn die Molekülfäden zu einem räumlichen Netzwerk miteinander verknüpft sind, wird eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,9° beobachtet, während an der Lösung, d. h. dann, wenn dieselben Substanzen in derselben Konzentration unvernetzt vorliegen, keine Gefrierpunktserniedrigung bzw. nur der normale Effekt von einigen Hundertstel Grad auftritt. Hierzu mag der Vollständigkeit halber beigefügt werden, dass sich die Molekülfäden in einer insgesamt 4-proz. Lösung von Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure gegenseitig viel-

¹⁾ W. Kuhn & H. Majer, Z. physikal. Chem. **3**, 330 (1955); Simposio internazionale di chimica macromolecolare, Supplemento „La Ricerca Scientifica“ **1955**; iid., Angew. Chem. **68**, 345 (1956).

²⁾ W. Kuhn, E. Peterli & H. Majer, J. Polymer Sci. **16**, 539 (1955).

fach durchdringen, so dass im Verteilungsgrade der gelösten Substanz zwischen Gel und Lösung kein Unterschied besteht.

Der Unterschied im Gefrierverhalten von Gel und Lösung beruht nach l. c. darauf, dass im Falle des Gels ein im Gelinnern entstehender Kristallkeim nur so lange ungestört wachsen kann, als die Abmessungen des Kristalls kleiner sind als die der Maschen des vom Gelbildner gebildeten Netzwerkes, während dem Wachstum der Kristalle im Falle der Lösung infolge der *Brown'schen* Bewegung der Molekelfäden keine Schranken entgegenstehen.

In Vervollständigung dieser Betrachtung liessen sich auf Grund einer thermodynamischen Betrachtung Aussagen über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes eines in einer Schmelze befindlichen Kristalls von dessen Grösse machen, und es gelang anderseits auf Grund der Theorie der Kautschukelastizität, die Maschenweite des Gelgerüsts aus dem an dem Gel beobachteten Elastizitätsmodul (unter Berücksichtigung des Trockengehaltes des Gels) zu berechnen. Man erhielt auf diese Weise eine sogar quantitative Übereinstimmung der berechneten mit der an den Gelen beobachteten Gefrierpunktserniedrigung, wenn man annimmt, dass die Grösse der im Gelinnern möglichen Kristalle mit dem Abstand der die einzelnen Netzbogen im Gel begrenzenden Gelknotenpunkte ungefähr übereinstimmt. Es ist ersichtlich, dass sich diese letztere Begrenzung der Grösse der im Gel möglichen Kristalle ungefähr mit der vorhin gegebenen Überlegung deckt, wonach ein im Gel entstehender Kristallkeim so lange ungestört wachsen kann, bis die linearen Abmessungen des Kristalls die Maschenweite des Netzwerkes erreicht haben, und dass, sobald dies der Fall ist, entweder die das Netzwerk bildenden Fäden ausweichen, d. h. zerreißen müssen, oder das ungestörte Wachstum des Kristalls ein Ende nehmen muss. Ein Problem ist es dabei, ob ein im Innern des Netzwerkes liegender Kristall, dessen Grösse die Maschenweite des Netzwerkes gerade erreicht hat und dessen Oberfläche somit die Netzfäden berührt, eine wirkliche Hemmung in seinem Wachstum erfährt, oder ob der Eiskristall nicht einfach über die ihn berührenden Netzfäden hinwegwachsen und die störenden Netzfäden, die ja in sehr kleiner Menge (4%) vorhanden sind, mechanisch umschliessen kann.

Es zeigt sich, dass die Frage nach der von einem den Kristall umspannenden Netzfaden auf das Kristallwachstum ausgeübten Störung, sowie die Frage nach der Kraft, welcher der den Kristall umspannende Faden seitens des im Wachstum gehemmten Kristalls ausgesetzt ist, auf das etwas allgemeinere Problem der Abhängigkeit des Schmelzpunktes nicht nur von der Grösse, sondern insbesondere auch von der Form des Kristalls hinausläuft. Es wird sich, wie es plausibel ist, zeigen, dass ein Kristall gegebener Grösse, der in irgendeiner Weise gezwungen ist, eine andere als die thermodynamisch stabilste Gestalt anzunehmen, einen höheren Dampfdruck und damit

einen niedrigeren Schmelzpunkt als der thermodynamisch stabile Kristall besitzen wird (Fig. 1b). Es zeigt sich weiter, dass diese Erscheinung nicht nur für die Hemmung des Kristallwachstums in einem von Molekelfäden gebildeten Netzwerk, sondern auch in andern Fällen von in der Literatur beschriebenen Gefrierpunktsdepressionen, insbesondere für eine an dünnen Flüssigkeitsschichten beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, massgebend sein dürfte.

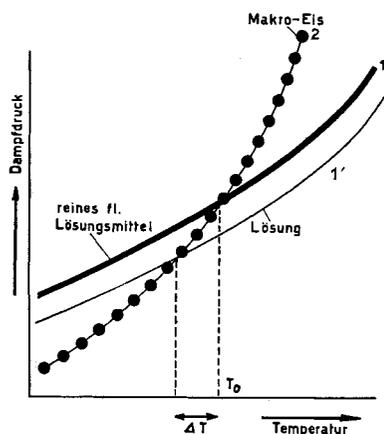


Fig. 1a.

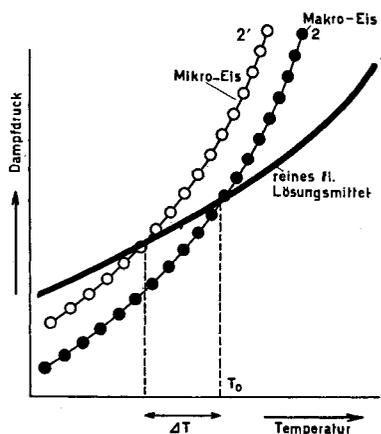


Fig. 1b.

Zweierlei Möglichkeiten der Entstehung einer Gefrierpunktserniedrigung. Wenn der Dampfdruck des reinen flüssigen Lösungsmittels (Kurve 1) durch Auflösen eines Fremdstoffes in der Flüssigkeit erniedrigt wird (Kurve 1'), so erfolgt eine Verschiebung des Gefrierpunktes, d. h. des Schnittpunktes der Dampfdruckkurven von Eis und Lösung in der Richtung tieferer Temperaturen (normaler Fall der Gefrierpunktserniedrigung).

