

A-677d

Über  
die Abhängigkeit der Zahl der Kerne,  
welche sich in verschiedenen  
unterkühlten Flüssigkeiten bilden,  
von der Temperatur.

Von

G. Tammann.

Mit 4 Figuren im Text.

---

(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XXV. 3.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1898.)



Ueber die  
Abhängigkeit der Zahl der Kerne, welche sich in  
verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten bilden,  
von der Temperatur.

Von

G. Tammann.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Befindet sich eine Flüssigkeit in Berührung mit Krystallen, aus denen dieselbe durch Schmelzen entstanden ist, so werden unterhalb einer bestimmten Temperatur die Krystalle wachsen, oberhalb derselben aber sich verkleinern. Diejenige Temperatur, bei welcher die Änderung des Volumens mit der Zeit für beide Phasen Null wird, bezeichnet man als Schmelzpunkt oder Krystallisationspunkt.

Bei vollständiger Abwesenheit der krystallisierten Phase kann man ein begrenztes Flüssigkeitsvolumen längere oder kürzere Zeit bei Temperaturen unterhalb ihres Krystallisationspunktes erhalten, ohne dass spontan in derselben sich auch nur ein Krystall bildete. In sehr grossem Flüssigkeitsvolumen wird dagegen im Laufe bedeutender Zeiträume die Krystallisation immer spontan an einem oder mehreren Punkten eintreten. Der Schmelz- oder Krystallisationspunkt kann daher auch als diejenige Temperatur bezeichnet werden, unterhalb der die spontane Krystallisation bei grossem Flüssigkeitsvolumen oder während langer Zeiträume notwendig wird.

Der Übergang aus dem flüssigen in den krystallisierten Zustand bei ursprünglicher Abwesenheit von Krystallen beginnt immer nur an einzelnen Punkten, nie verwandeln sich erheblichere Massen der Flüssigkeit momentan in einen Krystall. Mit wachsender Unterkühlung wächst anfänglich die Zahl der Punkte, von denen aus Krystallisation eintritt, erreicht ein Maximum und nimmt ferner bei weiter wachsender Unterkühlung ab.

Aus Flüssigkeiten, die sich erheblich unterkühlen lassen, scheidet sich spontan in der Regel nicht eine Art von Krystallen, sondern ge-

wöhnlich mehrere polymorphe Arten ab. Die Kernzahl jeder dieser Arten besitzt ihr Maximum. Die Kurven der Kernzahlen verschiedener polymorpher Modifikationen ein und desselben Stoffes schneiden sich gewöhnlich, oder innerhalb eines gewissen Unterkühlungsgebietes treten gleichzeitig zwei oder auch mehrere verschiedene polymorphe Krystallarten auf.

Die Art und Weise, in der die weitere Entwicklung des spontan entstehenden Kernes vor sich geht, ist ziemlich verschieden. Gewöhnlich bilden sich Kugeln, welche immer aus sehr vielen feinen, um einen Punkt konzentrisch gruppierten Nadeln bestehen. Solch eine Kugel wächst, wenn keine Hindernisse ihr in den Weg treten, ganz regelmässig. Die feinen Nadeln sind an dem in die Flüssigkeit ragenden Ende facettiert, wodurch die Oberfläche der Kugel ein schwach rauhes Aussehen erhält. Manchmal sind die Nadeln oder doch einzelne von ihnen gröber, dann erhält die Kugel ein morgensternähnliches Aussehen, bedingt durch das Hervortreten einzelner gröberer Krystalle aus der rauhen Kugeloberfläche. Bei manchen Stoffen treten die feinen Nadeln ganz zurück, und es entstehen sternförmige Gebilde, bestehend aus einzelnen Säulchen, welche von einem Punkte aus ausstrahlen. Nicht sehr häufig bilden sich ausschliesslich isolierte regelmässige Krystalle. Alle diese verschiedenen gestalteten Gebilde, welche sich bei der spontanen Krystallisation bilden, enthalten je einen Kern, von dem aus die Krystallisation sich nach verschiedenen Richtungen gleich schnell oder im Falle einzelner Krystallindividuen ungleich schnell fortpflanzt. Da es sich hier nur um die Zahl der Krystallisationspunkte, welche sich unter bestimmten Bedingungen in einer unterkühlten Flüssigkeit bilden, handelt, so werden jene Gebilde schlechtweg Kerne genannt werden. Ihre Anzahl giebt die der Punkte, von denen aus der Übergang aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand begann.

Für die Geschwindigkeit, mit der eine unterkühlte Flüssigkeit krystallisiert, ist nicht nur die Zahl der sich in derselben spontan bildenden Kerne massgebend, sondern auch diejenige Geschwindigkeit, mit der sich die Krystallisation an der Grenze der beiden Phasen fortpflanzt. Diese bezeichnet man am besten als Krystallisationsgeschwindigkeit (K. G.) und versteht unter derselben, wenn nicht ausdrücklich die Masse eingeführt werden soll, die lineare Geschwindigkeit in mm pro Minute.

Die Abhängigkeit dieser Krystallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung ist nach früheren Untersuchungen folgende. In der Nähe des Schmelzpunktes ist die Krystallisationsgeschwindigkeit gewöhnlich gering, dieselbe wächst zuerst mit der Unterkühlung langsam an, dann

schneller und nimmt bei einer Unterkühlung von ca.  $15^{\circ}$  einen maximalen Wert an, welcher sich bei weiterer Unterkühlung nicht ändert. Erst wenn die Unterkühlung einen Betrag erhält, bei dem die Wärmekapazität des festen Stoffes zwischen dieser Temperatur und der des Schmelzpunktes gleich ist der Krystallisationswärme bei jener Temperatur, beginnt eine Abnahme der Krystallisationsgeschwindigkeit, welche dann weiter rasch in der Weise wie Reaktionsgeschwindigkeiten überhaupt mit der Temperatur abnimmt. Dieses Verhalten der K. G. ist bei der Feststellung der Anzahl der Kerne zu berücksichtigen.

Zwei Faktoren sind also von Einfluss auf die Zeit, innerhalb der eine unterkühlte Flüssigkeit sich in eine krystallisierte Masse verwandelt.

1. Das spontane Krystallisationsvermögen: die Anzahl der Kerne, die sich in der Volumeneinheit während der Zeiteinheit bildet.

2. Die Krystallisationsgeschwindigkeit.

Die Zeit, innerhalb der sich die Krystallisation vollzieht, kann durch Vergrößerung beider Faktoren oder auch jedes der beiden Faktoren sehr verkürzt werden, so dass dieselbe so gering wird, dass eine Entscheidung über die Art und Weise der Krystallisation, ob dieselbe von einigen wenigen Punkten mit grosser Geschwindigkeit vor sich gegangen ist, oder von sehr vielen Punkten aus mit nicht erheblicher Geschwindigkeit, durch Beobachtung der Flüssigkeit während der Abkühlung nicht getroffen werden kann.

Je nach der Grösse der beiden bestimmenden Faktoren wird man zwischen zwei verschiedenen Beobachtungsverfahren zu wählen haben. Ist die K. G. nicht erheblich, so wird man den Vorgang der Kernbildung bei der Unterkühlung beobachten, das Wachstum der Kerne verfolgen und Zählungen der Kerne vornehmen können. Ist dagegen die K. G. erheblich, so kann man aus der Struktur der krystallisierten Masse Schlüsse auf die Kernzahl und auch auf die Geschwindigkeit der Krystallisation ziehen.