Wenn der Dampfdruck von Mikro-Eis (Kurve 2') oder von hinsichtlich der Gestalt irgendwie instabiler Eiskristalle grösser als der Dampfdruck normal ausgebildeter Makro-Eiskristalle (Kurve 2) ist, so erfolgt gleichfalls eine Verschiebung des Gefrierpunktes in Richtung tieferer Temperaturen.

Erhöhung des Dampfdruckes der im System möglichen Eiskristalle gegenüber dem normalen makroskopischen Eis einerseits und Dampfdruckerniedrigung der Flüssigkeit andererseits sind 2 verschiedene, miteinander äquivalente und superponierbare Möglichkeiten der Entstehung einer Gefrierpunktserniedrigung.

Wir beginnen mit der bekannten, in den vorstehend zitierten Arbeiten in Erinnerung gebrachten Abhängigkeit des Schmelzpunktes eines in einer Schmelze befindlichen, den normalen Habitus besitzenden Kristalls von der Kristallgrösse³⁾, und wir nehmen der

³⁾ J. J. Thomson, Application of Dynamics. London 1888; siehe auch M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig 1939, insbes. S. 17, ferner ¹⁾ und ²⁾, sowie z. B. S. Glasstone, Physic. Chemistry, 2. Aufl., New York 1946, S. 495. Hervorgehoben sei, dass für die Dampfdruckerhöhung kleiner, in der Schmelze eingebetteter Kristalle die Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Schmelze, nicht die Grenzflächenspannung des Kristalls gegen Luft, massgebend ist.

Einfachheit halber für alles folgende an, dass dieser „normale“ Habitus die Form eines Würfels sei.

1. Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kristallgrösse bei normal ausgebildeten Kristallen.

Es sei T_0 die Temperatur, bei welcher eine makroskopisch ausgedehnte Flüssigkeitsmenge mit einem ebenfalls makroskopischen, normal ausgebildeten Kristall im Gleichgewicht steht, also die normale Schmelz- bzw. Gefrieretemperatur der Substanz. Es sei ferner ρ_{Kr} die Dichte im festen Zustande, M das Molekulargewicht der Substanz und p_0 der Dampfdruck der flüssigen oder festen Substanz bei der Temperatur T_0 .

Der Dampfdruck der makroskopisch ausgedehnten Flüssigkeit bei der Temperatur $T_0 + \delta T$ ist dann, wenn R die Gaskonstante und A die molare Verdampfungswärme der Flüssigkeit bedeutet, nach der Dampfdruckgleichung von *Clausius & Clapeyron* gleich

$$p_n = p_0 \left(1 + \frac{A}{RT_0^2} \delta T \right). \quad (1)$$

Der Dampfdruck eines makroskopischen (unendlich ausgedehnten) Eiskristalls ist entsprechend, wenn Σ die molare Sublimationswärme bedeutet, gleich

$$p_{Kr, \infty} = p_0 \left(1 + \frac{\Sigma}{RT_0^2} \delta T \right). \quad (2)$$

Wenn weiter $\sigma_{Kr, fl}$ die Grenzflächenspannung, d. h. die zur Vermehrung der Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze um 1 cm^2 aufzuwendende mechanische Energie bedeutet, so ist der Dampfdruck $p_{Kr, a}$ eines in der Schmelze befindlichen mikroskopischen Kristalls der Kantenlänge a grösser als $p_{Kr, \infty}$. Eine quantitative Beziehung zwischen $p_{Kr, a}$, $p_{Kr, \infty}$ und den weiteren bereits erwähnten Parametern ergibt sich daraus, dass mit einer Vergrösserung der Kantenlänge des Würfels von a auf $a + da$ eine Volumenvergrösserung um $3a^2 da \text{ cm}^3$ und eine Vermehrung der Oberfläche um $12a \cdot da \text{ cm}^2$ verbunden ist. Wenn wir diese Vergrösserung des in der Flüssigkeit befindlichen Mikrokristalles dadurch herbeiführen, dass wir $3a^2 da \rho_{Kr}/M$ Grammolekeln eines Makrokristalls (dessen Oberfläche sich dabei kaum ändert) unter dem Druck $p_{Kr, \infty}$ verdampfen, den Dampf von $p_{Kr, \infty}$ und $p_{Kr, a}$ komprimieren und dann am Mikrokristall kondensieren, so ist mit der angedeuteten isothermen Destillation die Arbeitsleistung

$$dA = \frac{3a^2 da \rho_{Kr}}{M} RT \ln \frac{p_{Kr, a}}{p_{Kr, \infty}} \quad (3)$$

verbunden. Gleichzeitig wird die Grenzflächenenergie zwischen Mikrokristall und umgebender Flüssigkeit um den Betrag

$$dA' = 12a da \cdot \sigma_{Kr, fl} \quad (4)$$

erhöht. Die Forderung, dass die bei der isothermen Destillation geleistete mechanische Energie gleich der durch die Zustandsänderung herbeigeführten Vermehrung der Grenzflächenenergie sei, d. h. die Gleichsetzung von (3) und (4) ergibt:

$$\frac{3a^2 da \varrho_{Kr}}{M} RT \ln \frac{P_{Kr,a}}{P_{Kr,\infty}} = 12a da \sigma_{Kr,\text{fl}} \quad (4a)$$

oder für kleine Werte von

$$\frac{P_{Kr,a} - P_{Kr,\infty}}{P_{Kr,\infty}} = \frac{4\sigma_{Kr,\text{fl}}}{a RT} \frac{M}{\varrho_{Kr}}; \quad P_{Kr,a} = P_{Kr,\infty} \left[1 + \frac{4\sigma_{Kr,\text{fl}}}{a RT} \frac{M}{\varrho_{Kr}} \right]. \quad (5)$$

Wenn wir (5) in (2) einsetzen und dabei $\Sigma \delta T / RT_0^2$ sowie die Grösse $4\sigma_{Kr,\text{fl}} M / a RT \varrho_{Kr}$ als gegenüber 1 kleine Grösse betrachten, erhalten wir

$$P_{Kr,a} = P_0 \left[1 + \frac{\Sigma}{RT_0^2} \delta T + \frac{4\sigma_{Kr,\text{fl}}}{a RT} \frac{M}{\varrho_{Kr}} \right]. \quad (6)$$

Indem wir beachten, dass die Schmelztemperatur des Kristalls der Kantenlänge a die Temperatur ist, bei welcher die (unendlich ausgedehnte) Flüssigkeit und dieser Kristall denselben Dampfdruck haben, erhalten wir durch Gleichsetzen von (1) mit (6) und Auflösen nach δT

$$\delta T_a = - \frac{4\sigma_{Kr,\text{fl}}}{a} \frac{T_0}{\Sigma - \mathcal{A}} \frac{M}{\varrho_{Kr}} \quad (7)$$

(Gefrierpunktserniedrigung von normal ausgebildetem Kristall mit Kantenlänge a gegenüber makroskopischem Kristall).

Wir erhalten also tatsächlich eine Gefrierpunktserniedrigung, welche um so grösser ist, je grösser die Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Schmelze, und um so grösser, je kleiner die Kantenlänge a des Kristalls ist.

Die Beziehung (7) lässt sich noch etwas umformen, wenn wir beachten, dass $(\Sigma - \mathcal{A})/M = 1$ gleich der spezifischen Schmelzwärme der Substanz ist und dass weiter die molekulare Gefrierpunktserniedrigung E der Substanz, d. h. die Gefrierpunktserniedrigung, welche durch Auflösen von einem Mol Fremdschmelze in 1000 g des Lösungsmittels hervorgebracht wird, gleich ist

$$E = \frac{10^{-3} RT_0^2}{1} = \frac{10^{-3} RT_0^2}{\Sigma - \mathcal{A}} M. \quad (8)$$

Man erhält damit an Stelle von (7)

$$\delta T_a = - \frac{4\sigma_{Kr,\text{fl}}}{a \cdot \varrho_{Kr}} \frac{10^3}{RT_0} E \quad (7a)$$

(Gefrierpunktserniedrigung von normal ausgebildeten Kristallen mit Kantenlänge a gegenüber makroskopischem Kristall).

Die infolge Kleinheit der Kristalle um δT_a verschobene Schmelztemperatur ist in der Literatur³⁾, insbesondere von *F. Haber*, als Spurenschmelzpunkt bezeichnet worden. Es ist vielleicht eine Folge dieser Bezeichnung, dass, soviel uns bekannt ist, eine Anwendung dieser Beziehung auf Systeme, in welchen die schmelzende oder gefrierende Substanz in grosser Menge vorhanden ist, nie in Erwägung gezogen wurde. Wir denken insbesondere an die Gefrierpunktsdepression wässriger Gele, bei welchen das Gelgerüst aus Russ oder Kaolin gebildet wird, und an den Versuch, zur Deutung dieser Gefrierpunktsdepressionen die Kapillarität des Wassers in Anspruch zu nehmen, also den Umstand, dass flüssiges Wasser in dünnen Kapillaren infolge Krümmung des Meniskus einen kleineren Dampfdruck als in weiten Rohren besitzt. Es handelt sich hier um den Versuch, die Gefrierpunktsdepression gemäss Fig. 1a (Erniedrigung des Dampfdruckes der Flüssigkeit) anstatt gemäss Fig. 1b (Erhöhung des Dampfdruckes der Kristalle) zu deuten. Literatur hierzu siehe *l. c.*¹⁾ Z. physikal. Chem., insbesondere S. 337.

2. Habitus und Schmelzpunkt eines in einer sehr dünnen Flüssigkeitsschicht befindlichen Kristalls.

Wir wenden uns jetzt dem Falle eines in einer sehr dünnen, aber unendlich ausgedehnten Flüssigkeitsschicht befindlichen Kristalls zu. Die Flüssigkeit finde sich als Schicht der Dicke s cm auf einer horizontalen, von der Flüssigkeit benetzten Unterlage ausgebreitet (Fig. 2). Auch hier nehmen wir der Einfachheit halber an, dass die normale Gestalt der zur Ausscheidung gelangenden Kristalle der Würfel sei. Solange die Kantenlänge a der in der Flüssigkeitsschicht zur Ausscheidung gelangenden Kristalle kleiner als die Dicke s der Flüssigkeitsschicht ist, gilt für die Gefrierpunktsdepression der Kristalle in Funktion von a offenbar die Beziehung (7) oder (7a).

a) Unmöglichkeit des Herauswachsens von Kristallen aus der Flüssigkeit. Sobald jedoch die Kantenlänge eines in der Flüssigkeit zur Ausscheidung gelangenden Würfels grösser als die Dicke s der Flüssigkeitsschicht wird, so muss der Kristall aus der Flüssigkeit herauswachsen. Man erkennt sofort, dass dann eine bedeutende Vermehrung der Grenzfläche eintritt und dass dann zudem ausser einer Grenzfläche Kristall-flüssig eine Grenzfläche des Kristalls gegen Luft hinzutritt. Die spezifische freie Grenzflächenenergie $\sigma_{\text{Kr., Luft}}$ wird dabei im allgemeinen viel grösser als $\sigma_{\text{Kr., fl}}$ sein.

Um die Bedingungen des Herauswachsens eines Kristalls aus der Flüssigkeit bzw. den Grad der Unstabilität eines aus der Flüssigkeit herausragenden Kristalls festzustellen, nehmen wir an, dass sich ein Würfel von der Kantenlänge $b > s$ gebildet habe (Fig. 2). Mit der Grundfläche liege der Würfel auf der die Flüssigkeitsschicht tragen-

den Ebene auf. Wegen $b > s$ ragt der Würfel um ein Stück $b - s$ aus der Flüssigkeit heraus.

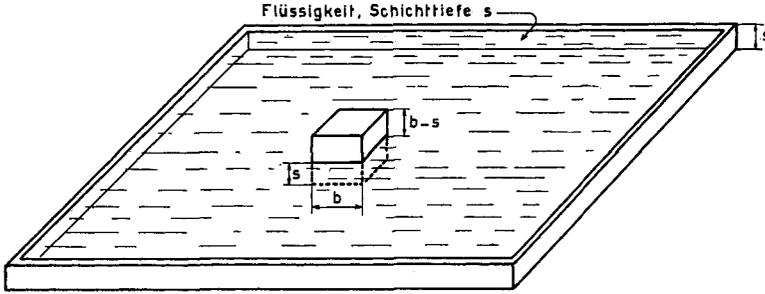


Fig. 2.

Ein Würfel der Kantenlänge b in einer Flüssigkeit der Schichttiefe s . Für $b > s$ ragt ein Teil des Kristalls aus der Flüssigkeit heraus.