Da der Ort der Kernbildung dem Zufall unterworfen ist, so wird die Kernzahl für kleine Volumina und kleine Zeiten ebenfalls den Charakter des Zufälligen tragen. Es steht uns aber frei, Volumen und Zeit so bedeutend zu wählen, dass das Zufällige durch das Gesetzmässige verdrängt wird. Unter dieser Voraussetzung gewinnt das spontane Krystallisationsvermögen die Bedeutung einer der Flüssigkeit eigentümlichen Eigenschaft, deren Abhängigkeit von der Temperatur, der Natur der Flüssigkeit und anderen Faktoren zu untersuchen sich lohnt.

Das Unternehmen, sich über die Kernzahl in Abhängigkeit von der Temperatur zu informieren, hat zum Zweck, die Frage zu entscheiden, ob es möglich ist, jeden beliebigen Stoff so weit zu unterkühlen, dass seine Viskosität, welche mit sinkender Temperatur zunimmt, die Grössenordnung derjenigen von Krystallen annimmt, so dass man die so unterkühlte Flüssigkeit für einen sogenannten „amorphen festen“ Stoff erklären würde. Besitzen die Kernzahlen in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum, und bilden sich bei Temperaturen unterhalb jenes Maximums, bei denen die K. G. schon gering geworden ist, nur wenige Kerne, so wird man bei genügend schneller Abkühlung jede Flüssigkeit in ein Temperaturgebiet geringer Kernzahl und geringer Krystallisationsgeschwindigkeit bringen, und in diesem die Flüssigkeit als Glas kürzere oder längere Zeit erhalten können. Kühlt man das Glas noch tiefer ab, so kann man möglicherweise in ein Zustandsgebiet gelangen, in welchem das Glas stabiler ist als eine oder mehrere der polymorphen Krystallformen (siehe Wied. Ann. **62**, p. 280 (1897)).

Erklärungen mancher der im folgenden gegebenen Resultate glaube ich in Anbetracht ihrer Neuheit und der deutlich zu Tage tretenden Schwierigkeiten ihrer Deutung schuldig bleiben zu dürfen. Die Thatsache, dass die Zahl der Punkte, von denen aus Krystallisation in der unterkühlten Flüssigkeit beginnt, auch unter günstigen Bedingungen nicht sehr erheblich ist, vielleicht 1000 Punkte pro Minute im Kubikmillimeter, also gegenüber der Zahl der Molekel gänzlich verschwindet, macht eine Reihe von Hypothesen, über deren Zulässigkeit und Zweckmässigkeit man vor der Hand wohl kaum entscheiden kann, notwendig.

Nicht geringer erscheinen mir die Schwierigkeiten, die sich der Deutung des Maximums des spontanen Krystallisationsvermögens und der Thatsache, dass häufig die Kerne zweier oder mehrerer polymorphen Modifikationen gleichzeitig erscheinen, bieten.

Man hat wohl vor allem auf diesem Gebiete das Thatsachenmaterial zu erweitern, bis man hier zu allgemeineren Anschauungen gelangen wird.

#### Methode der Kernzählung.

Will man die Zählungen der Krystallkerne auch über Temperaturgebiete erstrecken, innerhalb derer die K. G. sehr gering ist, so muss man, um die bei grossen Unterkühlungen sehr langsam wachsenden Kerne sichtbar zu machen, sich eines Kunstgriffes bedienen. Man bringt zu diesem Zweck die auf eine bestimmte Temperatur eine gewisse Zeit lang unterkühlte Flüssigkeit möglichst rasch auf eine höhere Tempe-

ratur, bei der die Krystallisationsgeschwindigkeit einen bedeutenderen Wert besitzt, und bei der die Kernzahl womöglich so gering ist, dass während der Entwicklung der Kerne bei dieser Temperatur keine neuen Kerne entstehen.

Bei diesem Verfahren wird die Flüssigkeit zuerst einmal bei fallender Temperatur, dann das zweite Mal bei steigender Temperatur durch das Gebiet erheblicher Kernzahl geführt. Es fragt sich nun, welchen Einfluss diese Manipulation auf das Resultat hat, oder um wie viel die in dieser Weise festgestellte Kernzahl von der wahren, das heisst derjenigen Kernzahl verschieden ist, welche bei momentaner Abkühlung auf die Expositionstemperatur auftreten würde.

Zur Entscheidung dieser Frage bieten sich folgende verschiedene Wege:

1. Man kann verschieden lange Zeit exponieren. Treten hierbei nach verschieden langen Expositionszeiten gleiche Zahlen von Kernen auf, so haben sich diese Kerne offenbar während der Durchschreitung von Temperaturgebieten hoher Kernzahl gebildet. Sind dagegen die Kernzahlen der Expositionszeit proportional, so haben sich die Kerne ausschliesslich oder fast ausschliesslich bei der Expositionstemperatur gebildet.

Fallen also die auf gleiche Zeiten bezogenen Kurven der bei verschiedenen Expositionszeiten bestimmten Kernzahlen zusammen, so ist diese Kurve als von derjenigen der wahren Kernzahlkurve nicht verschieden zu betrachten.

2. Man könnte verschiedene Volumina der Flüssigkeit auf ihre Kernzahl untersuchen. In diesem Falle müsste, falls kein Unterschied zwischen der wahren und der gefundenen Kernzahl existiert, die Kernzahl dem Volumen proportional sein. Hierbei ist natürlich noch zu berücksichtigen, dass die Abkühlung zweier verschieden grosser Volumen sich recht verschiedenartig vollziehen kann.

Die Versuche, welche nach diesen beiden Verfahren angestellt wurden, ergaben, dass die nach der Entwicklungsmethode festgestellte Kernzahl beim Betol und Piperin nahe proportional der Expositionszeit und dem Volumen der Flüssigkeit ist. Somit sind die folgenden Kurven der Kernzahlen des Betols und Piperins als von den wahren Kurven nicht wesentlich verschieden zu betrachten.

3. Es wäre noch möglich, sofort auf eine Temperatur zu unterkühlen, welche unterhalb der Temperatur des Maximums der Kerne liegt, und bei der die Zahl der Kerne gering ist. Nun erwärmt man auf die Expositionstemperatur und zählt bei dieser, wenn der Wert der

K. G. es zulässt, oder entwickelt zuerst, falls die K. G. zu gering sein sollte. Die so erhaltene Kurve der Kernzahl kann mit der nach dem ersten Verfahren festgestellten zusammenfallen, braucht es aber nicht notwendigerweise.

Versuche mit Betol und Piperin ergaben, dass man bei ersterem nach diesem Verfahren das Maximum der Kernzahl des Betols bei etwas höheren Temperaturen findet als nach dem ersten Verfahren. Beim Piperin wurde die Lage des Maximums nicht verändert, dagegen die Kernzahl nach letzterem Verfahren bedeutend höher als beim ersten Verfahren gefunden.

Da die Kernzahl proportional der Expositionszeit und dem Volumen der Flüssigkeit ist, so hat man wohl an der Gestalt der nach dem ersten Verfahren erhaltenen Kurven festzuhalten. Die nach dem zweiten Verfahren für das Betol festgestellte Kurve endet in einer Spitze, welche bei etwa  $+20^{\circ}$  liegt, während das Maximum der Kerne, gezählt nach dem ersten Verfahren, bei  $0^{\circ}$  liegt. Beim Betol wird durch die anfängliche plötzliche starke Abkühlung die Kernzahl verkleinert, beim Piperin bedeutend vergrössert.

Das spontane Krystallisationsvermögen ist, wie später gezeigt werden wird, eine ausserordentlich empfindliche Eigenschaft, welche in sehr hohem Masse von geringen Beimengungen abhängt. Beim Betol änderte sich dieselbe nach jedem Umkrystallisieren. Es kann daher nicht Wunder nehmen, dass die Kernzahl auch von dem Zustande, in welchem sich die Flüssigkeit vor der Annahme der Expositionstemperatur befand, abhängt.

Die Versuche, welche zur Kritik des Verfahrens angestellt wurden, sind im folgenden zusammengestellt.