Wir denken uns jetzt die Höhe des aus der Flüssigkeit herausragenden Teils des Kristalls um dz vermehrt. Die damit verbundene Volumenvergrößerung ist gleich $dz \cdot b^2$ und die Vergrößerung der Grenzfläche des Kristalls gegen die Luft gleich $4b dz$. Die Grösse der Grenzfläche des Kristalls gegen die Unterlage und des Kristalls gegen die Flüssigkeit bleibt dabei ungeändert. Ist $p_{Kr, b}$ der Dampfdruck des aus der Flüssigkeit teilweise herausragenden Kristalls der Kantenlänge b , so gilt in Analogie zu (4a):

$$dz b^2 \frac{\varrho_{Kr}}{M} RT \ln \frac{p_{Kr, b}}{p_{Kr, \infty}} = 4 b dz \sigma_{Kr, Luft} \quad (8)$$

In derselben Weise, wie wir auf Grund von (4a) die Beziehung (5) erhalten hatten, folgt aus (8):

$$p_{Kr, b} = p_{Kr, \infty} \left(1 + \frac{4 \sigma_{Kr, Luft}}{b RT} \frac{M}{\varrho_{Kr}} \right) \quad (9)$$

(für teilweise aus der Flüssigkeit herausragende Kristalle von normalem Habitus und der Kantenlänge b).

Hieraus folgt in ähnlicher Weise, wie sich aus (5) über die Beziehung (6) der Ausdruck (7) ergeben hatte, dass wir für die Gefrierpunktsdepression eines teilweise aus der Flüssigkeit herausragenden Kristalls der Kantenlänge b erhalten:

$$\delta T_b = - \frac{4 \sigma_{Kr, Luft}}{b} \frac{T_0}{\Sigma - A} \frac{M}{\varrho_{Kr}} \quad (10)$$

(für teilweise aus der Flüssigkeit herausragende Kristalle von der Form eines Würfels der Kantenlänge b).

Dies ist derselbe Ausdruck wie (7), nur dass a durch b und $\sigma_{Kr, fl}$ durch $\sigma_{Kr, Luft}$ ersetzt ist.

Da $\sigma_{Kr, Luft}$ wie erwähnt als viel grösser als $\sigma_{Kr, fl}$ betrachtet werden muss, zeigt der Vergleich von (7) und (10), dass ein Kristall, dessen Kantenlänge so gross ist, dass der Kristall eben aus der Flüssigkeit

sigkeit herausragt, eine viel grössere Gefrierpunktsdepression besitzt als ein Kristall, dessen Kantenlänge etwas kleiner ist, so dass der Kristall gerade noch in der Flüssigkeit untertaucht. Mit anderen Worten heisst das, dass das aus der Flüssigkeit herausragende Kristallstück sofort wegschmelzen muss, dass ein Herauswachsen der Kristalle aus der Flüssigkeit aus Gründen der Grenzflächenspannung nicht in Frage kommt. Selbstverständlich würde die Flüssigkeit mit einem bereits vorhandenen grossen, aus der Flüssigkeit herausragenden Kristall im Gleichgewicht sein; nur das Herauswachsen kleiner Kristalle aus der Flüssigkeit ist unmöglich.

b) Schmelzpunkt dünner, in einer Flüssigkeit befindlicher Kristallplatten. Wenn ein in der Flüssigkeit entstandener Kristallkeim, wie wir soeben gesehen haben, nicht aus der Flüssigkeit herauswachsen kann, so wird er, wenn der normale Habitus des Kristalls die Gestalt eines Würfels ist, nur so lange als Würfel wachsen, bis die Kantenlänge des Würfels gleich der Dicke s der Flüssigkeitsschicht geworden ist. Wenn alsdann eine Vergrösserung der Würfelkanten unmöglich ist, weil dann der Kristall teilweise aus der Flüssigkeit herausragen würde, so bleibt die Möglichkeit, dass der Kristallkeim trotzdem weiterwächst, indem er sich als Platte ausbildet, deren Dicke gleich oder nahezu gleich der Dicke s der Flüssigkeitsschicht ist. In diesem Fall fragen wir nach dem Schmelzverhalten einer Platte der Dicke s , welche oben und unten durch eine dünne Flüssigkeitshaut (deren Dicke viel kleiner als s sei) bedeckt sein mag. Wir betrachten sogleich den Fall, dass die linearen Abmessungen der oberen (und unteren) Begrenzungsfläche F der Platte sehr gross gegenüber s seien (dünne, planparallele Platte). Wenn wir die (von vornherein grosse) Grundfläche des Kristalls um dF vergrössern, nimmt die Grenzfläche Kristall gegen Schmelze um $2 dF$, das Volumen des Kristalls um $dF \cdot s$ zu. Ist $p_{Kr,s}$ der Dampfdruck einer beidseitig mit Flüssigkeit benetzten dünnen Kristallplatte der Dicke s cm, so ergibt sich sofort analog zu (8):

$$dF s \frac{\varrho_{Kr}}{M} RT \ln \frac{p_{Kr,s}}{p_{Kr,\infty}} = 2 dF \cdot \sigma_{Kr,fl} \quad (11)$$

oder [analog zu (5) und zu (9)]

$$p_{Kr,s} = p_{Kr,\infty} \left[1 + \frac{2 \sigma_{Kr,fl}}{s \cdot RT} \frac{M}{\varrho_{Kr}} \right] \quad (12)$$

(für in Flüssigkeit eingetauchte dünne Kristallplatte der Dicke s cm).

Daraus folgt weiter analog zu (7) und (10) für die Gefrierpunktsdepression einer grossen, aber sehr dünnen Kristallplatte (der Dicke s cm):

$$\delta T_s = - \frac{2 \sigma_{Kr,fl}}{s} \frac{T_0}{\Sigma - A} \frac{M}{\varrho_{Kr}} \quad (13)$$

(für grosse, aber dünne, in Flüssigkeit befindliche Kristallplatte der Dicke s cm).

Die Beziehung zeigt, dass eine hinsichtlich der Flächenausdehnung sehr grosse, dabei aber dünne Kristallplatte tiefer als ein in allen Dimensionen makroskopischer Kristall schmilzt. Der Vergleich mit (7) zeigt, dass die Gefrierpunktsdepression nur zweimal kleiner, also von derselben Grössenordnung ist, wie für Würfel, deren Kantenlänge a der Dicke s der dünnen Kristallplatte entsprechen würde.

Da die in einer dünnen Flüssigkeitsschicht entstehenden Kristalle in der Höhe nicht grösser als die Dicke der Flüssigkeitsschicht s werden können und da sie infolgedessen, wenn sie weiter wachsen wollen, sich als dünne Platten der Dicke s ausbilden müssen, so sehen wir, dass die Kristalle, die in einer Flüssigkeitsschicht der Dicke s überhaupt zur Ausscheidung gelangen können, gegenüber makroskopischen Kristallen unter allen Umständen eine Gefrierpunktsdepression haben werden, welche bis auf einen Faktor 2 gleich gross ist wie die Depression, welche sich ergeben würde unter der Annahme, dass in der Flüssigkeitsschicht der Dicke s überhaupt nur Kristalle von der maximalen Kantenlänge s möglich wären.