Beim Betol wurden 3 Arten von Kernen bemerkt, alle waren bei ungestörter Entwicklung Kugeln strahligen Gefüges. Die erste durchsichtige Art von Kugeln, welche in sehr geringer Anzahl auftrat, wurde nur unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols bemerkt, dieselbe ist bei  $20^{\circ}$  weniger stabil als die beiden folgenden, in welche sich diese mit einer Geschwindigkeit von einigen Hundertsteln Millimetern pro Minute umwandelt. Die zweite Art der sich gewöhnlich ausscheidenden Kerne ist im folgenden mit I bezeichnet. Diese waren undurchsichtig milchweiss und schmolzen zwischen  $93-94$ . Ausser dieser Art trat zuweilen in reineren Präparaten eine durchsichtige Art von Kernen II auf, welche bei  $95-96^{\circ}$  schmolzen, also wohl die stabilste der 3 Formen repräsentieren.

Beim Piperin wurde überhaupt nur eine Art von kugelförmigen

Kernen, welche häufig das Ansehen von Morgensternen annahmen, bemerkt, diese Kerne schmolzen bei 129°.

Zu den Versuchen wurden die Substanzen geschmolzen und in dünnwandige Glasröhrchen folgender Dimensionen gebracht. Die Röhrchen wurden darauf vorsichtig zugeschmolzen, so dass sich die Substanz an den Enden des Röhrchens nicht bräunte. Die Röhrchen von  $\frac{1}{8}$  ccm Kapazität hatten eine Wandstärke von 0.15 mm, einem äusseren Durchmesser von 0.2 mm und eine Länge von 20 cm. Gewöhnlich waren sie U-förmig zusammengebogen. Die  $\frac{3}{8}$  ccm Röhrchen hatten eine Wandstärke von 1.18 mm, einen äusseren Durchmesser von 1.9 mm und die Länge von 22 cm.

Am Kopfe jeder Tabelle findet man die Temperatur, bei welcher der Inhalt des Röhrchens geschmolzen wurde, sowie die Zeit, während welcher das Röhrchen der Temperatur  $t^\circ$  in einem Wasserbade exponiert wurde, und die Temperatur des Entwicklungsbades nebst der Zeit, nach der im Entwicklungsbade die Kernzählung begonnen wurde.

#### Abhängigkeit der Kernzahl von der Expositionszeit.

Betol, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, 4 Stunden bei 70° getrocknet, untersucht nach 2 Monaten. Die Schmelze war etwas gelblich gefärbt, während die des frischen Präparats farblos war. Geschmolzen bei 100°, entwickelt in 1—2 Minuten bei 70°. Rohrkapazität  $\frac{1}{8}$  ccm. Zuerst wurde ausschliesslich 2 Minuten, dann 4 und zuletzt 6 Minuten lang exponiert. Es zeigten sich nur weisse, undurchsichtige Kerne I.

Tabelle 1.

Expositionszeit:

2 Minuten		4 Minuten			6 Minuten		
$t$	Kerne I	$t$	Kerne I		$t$	Kerne I	
— 15°	0 0	— 18°	0	0	— 17°	0	0
— 10	0 0	— 11	0	0	— 10	0	0
— 5	0 0	— 5	0	0	— 5	0	0
0.5	1 1	0.2	1	2	0.2	4	3
5.1	2 3	5.0	12	14	5.0	18	17
10.2	7 8	10.4	23	20	10.2	28	30
15.3	2 3	15.1	0	1	15.1	1	0
16.3	3 2	16.2	0	0	16.5	0	0
18.5	2 1	18.2	0	0	18.2	0	0
20.2	0 0	20.0	0	0	20.3	0	0
25.2	0 0	26.1	0	0	25.0	0	0

In der Nähe der Temperatur des Maximums ist die Kernzahl angenähert proportional der Expositionszeit. Merkwürdigerweise treten

bei 16 und 18° nach 2 Minuten noch einige Kerne auf, während nach 4 und 6 Minuten sich keine bildeten.

Hierauf wurde das soeben untersuchte Präparat dreimal aus Alkohol umkrystallisiert und 6 Stunden lang bei 80° getrocknet. Jetzt traten von —18 bis 5° in überwiegender Anzahl die durchsichtigen Kerne II auf. Die Anzahl der gewöhnlichen Kerne I betrug jetzt in diesem Temperaturintervall ca. 10% der Kerne II. Von 5° an trat dagegen die Zahl der Kerne II ganz zurück, nur bei 5° wurden noch je 2 Kerne II bemerkt. Die Versuche bei derselben Temperatur aber verschiedenen Expositionszeiten wurden hier gleich nacheinander vorgenommen, im übrigen sind alle Bedingungen genau wie beim vorhergehenden Versuche erhalten.

Tabelle 2.

$t$	Expositionszeit:			
	2 Minuten	4 Minuten	6 Minuten	
—18°	0	0	1	hauptsächlich Kerne II
—10	1	8	14	
—5	15	43	88	
0.4	65	108	148	Maximum der Kernzahl II
5.1	36	55	82	Maximum der Kernzahl I
10.1	44	50	58	ausschliesslich Kerne I
15.1	20	27	36	
19.4	14	18	22	
24.5	8	12	13	
30.2	3	2	3	

Bei Temperaturen in der Nähe des Maximums ist die Zahl der Kerne wiederum proportional der Expositionszeit, bei Temperaturen unterhalb desselben ist dieselbe bei grösseren Expositionszeiten grösser, als der Proportionalität zwischen Expositionszeit und Kernzahl zu erwarten wäre. Das Umgekehrte findet statt bei Temperaturen oberhalb der des Maximums.

#### Abhängigkeit der Kernzahl vom Volumen der Flüssigkeit.

Folgende Versuche sind unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit Röhren verschiedener Kapazität angestellt worden (siehe Tabelle 3).

Die Temperatur des Maximums der Kernzahl ändert sich mit der Menge der im Rohr eingeschlossenen Substanz nicht.

Die Zahl der Kerne ist in der Nähe der Temperatur des Maximums proportional der Menge der Substanz. Bei Temperaturen von circa 15° oberhalb der Temperatur des Maximums nimmt dieselbe etwas langsamer zu als der Proportionalität entspricht, weil die grössere

Betol, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, gleich nach dem Trocknen untersucht. Geschmolzen bei 110°. Entwickelt in 1–2 Minuten bei 70°. Expositionszeit 2 Minuten.

Tabelle 3.

Volumen des Rohres 0-125 ccm				Volumen des Rohres 0-375 ccm				
<i>t</i>	Kerne I		Kerne II	<i>t</i>	Kerne I		Kerne II	
– 10°	0	0	0	– 15°	0	0	0	0
– 5	0	0	0	– 10	0	0	9	11
0	0	1	0	0	5	4	40	35
5	2	3	0	5	14	14	0	0
10	3	4	0	10	18	19	0	0
16	40	38	0	16	120	115	0	0
20	9	7	0	20	39	28	0	0
25	3	3	0	25	10	9	0	0
30	2	2	0	30	4	4	0	0
35	1	1	0	35	1	2	0	0
42	0	0	0	42	0	0	0	0
50	0	0	0	50	0	0	0	0

Masse des dickeren Rohres während der Abkühlung kürzere Zeit bei der Expositionstemperatur verweilt als im dünnen Rohr. Dagegen wird bei Temperaturen unterhalb der Temperatur des Maximums das dickere Rohr mit der grösseren Substanzmenge während der Abkühlung längere Zeit innerhalb des Temperaturintervalls grosser Kernzahl verbleiben als das dünnere Rohr, daher muss hier die Zahl der Kerne in der grösseren Masse etwas grösser sein, als der Proportionalität nach aus der Kernzahl der kleineren Masse zu schliessen ist.