Es sei noch bemerkt, dass sich die eben durchgeführte Überlegung auch leicht auf den Fall ausdehnen lässt, dass die aus der Flüssigkeit sich ausscheidende dünne Platte nicht beidseitig mit Flüssigkeit bedeckt ist, sondern dass der Kristall mit der Unterlage einerseits, mit Luft andererseits, in direkter Berührung steht. Ist $\sigma_{\text{Kr, Unterl}}$ die spezifische Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Unterlage, $\sigma_{\text{Kr, Luft}}$ die zwischen Kristall und Luft, $\sigma_{\text{fl, Unterl}}$ die zwischen Flüssigkeit und Unterlage und $\sigma_{\text{fl, Luft}}$ die zwischen Flüssigkeit und Luft, so tritt an die Stelle von (13) einfach die Beziehung

$$\delta T_s = \frac{\sigma_{\text{Kr, Luft}} + \sigma_{\text{Kr, Unterl}} - \sigma_{\text{fl, Luft}} - \sigma_{\text{fl, Unterl}}}{s} \frac{T_0}{\Sigma - A} \frac{M}{\varrho_{\text{Kr}}} \quad (13c)$$

(für grosse, sehr dünne Kristallplatte der Dicke s cm, welche mit der einen Grenzfläche an eine feste Unterlage, mit der andern an Luft grenzt).

Es ändern sich [verglichen mit (13) oder mit (7)] die Zahlenkoeffizienten, ohne dass eine grundsätzliche Änderung an der Schlussfolgerung eintreten würde. Dünne Kristallplatten bzw. Kristalle, welche sich aus einer dünnen Flüssigkeitsschicht (der Dicke s) ausscheiden, weisen unter allen Umständen eine Gefrierpunktsdepression gegenüber makroskopischen Kristallen auf.

Wir weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, dass wichtige und sehr schöne Versuche über das Gefrierverhalten dünner, auf Salzen oder Metallen ausgebreiteter Schichten von organischen Flüssigkeiten vor einiger Zeit von *G. Karagounis*⁴⁾ durchgeführt wurden und dass dabei erhebliche Gefrierpunktsdepressionen festgestellt wurden. Zur Deutung derselben sind von *G. Karagounis* Kräfte an-

⁴⁾ *G. Karagounis*, Helv. **36**, 282, 1681 (1953); **37**, 805 (1954).

genommen worden, welche von der Unterlage auf das Substrat ausgeübt werden und welche noch in Abständen von 50 bis 100 Å eine Erhöhung der Verdampfungswärme und damit eine Erhöhung der Steilheit der Dampfdruckkurve bewirken sollen.

Wir glauben auf Grund der vorstehenden Überlegungen, dass die Annahme weitreichender, von der Unterlage auf die Flüssigkeitsschicht ausgeübter Kräfte zur Erklärung der Gefrierpunktsdepression nicht notwendig ist, indem der Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Lage des Schmelzpunktes kleiner oder dünner Kristalle zwangsläufig erfolgt und für die Erklärung der Effekte genügt.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass das Vorkommen von $\sigma_{Kr, Unterl}$ und $\sigma_{fl, Unterl}$ in Gleichung (13c) auch das Auftreten einer Abhängigkeit der Gefrierpunktsdepression von der Wahl der Unterlage durchaus erwarten lässt. Eine Beeinflussung der Verdampfungswärme von Flüssigkeit und Kristall, wie sie von *G. Karagounis* vorgeschlagen wird, dürfte bei extrem kleinen Schichtdicken in Frage kommen, so dass in jenem Gebiet, aber nur dort, eine gewisse Überlagerung verschiedener Einflüsse, wie z. B. eine Abnahme des Wertes der Grenzflächenspannung und eine Änderung der Verdampfungswärme mit sinkender Kristallgrösse, offen bleibt.

Die Annahme, dass weitreichende *van der Waals'sche* Kräfte eine Dampfdruckerniedrigung in der Flüssigkeit auf grosse Abstände (und auf diesem Wege eine Gefrierpunktserniedrigung) herbeiführen würden, ist schon auch deswegen nicht haltbar, weil man sonst verlangen müsste, dass Flüssigkeitsschichten der in Frage kommenden Dicke an einer senkrecht gestellten Wand nicht nach unten abfliessen würden; die Kondensation von Dampf an der äusseren Oberfläche der Flüssigkeit infolge der Dampfdruckerniedrigung und ein Abfliessen der Flüssigkeit an der senkrecht gestellten Wand würden nämlich zusammen ein Perpetuum mobile zweiter Art ergeben.

3. Behinderung des Wachstums eines Kristalls durch einen den Kristall umspannenden Molekelfaden.

Die nachfolgende Überlegung soll zeigen, dass auch die im ersten Abschnitt besprochene Behinderung des Wachstums eines in einer Schmelze befindlichen Mikrokristalls durch einen den Kristall umspannenden Molekelfaden auf das Problem der Abhängigkeit des Schmelzpunktes eines Kristalls von der Kristallgestalt zurückgeführt werden kann.

Wir betrachten wiederum einen in der Schmelze eingebetteten Kristall der Kantenlänge a . Er sei, wie in Fig. 3a angedeutet, durch einen um den Kristall herumlaufenden, in sich geschlossenen Faden umspannt. Der Kristall der Kantenlänge a besitzt als solcher die in Gl. (7), (7a), angegebene Gefrierpunktsdepression, d. h. bei der Temperatur $T_0 - \delta T_a$ würde der Kristall, wenn der ihn umspannende Faden

das Wachstum nicht stören würde, weiterwachsen können. Es stellt sich nun die Frage, wieweit der Faden in Wirklichkeit das Wachstum stört, bzw. unter welchen Bedingungen der störende Faden umwachsen und in den Einkristall eingebettet wird.

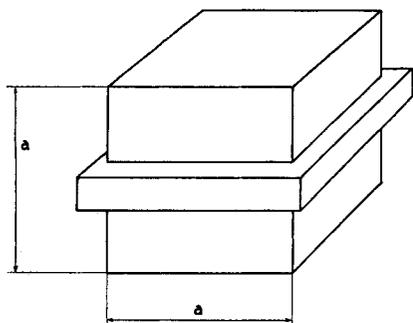


Fig. 3a.