#### Kernzahl des Betols

bei anfänglicher Abkühlung derselben auf 18° und nochmaligem Erwärmen auf die Expositionstemperatur  $t^{\circ}$ .

Das Rohr von  $\frac{1}{8}$  ccm Kapazität, gefüllt mit dem zum Versuch Tabelle 2 benutzten Präparat, wurde vor jedem Versuch auf – 18°, in einer Mischung von Salz und Eis, abgekühlt und dann nach 1 Minute auf folgende Temperaturen erwärmt. Nach 5 und 10 Minuten wurde das Rohr nochmals mit der Lupe im Expositionsbad durchmustert. Da bei 5° die Krystallisationsgeschwindigkeit des Betols circa 0-0006 mm pro Minute beträgt, so müsste bei dieser Temperatur in 5 Minuten sich ein Kügelchen von 0-006 mm Durchmesser bilden, welches unter der Lupe deutlich sichtbar wäre. Bei 0°, 5° und 10° und sogar bei 15° wurden aber auch während 10 Minuten keine Kernchen sichtbar, dieselben traten erst bei 20° auf.

Tabelle 4.

$t$	Zahl der Kerne I	
	In 5 Minuten	In 10 Minuten
0.2	0	0
5.0	0	0
10.3	0	0
15.2	0	0
20.2	33	40
25.2	16	17
30.1	3	5
35.5	1	1
40.2	0	0

In diesem Falle hat die Kernkurve des Betols eine Spitze. Man könnte nun der Meinung sein, dass diese Form der Kurve für das Betol die wahre sei. Dagegen sprechen aber die Versuche, bei denen die Expositionszeit und das Volumen des Betols variiert wurden. Gegenüber der Annahme einer Spitze dieser Kurve wird man immer die eines Maximums mit steilem Abfall nach niederen Temperaturen hin leicht verteidigen können. Auf die Gestalt der Kernkurve möchte ich überhaupt kein besonderes Gewicht legen. Hier scheint dieselbe eine Spitze zu haben, in den folgenden Fällen besitzt dieselbe ein sich steil erhebendes Maximum, dagegen ergab das in Tabelle 1 untersuchte Präparat ein recht flaches Maximum. Ausserdem bemerkt man, dass sehr geringe Unterschiede in der Beschaffenheit der Präparate, die sonst kaum festzustellen sind, schon von grossem Einfluss auf das Erscheinen einer neuen polymorphen Modifikation, Kerne 2, sind. Sogar die Dimensionen des Rohres, siehe Tabelle 2, influieren auf dasselbe. Gegenüber dieser hohen Empfindlichkeit der Kernzahl ist es beachtungswert, dass sich die Lage des Maximums der Kernzahl nur unerheblich ändert.

#### Piperin. Schmelzpunkt 129°.

Dieselben Resultate, welche sich bei der Untersuchung des Betols ergaben, wurden im allgemeinen bei der Untersuchung des Piperins wiedergefunden.

Geschmolzen wurde bei 135°. Die Expositionszeit betrug 10 Minuten. Entwickelt wurde bei 100°, bis zur Zählung wurde 4 Minuten gewartet.

Zuerst wurde ein altes Präparat von citronengelber Färbung untersucht. Das Maximum der Kernzahl im Rohre III betrug 40 und lag bei 55°. Nach 8 Schmelzungen trat weiter in keiner Röhre Kernbildung ein. Eine sichtbare Änderung des Inhaltes der Röhren war nicht bemerkbar.

Darauf wurde das Präparat zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Hierdurch wurde die Farbe blasser, die Kernzahl stieg auf 80, und die Temperatur des Maximums fiel auf 40°. Nach 8 Schmelzungen war die Zahl der Kerne bei 40° wiederum stark verkleinert, in demselben Rohr ums Achtfache.

Erst nachdem das Piperin sechsmal aus Alkohol umkrystallisiert und mehrere Stunden bei 110° getrocknet war, wurden nach 20 Schmelzungen wieder fast dieselben Werte der Kernzahl, welche anfangs gefunden wurden, beobachtet.

Die in folgender Tabelle aufgeführten Zählungen wurden in der Reihenfolge, in welcher sie in der Tabelle aufgeführt sind, angestellt. Zum Schluss wurden nochmals die Versuche bei den niedrigeren Temperaturen wiederholt, um sich von der unveränderten Beschaffenheit des Piperins zu überzeugen.

Das Rohr I hatte die Länge von 26 cm, der äussere Durchmesser von 0.11 cm, eine Wandstärke von 0.02 cm und das Volumen 0.25 ccm; das Rohr II die Länge 23 cm, der äussere Durchmesser 0.18 cm, die Wandstärke 0.02 cm und eine Kapazität von 0.50 ccm; das Rohr III die Länge 4.2 cm, der äussere Durchmesser 0.53 cm, die Wandstärke 0.04 cm und die Kapazität 1.20 ccm.

Tabelle 5.

<i>t</i>	Rohr I 0.25 ccm	Rohr II 0.5 ccm	Rohr III 1.2 ccm
	Piperin	Piperin	Piperin
0	1	2	21
5	2	3	22
10	2	2	39
15	1	3	40
19	3	4	62
25	9	20	72
30	26	35	120
35	37	52	132
40	42	54	140
45	27	31	130
50	23	25	120
55	13	16	115
60	9	11	82
65	3	4	56
70	1	2	26
75	0	0	3
80	0	0	0
90	0	0	0

## Wiederholung.

$t$	Rohr I 0.25 ccm Piperin	Rohr II 0.5 ccm Piperin	Rohr III 1.2 ccm Piperin
0	1	1	18
20	4	5	58
40	39	50	148
60	6	8	76

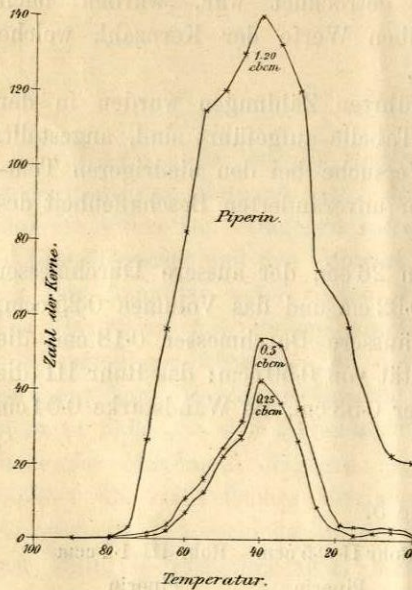


Fig. 1.

Die Lage des Maximums der Kernzahl ist auch hier unabhängig von den Dimensionen der Röhre und der Quantität Piperin. Dasselbe liegt bei  $40^{\circ}$ . Dagegen ist die Kernzahl hier auch nicht annähernd proportional dem Volumen des Piperins. Auffallend ist es, dass die Kernzahl in der Röhre I von der in der Röhre II so wenig verschieden ist.

Man übersieht die Kernzahlen des Piperins bei verschiedenen Temperaturen leicht auf beistehender Figur 1.

Wie folgende Versuche an einem anderen Piperinpräparate zeigen, ist die Kernzahl der Expositionszeit proportional. Die Versuchsbedin-

gungen sind die des vorhergehenden Versuches. Die Kapazität des Rohres betrug  $\frac{1}{8}$  ccm.

Tabelle 6.

$t^{\circ}$	Expositionszeit	Zahl der Kerne
35.1	2 Minuten	0
	4	2
	8	3
	12	5
40.2	2	4 6
	4	10
	8	19
	12	23
45.1	2	1
	4	3
	8	5
	12	7

Das Maximum der Kerne liegt also auch hier wieder bei 40°. Die Kernzahl beträgt dagegen hier nur etwa die Hälfte der des vorigen Präparates.