Ein Kristallwürfel der Kantenlänge a wird von einem einzelnen Molekelfaden umspannt.

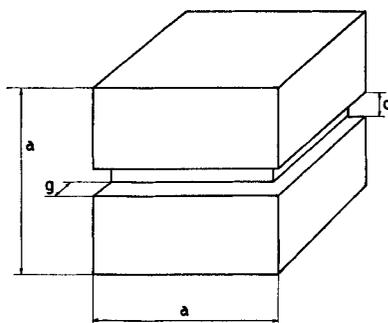


Fig. 3b.

Wenn der Kristall der Kantenlänge a trotz Vorhandenseins des ihn umspannenden Molekelfadens weiterwächst, muss sich eine den Kristall umspannende Rinne, in welcher der (in der Figur nicht eingezeichnete) Faden eingebettet ist, ausbilden. Die Rinne muss eine der Dicke des Fadens entsprechende Breite c haben, und sie wird in einem gegebenen Zeitpunkt eine Tiefe g besitzen.

Es wird sich zeigen, dass ein Weiterwachsen des Kristalls tatsächlich erfolgen kann, aber nur dann, wenn die Temperatur etwa um das Doppelte des in Gl. (7) genannten Betrages unter T_0 gesenkt wird.

Da der Faden selber nicht ins Kristallgefüge aufgenommen werden kann, wird das Weiterwachsen des Kristalls, wenn es erfolgt, in der Weise vor sich gehen, dass am weiterwachsenden Kristall, so wie es in Fig. 3b angedeutet ist, eine um den Kristall herum sich erstreckende (durch den Faden erfüllte, von Eis leere) Rinne gebildet wird. Die Rinne muss die Breite c und sie wird, in einem bestimmten Stadium des Weiterwachsens des Kristalls, die Tiefe g besitzen. Da der Faden molekulare Dimensionen besitzen soll, dürfen c und g als klein gegen die Kantenlänge a des Kristalls vorausgesetzt werden. Dieses Stadium ist, unter Weglassung des in der Rinne liegenden Molekelfadens, in Fig. 3b angedeutet.

Wenn wir nun in Fig. 3b die Kantenlänge des Kristalls von a auf $a + da$ vergrößern, so nimmt die Tiefe der Rinne von g auf $g + da$ zu, während die Breite der Rinne dieselbe, also gleich c , bleibt. Die mit der Erhöhung der Kantenlänge um da verbundene Volumenvermehrung des die Rille tragenden Würfels ist, wenn $c \ll a$ vorausgesetzt wird, praktisch gleich $3a^2 \cdot da \text{ cm}^3$, während die Vermehrung der Oberfläche gleich ist $12a \cdot da + 8a \cdot da = 20a \cdot da \text{ cm}^2$. In dieser Summe ist der Summand $12a \cdot da$ derselbe Betrag, der in Gl. (4) berücksich-

tigt wurde, während der zweite Summand, $8a \cdot da$, davon herrührt, dass die Tiefe der Rille wie erwähnt von g auf $g + da$ zugenommen hat. Bezeichnen wir mit $p_{Kr, a, gerillt}$ den Dampfdruck eines Kristalls, welcher die in Fig. 3b angedeutete Rille besitzt, so ergibt die im Anschluss an Gl. (3) und (4) angegebene Überlegung an Stelle von (5) die Beziehung

$$p_{Kr, a, gerillt} = p_{Kr, \infty} \left[1 + \frac{20}{3} \frac{\sigma_{Kr, fl}}{a RT} \frac{M}{\varrho_{Kr}} \right] \quad (14)$$

(für Kristall von Kantenlänge a , welcher von einem Molekelfaden umspannt wird, bzw. welcher die in Fig. 3b angedeutete Rille trägt),

und man erhält für die Gefrierpunktserniedrigung analog zu Gl. (7):

$$\delta T_{a, gerillt} = - \frac{20}{3} \frac{\sigma_{Kr, fl}}{a} \frac{T_0}{\Sigma - A} \frac{M}{\varrho_{Kr}} \quad (15)$$

(für Kristall von Kantenlänge a , welcher von einem Molekelfaden umspannt wird (Fig. 3a), bzw. welcher die in Fig. 3b angedeutete Rille trägt).

Diesen Beziehungen, insbesondere den Beziehungen (15) und (7), entnehmen wir, dass ein Kristall, welcher die Kantenlänge a besitzt und welcher dabei von einem Molekelfaden umspannt wird (Fig. 3a, 3b), zum Weiterwachsen eine Temperatur $T_0 - \delta T_{a, gerillt}$ benötigt, wobei $\delta T_{a, gerillt}$ durch (14) gegeben ist, während der „selbe“ Kristall mit derselben Kantenlänge a , welcher aber nicht von einem Molekelfaden umspannt wird, bereits bei der Temperatur $T_0 - \delta T_a$ stabil ist und weiterwächst, wobei δT_a durch (7) gegeben ist.

Wenn wir eine Schmelze, welche einen Kristallkeim und einen denselben umspannenden Faden enthält, abkühlen, so wird der Kristallkeim, wenn die Temperatur auf den Betrag δT_a unter die Gefriertemperatur T_0 des makroskopischen Kristalls gesunken ist, auf die vom Faden zugelassene Kantenlänge a anwachsen, dann aber infolge Behinderung durch den Faden bei dieser Kantenlänge stehenbleiben. Er wird erst weiter wachsen, wenn die Temperatur um den Betrag $\delta T_{a, gerillt}$, d. h. um $5/3 \delta T_a$, also um fast das Doppelte von δT_a , unter T_0 erniedrigt worden ist. Dann, d. h. bei dieser tieferen Temperatur, erfolgt das Weiterwachsen des Kristallkeims unter Ausbildung einer den Faden aufnehmenden Rille, welche sich, wenn a genügend angewachsen ist, über dem darinliegenden Faden schliessen wird, so dass schlussendlich der Faden im Einkristall eingeschlossen wird.