Schliesslich wurde das flüssige Piperin, welches schon bei 20° hart ist, im  $\frac{1}{8}$  ccm Rohr zuerst 1 Minute lang in ein Bad von 0° getaucht, dann auf die folgenden Expositionstemperaturen  $t^\circ$  gebracht. Expositionszeit 2 Minuten. Darauf wurde bei 100° entwickelt und nach 5 Minuten mit der Zählung begonnen. Tabelle 7 giebt die Resultate. Die Kernzahl ist sehr viel höher als beim vorhergehenden Versuch, trotzdem dasselbe Präparat zur Untersuchung gelangte. Das Maximum der Kernzahl liegt unverändert bei 40°.

Tabelle 7.

$t^\circ$	Zahl der Kerne	
25.2	38	32
30.1	73	62
35.2	102	96
40.1	132	141
45.2	106	111
50.2	92	96
55.3	85	88
60.1	52	43
65.2	27	24
70.2	8	7
75.1	0	1

#### Einfluss

#### von löslichen Zusätzen auf die Kernzahl des Betols.

Um zu erfahren, in welcher Weise die Kernzahl und die Temperatur ihres Maximums durch Verunreinigungen beeinflusst wird, wurden bestimmte Mengen verschiedener Stoffe zu dem zweimal umkrystallisierten Betol gefügt und mit demselben zusammen geschmolzen, so dass sich dieselben im geschmolzenen Betol lösten. Mit diesen Schmelzen wurden dann Röhrchen von 0.125 ccm Kapazität und den oben angegebenen Dimensionen gefüllt. Darauf wurden die Röhrchen möglichst vorsichtig, ohne einen Teil des Betols zu bräunen, vor der Stichflamme geschlossen. Geschmolzen wurde durchweg bei 110°, entwickelt bei 70°. Die Expositionszeit betrug bei den Temperaturen  $t$  immer 2 Minuten. Die Kerne II erschienen nur nach Zusatz von Salicylsäure.

Die Resultate, welche in folgenden Tabellen wiedergegeben werden, übersieht man am leichtesten auf Fig. 2, Seite 455.

Tabelle 8.

Betol + 0.5% Naphtalin			Betol + 0.1% Perchloräthan		
<i>t</i>	Kerne I		<i>t</i>	Kerne I	
-10°	1	0	-18°	1	0
-7	5	0	-15	6	4
-3	7	0	-10	2	0
0	18	0	-5	3	4
2	48	42	0	4	5
5	20	22	4	7	6
8	15	10	8	12	13
10	10	8	12	8	10
17	0	0	16	6	5
21	0	0	20	2	3
30	0	0	24	0	0
40	0	0	30	0	0
			40	0	0

Kurve 2

Kurve 8

Tabelle 9.

Betol + 0.1% Salicylsäure				Betol + 0.1% Bernsteinsäure			
<i>t</i>	Kerne I		Kerne II		<i>t</i>	Kerne I	
-10°	0	0	1	0	-15°	10	15
-7	0	0	10	0	-10	20	0
-3	0	0	30	0	-5	45	50
0	18	0	55	0	0	60	70
2	48	42	20	21	4	40	45
5	20	22	17	18	8	50	55
8	18	15	24	28	12	56	60
10	10	8	20	23	16	40	35
17	0	0	0	0	20	12	13
21	0	0	0	0	24	3	0
30	0	0	0	0	28	0	0
40	0	0	0	0	30	0	0

Kurve 3

Kurve 7

Tabelle 10.

Betol + 0.1% Anissäure			Betol + 5% Benzamid		
<i>t</i>	Kerne I		<i>t</i>	Kerne I	
-15°	10	9	-10°	0	0
-10	12	0	-8	1	0
-5	22	20	-3	5	6
0	38	40	0	10	14
4	45	40	4	140	130
8	60	55	8	480	500
12	80	70	12	mehr	
16	120	130	16	mehr	
20	100	90	20	800	
24	40	0	24	120	
28	6	0	28	10	8
32	0	0	32	0	1

Kurve 6

Kurve 5

Betol mit Zusätzen von 0.2 % Salicin und 5 % Salicin, sowie mit einem Zusatz von 5 % Rohrzucker ergab überhaupt keine Kerne während der Expositionszeit von 2 Min. und 10 Minuten.

Die Zusätze wirken je nach der Natur des zugefügten Stoffes sehr verschieden. Ein Teil derselben drückt die Zahl der Kerne I herab, wie Perchloräthan, und besonders Rohrzucker und Salicin. Ein anderer Teil erhöht dieselben, wie Bernsteinsäure, besonders stark wirken Anissäure und Benzamid. Eine sehr geringe Wirkung auf die Zahl der Kerne übt Naphtalin aus. Salicylsäure drückt die Zahl der Kerne I herab und erhöht die der Kerne II.

Der Einfluss, welchen die Gegenwart auch sehr geringer Mengen anderer Stoffe auf den Übergang einer Flüssigkeit in den festen Zustand ausübt, ist also sehr erheblich. Derselbe erinnert an die grosse Empfindlichkeit der Bläschenbildung in

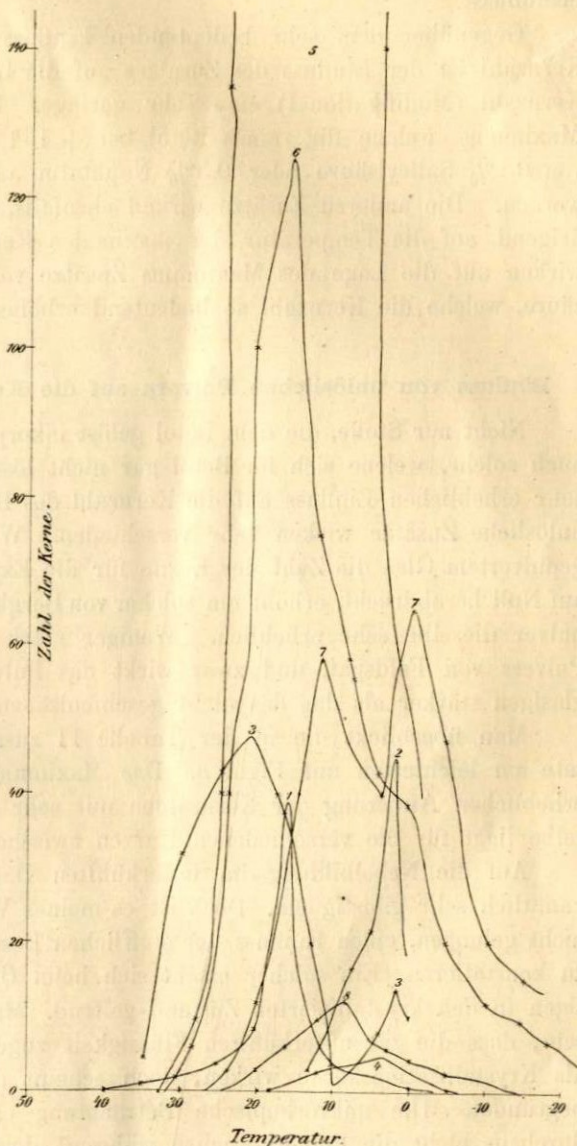


Fig. 2.

- 1 Betol zweimal umkrystallisiert. 2 Betol + 0.5% Naphtalin.  
 3 Betol + 0.1% Salicylsäure. 4 Betol einmal umkrystallisiert.  
 5 Betol + 5% Benzamid. 6 Betol + 0.1% Anissäure.  
 7 Betol + 0.1% Bernsteinsäure. 8 Betol + 0.1% Perchloräthan.

einem Wasserdampfstrahl. Nach R. v. Helmholtz und Richarz<sup>1)</sup> wird die Färbung desselben durch sehr geringe Mengen anderer Stoffe stark beeinflusst.

Gegenüber dem sehr bedeutenden Einfluss von Zusätzen auf die Kernzahl ist der Einfluss des Zusatzes auf die Lage des Maximums der Kernzahl (Modifikation I) eine sehr geringe. Die Temperatur dieses Maximums, welche für reines Betol bei  $+16^{\circ}$  liegt, ist durch Zusatz von 0.1% Salicylsäure oder 0.5% Naphtalin auf  $+2^{\circ}$  herabgedrückt worden. Die anderen Zusätze wirken ebenfalls, aber schwächer erniedrigend, auf die Temperatur der maximalen Kernzahl. Am wenigsten wirken auf die Lage des Maximums Zusätze von Benzamid und Anisäure, welche die Kernzahl so bedeutend erhöhen.

#### **Einfluss von unlöslichen Pulvern auf die Kernzahl des Betols.**

Nicht nur Stoffe, die dem Betol gelöst inkorporiert wurden, sondern auch solche, welche sich im Betol gar nicht lösen können, üben einen sehr erheblichen Einfluss auf die Kernzahl des Betols aus. Auch solche unlösliche Zusätze wirken sehr verschieden. Während ein Zusatz von gepulvertem Glas die Zahl der Kerne für die Expositionszeit 2 Minuten auf Null herabdrückt, erhöht ein solcher von Bergkrystall oder Schmirgelpulver dieselbe sehr erheblich. Weniger stark wirkt ein Zusatz des Pulvers von Feldspat, und zwar wirkt das Pulver des geschmolzenen glasigen stärker als das des nicht geschmolzenen krystallisierten.

Man überblickt die in der Tabelle 11 zusammengestellten Resultate am leichtesten auf Figur 3. Das Maximum wird trotz der sehr erheblichen Änderung der Kernzahlen nur sehr wenig beeinflusst, dasselbe liegt für die verschiedenen Kurven zwischen  $16^{\circ}$  und  $8^{\circ}$ .

Auf die Nebelbildung im unterkühlten Dampfe wirkt Staub bekanntlich sehr günstig ein. Doch ist es meines Wissens in diesem Falle nicht gelungen, einen Einfluss der stofflichen Beschaffenheit des Staubes zu konstatieren. Ein solcher macht sich beim Übergang aus dem flüssigen in den krystallisierten Zustand geltend. Man könnte der Meinung sein, dass die zur unterkühlten Flüssigkeit zugefügten Pulverkörnchen als Krystallisationskerne wirken, doch scheint diese Vermutung nicht begründet. Die mikroskopische Betrachtung ergab, dass die Kerne durchaus nicht die Pulverkörnchen während ihrer Bildung bevorzugen, sondern die Kernbildung hauptsächlich zwischen denselben vor sich ging.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 40, 161 (1890).

Zu dem zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Betol wurden folgende Stoffe in der Form von feinen Pulvern, in der Masse von 0.5% der Betolmenge gefügt. Mit diesen Gemengen wurden Röhren von den früheren Dimensionen (S. 446) gefüllt. Geschmolzen wurde bei 110°, entwickelt bei 70°. Die Expositionszeit betrug immer 2 Min. Es folgt zuerst eine Versuchsreihe mit Betol, welches keinen Zusatz enthielt. Das Resultat dieses Versuchs stimmte mit dem des früheren, Tabelle 3, überein. Solche Kontrollversuche wurden mehrmals wiederholt, sowohl mit Röhren, die vor einigen Tagen gefüllt waren, als auch mit solchen frischer Füllung. Die Resultate dieser Kontrollversuche sind nicht aufgeführt worden. Dieselben stimmten mit denen der angeführten Versuche ganz befriedigend.

Bei all den folgenden Versuchen trat ausschliesslich die Modifikation I auf.

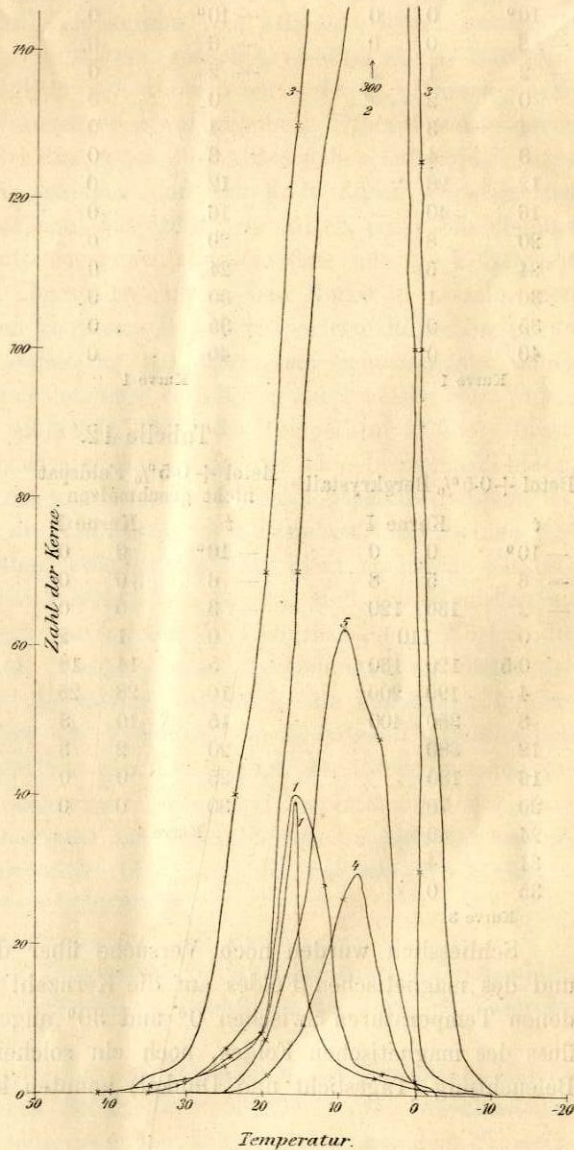


Fig. 3 (S. 458).

- 1 und 1 Betol zweimal umkrystallisiert. 2 Betol + 0.5% Schmirgel.
- 3 Betol + 0.5% Bergkrystall. 4 Betol + 0.5% Feldspat.
- 5 Betol + 0.5% Feldspat (geschmolzen).

Tabelle 11.

Betol ohne Zusatz		Betol + 0.5% Glaspulver		Betol + 0.5% Schmirge	
<i>t</i>	Kerne I	<i>t</i>	Kerne I	<i>t</i>	Kerne I
- 10°	0 0	- 10°	0	- 10°	0 0
- 6	0 0	- 6	0	- 6	1 1
- 2	1 3	- 2	0	- 2	4 2
0	2	0	0	0	30
4	3	4	0	0.5	100 105
8	4	8	0	4	160 175
12	28	12	0	8	300 330
16	40	16	0	12	300
20	8	20	0	16	70
24	5	24	0	20	13
30	1	30	0	24	6
35	0	35	0	30	1
40	0	40	0	35	0
Kurve 1		Kurve 1		Kurve 2	

Tabelle 12.

Betol + 0.5% Bergkrystall		Betol + 0.5% Feldspat nicht geschmolzen		Betol + 0.5% Feldspat geschmolzen	
<i>t</i>	Kerne I	<i>t</i>	Kerne I	<i>t</i>	Kerne I
- 10°	0 0	- 10°	0 0	- 10°	0 0
- 6	5 8	- 6	0 0	- 6	0 0
- 2	130 120	- 3	0 0	- 3.5	0 0
0	110	0	1 2	0	2 2
0.5	120 130	5	14 18	5	50 45
4	190 200	10	28 25	10	60 65
8	350 400	15	10 8	15	28 22
12	380	20	2 3	20	7 8
16	130	25	0 0	25	2 1
20	70	30	0 0	30	0 0
24	40	Kurve 4		Kurve 5	
31	4				
35	0				
Kurve 3					

Schliesslich wurden noch Versuche über den Einfluss des Lichtes und des magnetischen Feldes auf die Kernzahl des Betols bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 30° angestellt. Weder ein Einfluss des magnetischen Feldes, noch ein solcher verschieden intensiver Beleuchtung (Tageslicht und Dunkel) konnten konstatiert werden.