Wichtig hierbei ist, dass bei der stetigen Abkühlung des Systems nach Erreichung der vom Faden zugelassenen Kantenlänge a ein Stillstand im Kristallwachstum eintritt. Für die Kristallbildung im Innern eines Gels, welches von einem dreidimensionalen Netzwerk von Molekelfäden durchsetzt ist, hat dies zur Folge, dass die beim Abkühlen entstehenden Kristallkeime zunächst bis zu einer der Maschenweite des Netzwerkes entsprechenden Kantenlänge anwachsen können und dass alsdann ein Stillstand im Wachstum der Mikro-

kristalle eintritt. Bei der Kristallbildung im Gel hat dies praktisch die Folge, dass bei der weiteren Abkühlung in den zu einem betrachteten Eiskristall benachbarten Bereichen, während das Wachstum des betrachteten Kristalls stillsteht, andere Kristallkeime in anderer Orientierung gebildet werden und dass diese benachbarten Keime ihrerseits zu der durch die dort vorhandene Netzstruktur möglichen Grösse anwachsen, bevor der erstbetrachtete Keim sein Wachstum fortsetzen kann. Das Ergebnis wird sein, dass die in der Umgebung des zuerst gebildeten Kristalls vorhandene Substanz zum Bau von Mikrokristallen anderer Orientierung aufgebraucht ist, bevor die Temperatur erreicht ist, bei welcher der zuerst vorhandene Mikrokristall unter Einbettung des ihn umschliessenden Fadens weiterwachsen könnte und dass daher praktisch das gesamte im Gel vorhandene Lösungsmittel in Form von Mikrokristallen, deren Grösse durch die Maschenweite des Netzwerkes bestimmt wird, zur Ausscheidung gelangt.

Wesentlich richtig ist diese Beschreibung besonders dann, wenn die Maschenweite des durch das räumliche Netzwerk gebildeten Gels einigermaßen homogen ist. Bei stärkeren Unhomogenitäten des Netzwerkes bilden sich in den weiten Maschen relativ grosse Kristalle, welche ein kleines δT_a haben und welche daher die ihr Wachstum begrenzenden Netzfäden leichter (bei $\delta T = 5/3 \delta T_a$) umwachsen, oder auch, wie wir sogleich sehen werden, zersprengen können. Für relativ homogene Netzwerke ist jedoch, um es zu wiederholen, eine der Maschenweite des Netzwerkes entsprechende, ebenfalls homogene Kristallgrösse der im Gel zur Ausscheidung gelangenden Mikrokristalle zu erwarten. Das ist eine Folgerung, welche unserer an den Gelen gemachten Beobachtung eines wesentlich unterhalb T_0 , bei $T_0 - \delta T_a$ liegenden engen Gefrierintervalls genau entspricht.

4. Mechanische Beanspruchung des den Kristall umspannenden Molekelfadens als Folge der Wachstumstendenz des Kristalls.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, dass die Wachstumstendenz eines Kristalls, dessen Wachstum durch einen den Kristall umspannenden Faden gehemmt wird, zu einem Zerreißen des Fadens führen könnte, und es sei daran erinnert, dass eine teilweise Zerstörung des Gelgerüsts nach den l. c. mitgeteilten Beobachtungen beim Gefrieren von Gelen in gewissen Fällen auch tatsächlich eintritt (Gefrierschäden). Auf Grund des in Fig. 3b angedeuteten Bildes und Sachverhalts ist es möglich, über die Kraft, welche auf den in der Rille liegenden Faden ausgeübt wird, Aussagen zu machen.

Zu diesem Zweck stellen wir uns vor, dass sich das System Fig. 3b bei der der Gl. (15) entsprechenden Temperatur befindet, also bei der Temperatur, bei welcher sich die den Faden aufnehmende

Rille ausgebildet hat. Sie möge im betrachteten Zeitpunkt die in Fig. 3b angedeutete Tiefe g besitzen. Aus dieser Abbildung wird klar, dass eine Verminderung der Grenzfläche des Kristalls gegen die Schmelze um den Betrag $8a \cdot dg$ eintritt, wenn die Tiefe der Rille vom Boden der Rille her um einen Betrag dg erniedrigt wird, dass aber gleichzeitig als Folge dieser Auffüllung der Rille von innen her die Länge des in der Rille liegenden Fadens um den Betrag $8dg$ vergrössert wird. Ist \mathfrak{R} die im Faden vorhandene Spannung, so ist die mit der Längenänderung des Fadens verbundene mechanische Energie gleich $8dg \mathfrak{R}$, während die mit der Verminderung der Grenzfläche verbundene Erniedrigung der Grenzflächenenergie gleich $8a \cdot dg \cdot \sigma_{\text{Kr, fl}}$ ist. Die Gleichsetzung der Arbeitsbeträge liefert für die Kraft \mathfrak{R} , mit welcher der den Kristall umspannende Faden durch den bei der Temperatur (15) im Wachstum begriffenen Kristall auf Dehnung beansprucht wird, die Beziehung

$$\mathfrak{R} = a \cdot \sigma_{\text{Kr, fl}}. \quad (16)$$

Die Kraft ist, wie man der Beziehung (16) entnimmt, unabhängig von der Dicke des Fadens, d. h. unabhängig von der in Fig. 3b angedeuteten Breite c der für den Faden auszusparenden Rille. Tatsächlich ist die bei Auffüllung der Rille um dg vom Boden der Rille her erzielte Einsparung an Grenzfläche unabhängig von der Rillenbreite c , indem der ganze Rillenboden parallel zu sich selbst nach aussen verschoben wird. Auf Grund dieser Unabhängigkeit der Kraft \mathfrak{R} von der Rillenbreite und damit von der Fadendicke, kann der Ausdruck (16) auch dann, wenn die Rille von molekularen Dimensionen ist, als einigermaßen richtig betrachtet werden. Es muss immerhin bemerkt werden, dass die Tendenz zur Auffüllung der Rille und damit die Kraft \mathfrak{R} dann, wenn die Rille sehr schmal ist, eher grösser als gemäss Gl. (16) werden dürfte.

Nach (16) ist die auf den Faden ausgeübte Zugkraft proportional der Kantenlänge a des vom Faden umspannten Kristalls, und dies trotzdem die den Kristall aus (3a) in (3b) überführende zusätzliche Temperaturerniedrigung [$2/3$ des Betrages Gleichung (7)] mit wachsendem a abnimmt. Wenn wir für Wasser $\sigma_{\text{Kr, fl}}$ schätzungsweise gleich $10 \text{ Erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (vgl. l. c.) und für das von uns untersuchte Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gel $a = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ setzen, so wird aus (16):

$$\mathfrak{R} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Dyn}. \quad (17)$$

Bei einem Querschnitt des Fadens von $6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ würde dies einer Zugkraft von $5 \cdot 10^{10} \text{ Dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ entsprechen. Das ist ein Betrag, welcher die Reissfestigkeit von bestem Stahl um ungefähr das zehnfache übertrifft. Wie erwähnt, ist es möglich, dass die Schätzung (17) für die Zugkraft eher zu niedrig ist. Man darf daher feststellen, dass auch das beim Gefrieren beobachtete Zerreißen eines Teils der das Netzwerk bildenden Fäden verständlich ist. Es ist aber auch, eben-

falls in Übereinstimmung mit Versuchsergebnissen, verständlich, dass die auf die Gelfäden beim Gefrieren ausgeübte Kraft in vielen Fällen nicht mehr zum Zerreißen der Netzfäden ausreicht. So wurden beim Gefrieren von in Benzol gequollenen Proben von Kautschuk und auch bei Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gelen, bei welchen $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-6}$ cm war, nur geringe Gefrierschäden, also ein weitgehendes Intaktbleiben der Netzbogen festgestellt.