#### Die Maxima der Kernzahlen anderer Stoffe.

Ausser Betol und Piperin wurden noch einige andere Stoffe etwas genauer auf ihre Kernzahlen hin untersucht. Diese Stoffe wurden nicht

weiter gereinigt, sondern als käufliche Präparate direkt untersucht. Zu diesem Zweck wurden sie im Probierglase vorsichtig über der Spiritusflamme geschmolzen. In die Schmelze wurde dann ein frisch ausgezogenes, an beiden Enden offenes Kapillarrohr vom äusseren Durchmesser 0.5 bis 1 mm und der Länge ca. 20 cm, getaucht, so dass in das Röhrchen ein Sälchen der Flüssigkeit von 4 bis 5 cm aufstieg. Dieses wurde dann durch vorsichtiges Ansaugen etwas gehoben. Hierauf wurde durch vorsichtiges Anwärmen des Rohrendes die an demselben haftende Flüssigkeit zu kälteren Stellen getrieben und das Ende durch Verschmelzen geschlossen. Darauf liess man das Röhrchen mittels einer Stichflamme über der Flüssigkeitssäule zusammenfallen, so dass nun die Flüssigkeit vollständig nach aussen abgeschlossen war, und Kerne in dasselbe von aussen her nicht gelangen konnten. Das so präparierte Röhrchen wurde in ein Bad von der Temperatur  $10^{\circ}$  über dem Schmelzpunkt seines Inhaltes getaucht, nachdem letzterer vollständig geschmolzen war, wurde das Röhrchen möglichst schnell in Bäder der Temperatur  $t^{\circ}$  übergeführt.

Diese Art der Beobachtung lässt nicht nur eine bequeme Zählung, bezw. Schätzung der Kerne und ihrer Krystallisationsgeschwindigkeit zu, sondern gestattet auch, die Viskosität der Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade zu beurteilen. Solange die Flüssigkeit noch eine Viskosität von der Ordnung der gewöhnlichen besitzt, sind die Menisken an den Enden des Röhrchens wie gewöhnlich Kugelschalen. Wächst die Zähigkeit, so bilden sich trichterförmige Vertiefungen an Stelle der Menisken. Je tiefer und je spitzer letztere in die Flüssigkeit hineinziehen, umso grösser wird die Viskosität der Flüssigkeit. Schliesslich platzt die glasartige Masse von den Glaswänden des Röhrchens ab, wonach Interferenzfarben erscheinen. Manchmal zerplatzt auch der glasähnliche Zylinder an einer oder mehreren Stellen, die sich hierbei bildenden Sprünge haben denselben Charakter, der uns von den Sprüngen im gewöhnlichen Glase her bekannt ist.

Die etwas näher untersuchten Stoffe sind:

1. Allylthioharnstoff, 2. Chinasäure, 3. Chloralurethan, 4. Cinchonidin, 5. Dulcitol, 6. Mannit, 7. Narkotin, 8. Rechtskampfersäure, 9. Resorcin, 10. Santonin, 11. Vanillin.

Es stellte sich heraus, dass mit Ausnahme des Narkotins, Dulcits und Mannits alle anderen Stoffe in mindestens zwei verschiedenen Formen auftreten. Für jede derselben findet man ausser dem Schmelzpunkt des ursprünglichen Präparats, nach den Angaben des Beilstein'schen Handbuchs, noch die Schmelzpunkte der verschiedenen Kernarten. Letztere sind mit Ziffern in der Reihenfolge ihrer Schmelzpunkte be-

zeichnet. 1 bezieht sich auf die Kernart höchsten Schmelzpunktes. Ferner findet man noch Angaben über die Krystallisationsgeschwindigkeit, dieselben stellen nur rohe Schätzungen dar. Ebenso können die Angaben über die Kernzahl, wenn dieselbe 20 übersteigt, nur die Bedeutung von Schätzungen in Anspruch nehmen.

Die folgenden Versuche hatten hauptsächlich den Zweck, über das Verhältnis der konstanten maximalen K. G. zweier polymorphen Modifikationen und über die Lage der Maxima ihrer Kernzahlen zu orientieren.

Unseren bisherigen Erfahrungen gemäss ist die Modifikation mit höherem Schmelzpunkt die stabilere, in diese wandelt sich die Modifikation mit niederem Schmelzpunkt unterhalb des letzteren bei Berührung um. Man bemerkt, dass häufig die K. G. der stabileren Form 1. grösser ist als die der weniger stabilen, so beim Santonin, Resorcin, bei der Rechtskampfersäure und dem Cinchonin. Dagegen tritt der umgekehrte Fall beim Cinchonin, bei der Bildung von 2 und 3, und auch beim Allylthioharnstoff ein. Im letzteren Falle mögen übrigens nicht die beiden maximalen konstanten K. G. zur Schätzung gelangt sein.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Lage des Maximums der Kernzahl verschiedener Modifikationen. Man bemerkt, dass in der Mehrzahl der Fälle das Maximum der stabileren Modifikation bei Temperaturen unterhalb der des Maximums der weniger stabilen Kerne liegt. Doch gilt diese Regel nicht ausnahmslos. Bei der Rechtskampfersäure findet man z. B. die umgekehrte Lage. Auch beim Phosphor liegt das Maximum der Kernzahl der roten Modifikation höher als das der weniger stabilen gelben. Auf 200° erhitzter flüssiger Phosphor wandelt sich nach Hittorf<sup>1)</sup> in roten nicht um. Bei 260° ist die Umwandlung sehr langsam, dieselbe wird dann bei höheren Temperaturen schneller, da hier offenbar die Kernzahl und die K. G. schnell wächst. Hittorf erwärmte das eine Ende eines mit gelbem Phosphor beschickten Rohres auf 255°, das andere leere Ende des Rohres auf 358° und erwartete, da die Dampfspannung des gelben Phosphors bei 255° die des roten Phosphors bei 358° übertrifft, dass sich im heisseren Rohrende roter Phosphor niederschlagen würde. Das erwartete Resultat trat aber nicht ein, offenbar weil das spontane Krystallisationsvermögen des roten Phosphors aus der Gasphase bei 358° noch zu gering ist. Sollte solch ein Versuch gelingen, so müsste man die Temperatur beider Rohrenden noch steigern, um ins Gebiet höherer Kernzahlen zu gelangen.

Man wird im folgenden bemerken, dass sehr häufig in einer überkalteten Flüssigkeit bei derselben Temperatur zwei und sogar drei ver-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 126, 193—228 (1865).

schiedene polymorphe Modifikationen gleichzeitig auftreten. Eine Regel, welche uns den Übergang eines weniger stabilen Systems in andere höherer Stabilität zu bestimmen gestattet, kann man also auf Grundlage unserer bisherigen Erfahrung nicht aufstellen. Sucht man sich das, was eine solche Regel zu leisten hätte, durch ein Modell zu vergegenwärtigen, so wird man wohl auch a priori die Möglichkeit des Bestehens einer solchen Regel in Zweifel ziehen.

Ruht ein doppelarmiger Hebel auf einer grobfacettierten Schneide, eine verdorbene Wage, so kann solch ein System verschiedene Gleichgewichtslagen verschiedener Stabilität annehmen. In welcher derselben es beim Schwingen stehen bleiben wird, hängt nicht nur von der lebendigen Kraft des Systems, sondern auch von der dem System eigentümlichen Reihenfolge der Facetten verschiedener Breite ab.