Zusammenfassung.

Eine Gefrierpunktserniedrigung eines z. B. verdünnt wässrigen Systems kann nicht nur dadurch zustande gebracht werden, dass, etwa durch die Gegenwart eines gelösten Stoffes, der Dampfdruck des Lösungsmittels erniedrigt wird; eine hiervon unabhängige Gefrierpunktserniedrigung tritt dann auf, wenn die Grösse der zur Ausscheidung gelangenden Lösungsmittelkristalle limitiert ist, oder wenn die Kristalle eine vom normalen Habitus abweichende Gestalt anzunehmen gezwungen sind. Dies ergibt sich daraus, dass der Dampfdruck kleiner Kristalle, sowie der Dampfdruck von im Habitus von der normalen Gestalt abweichenden Kristallen, grösser ist als der Dampfdruck normaler makroskopischer Kristalle bei derselben Temperatur. Die Dampfdruckerhöhung solcher kleiner oder im Habitus anomaler Kristalle kann zu Gefrierpunktsdepressionen von mehreren Graden Anlass geben.

Die Dampfdruckerhöhungen der Kristalle und die ihnen entsprechenden Gefrierpunktserniedrigungen werden für kleine Kristalle von normalem Habitus angegeben sowie für Kristalle, welche in einer sehr dünnen Flüssigkeitsschicht zur Ausscheidung gelangen. Es ergibt sich, dass Kristalle, welche teilweise aus der Flüssigkeit herausragen, eine viel grössere Dampfdruckerhöhung und damit eine viel grössere Herabsetzung des Schmelzpunktes aufweisen als Kristalle, welche vollständig in die Flüssigkeit eingetaucht sind. Kristalle, die in einer dünnen Flüssigkeitsschicht zu wachsen beginnen, können daher nicht aus der Flüssigkeit herauswachsen; sie sind gezwungen, eine vom normalen Habitus abweichende Gestalt, nämlich die Gestalt einer dünnen Platte anzunehmen; die Dampfdruckerhöhung und Schmelzpunktsherabsetzung einer dünnen Platte der Dicke s ist etwa halb so gross, also von derselben Grössenordnung, wie die Dampfdruckerhöhung und Schmelzpunktsdepression von Kristallwürfeln, deren Kantenlänge gleich s ist.

Bei Kristallen, welche im Innern eines Gels zur Ausscheidung gelangen, dessen Gerüst durch punktweise miteinander verknüpfte Fäden hochmolekularer Stoffe gebildet wird, stellt sich die Frage nach der Wachstumshemmung, welche ein von einem einzelnen Molekelfaden umspannter Kristall erfährt. Es ergibt sich, dass eine solche Wachstumshemmung eintritt. Der Betrag, um den die Temperatur

unter die normale Gefriertemperatur T_0 gesenkt werden muss, damit der Kristall trotz der Gegenwart des ihn umspannenden Fadens weiterwächst, ist ungefähr doppelt so gross wie die Gefrierpunktsdepression eines gleichgrossen, nicht von einem Molekelfaden umspannten Mikro-Eiskristalls.

Der von einem Molekelfaden umspannte und dadurch im Wachstum gehemmte Eiskristall übt eine Kraft auf den umspannenden Faden aus. Die Grösse dieser Kraft wird angegeben. Sie reicht, in Übereinstimmung mit vorliegenden Beobachtungen, in vielen Fällen, insbesondere bei relativ grosser Maschenweite, zum Zerreißen der die Kristalle umspannenden Fäden aus.

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

129. Untersuchungen über asymmetrische Synthesen VIII¹). Optisch aktive Hilfsalkohole mit einem asymmetrischen Kohlenstoff-Atom

von V. Prelog, Eva Philbin, E. Watanabe und M. Wilhelm.

(27. IV. 56.)

In einer Reihe von früheren Mitteilungen¹⁻⁵) wurde der sterische Verlauf von asymmetrischen Synthesen der α -Hydroxysäuren aus α -Ketosäure-estern optisch aktiver Alkohole und *Grignard*'schen Verbindungen untersucht und diskutiert. Das Augenmerk wurde dabei hauptsächlich auf den qualitativen sterischen Verlauf solcher Synthesen, d. h. auf den Zusammenhang zwischen der Konfiguration des verwendeten optisch aktiven Hilfsalkohols und des im Überschuss entstehenden Enantiomeren der α -Hydroxysäure, gerichtet. Aus dem in der Literatur vorliegenden und aus neu erhaltenem Tatsachenmaterial wurde die Regel abgeleitet, dass die Alkohole von der Konfiguration I die α -Hydroxysäuren von der Konfiguration II im Überschuss liefern. Die enantiomeren Alkohole führen selbstverständlich zu enantiomeren α -Hydroxysäuren. Die Symbole S (klein) < M (mittel) < L (gross) in der Formel I bedeuten Kohlenwasserstoff-Reste, deren Raumbeanspruchung in der angegebenen Reihenfolge steigt.

Es handelt sich hier um die Raumbeanspruchung der Reste S, M und L in der Nähe des reagierenden dreibindigen Atoms, welches bei der asymmetrischen Synthese das neue asymmetrische, tetrahedrale Atom liefert. Die schwierige Frage nach einem genauen

1) VII. Mitt.: V. Prelog, O. Ceder & M. Wilhelm, Helv. **38**, 303 (1955).

2) V. Prelog, Helv. **36**, 308 (1953).

3) V. Prelog & H. L. Meier, Helv. **36**, 320 (1953).

4) W. G. Dauben, D. F. Dickel, O. Jeger & V. Prelog, Helv. **36**, 325 (1953).

5) V. Prelog & G. Tsatsas, Helv. **36**, 1178 (1953).