### Allylthioharnstoff.

Es entstehen drei Arten verschiedener Krystalle:

1. sehr durchsichtige säulenförmige Krystalle. Schmelzpt. etwas über 74°
2. durchsichtige Kugeln. „ 73—74°
3. undurchsichtige milchweisse Kugeln. „ bei 70°

Bei 0° ist die Krystallisationsgeschwindigkeit der Kerne 3 am grössten, und am geringsten die der Kerne 1. Bei 0° werden die Kerne 3 nach einigen Sekunden sichtbar, die einzelnen Krystalle 1 waren im Laufe einer Minute noch nicht sichtbar.

Die Röhren waren in diesem Falle die erwähnten  $\frac{1}{8}$  ccm Röhren. Rohr 1 war mit zweimal aus Wasser umkrystallisiertem Allylthioharnstoff, getrocknet über  $H_2SO_4$ , gefüllt. Rohr 2 mit käuflichem Allylthioharnstoff gefüllt. Expositionszeit 1 Minute, entwickelt bei 60°, geschmolzen bei 80°.

Rohr 1.			Rohr 2.		
<i>t</i>	Kerne 3	Säulen 1	<i>t</i>	Kugeln 2	Säulen 1
40°	0	0	40°	1	—
15	1	0	15	5	—
0	5	15	0	—	100
—20	0	40	—20	—	200

Das Maximum der Kernzahl der dritten Modifikation liegt bei 0°, dasjenige der zweiten scheint bei +15 zu liegen, und das der ersten liegt unter —20°.

Chinasäure. Schmelzpunkt 161°.

Zwei Arten von Kernen:

1. Klare Säulen, welche bei  $0^\circ$  und  $-15^\circ$  in grosser Menge entstehen und beim Entwickeln bei  $140^\circ$  sichtbar werden. Schmelzpunkt  $157$  bis  $158^\circ$ .
2. Durchscheinende Kugeln, deren K.G. bei  $100^\circ$  so gering war, dass während der Expositionszeit von 5 Minuten die Kerne nicht sichtbar wurden. Schmelzpunkt  $153^\circ$ .

Geschmolzen bei  $170^\circ$ , exponiert 1 Minute, entwickelt bei  $140^\circ$ .

Rohr 1. Äusserer Durchmesser 2 mm, Länge 10 cm		Rohr 2. Äusserer Durchmesser 0.7 mm, Länge 5 cm	
$t$	Kerne 2	$t$	Kerne 2
130	0		
120	0		
90	20	86	13
80	50	71	100
74	70	61	200
60	110	51	200
50	120	40	200
40	80	30	100
21	50	15	13

Merkwürdigerweise ist die Zahl der Kerne im kleineren Rohr viel grösser als im grösseren.

Das Maximum der Kernzahl der weniger stabilen Modifikation 2 liegt bei  $50^\circ$ , bei  $20^\circ$  beginnen die stabileren Kerne 1 aufzutreten. Das Maximum ihrer Kernzahl liegt unter  $-15^\circ$ .

Chloralurethan. Schmelzpunkt  $102^\circ$ .

Zwei Kernarten:

1. Einzelne kleine Säulen, nur selten untereinander verwachsen. Schmelzpunkt  $102^\circ$ .
2. Trübe Kugeln, deren K.G. bei  $70^\circ$  3 mm pro Minute beträgt. Bei  $80^\circ$  zerfallen dieselben teils in schlecht ausgebildete Säulchen, Schmelzpunkt  $102^\circ$ , teils in Flüssigkeit.

Die Kerne 2 entstehen zwischen  $70^\circ$  und  $20^\circ$ . Bei  $30^\circ$  ist die Anzahl der Kerne 1 und 2 fast gleich. Auch unterhalb  $30^\circ$  entstehen noch Kerne 2, doch tritt, je tiefer die Expositionstemperatur, umso mehr ihre Anzahl zurück.

Zuerst wurde zwischen  $80^\circ$  und  $30^\circ$  die Gesamtzahl der Kerne geschätzt, welche während der Expositionszeit von 0.5 Min. sichtbar wird. Unterhalb  $30^\circ$  wird die K.G. so gering, dass Kerne erst nach 1 Min. sichtbar werden; ihre Zahl ist dann sehr erheblich. Deshalb wurde unter  $30^\circ$  bei  $92^\circ$  entwickelt. Bei  $-15^\circ$  wurde verschieden lange Zeit

exponiert, um zu erfahren, ob sich die hier auftretenden Kerne bei dieser Expositionstemperatur bilden, oder ob dieselben während der Abkühlung und Erwärmung entstehen. Man ersieht, dass die Zahl der Kerne von der Expositionszeit unabhängig ist, dass sich also bei  $-15^{\circ}$  keine Kerne mehr bilden.

Die Anzahl der Kerne in folgender Tabelle ist der Übersichtlichkeit wegen auf  $\frac{1}{4}$  Min. reduziert.

$t$	Rohr 1. Äuss. Durchm. 0.6 mm, Länge 5 cm		Rohr 2. Äuss. Durchm. 0.4 mm, Länge 4 cm		
	78°	0		Gesamtzahl der Kerne	0
70	1			0	
61	5			4	
50	20			17	
40	35			25	
15	100	0	fast ausschliesslich Kerne I	50	0
0	40	50		30	30
-15	$\frac{1}{4}$ Min.	16	16	10	12
-15	$\frac{1}{2}$ „		16	9	10
-15	1 „	17	18	10	11

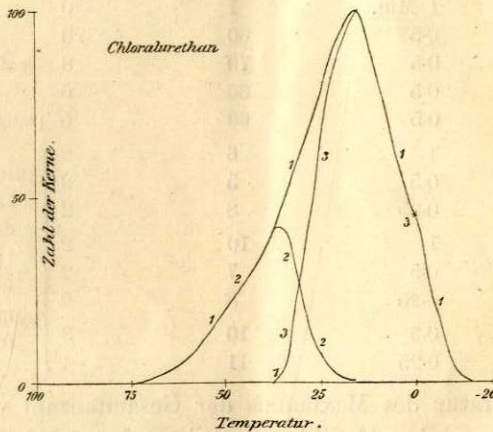


Fig. 4.

Cinchonidin. Schmelzpunkt  $210^{\circ}$ .

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt; die eine mit der Schmelze, welche sofort ins Röhrchen (0.6 mm äuss. Durchm., 6 cm Länge) gefüllt war, und die andere mit einer Schmelze, die sich ungefähr 15 Minuten im offenen Probierring bei  $220^{\circ}$  befunden und sich durch Oxydation gebräunt hatte. Im ersten Fall treten nur Kerne, bestehend aus groben, radial geordneten Säulen, auf. Ihre K.G. war recht bedeutend;

siehe folgende Tabelle. Vor der Kernzählung wurde nicht entwickelt. Das Maximum der Kernzahl dieser Modifikation liegt bei 100°.

Zwischen 170° und 120° in 1 Min.				0 Kern	Krystallisationsgeschwindigkeit
"	125	"	"	1 "	135° 30 mm pro Min.
"	120	"	"	4 "	125 5 "
"	106	"	"	12 "	118 2 "
"	94	"	nach 5 Min. wurden 18 Kernchen sichtbar	107	0.5 "
"	80	"	nach 15 Min. wurden 15 Pünktchen sichtbar	105	0.3 "

In der zweiten Füllung traten die oben gezählten Kerne überhaupt nicht auf, dafür aber Kerne, welche bei 198° schmolzen, und deren K. G. bei 170° nur 5 mm pro Minute betrug, und andere, welche bei 185° schmolzen, und deren K. G. bei 170° 10 mm pro Minute betrug. Es konnte, weil sich diese beiden Arten kugelförmiger Kerne dem Aussehen nach wenig voneinander unterschieden, nur die Gesamtzahl der Kerne gezählt werden.

t	Expositionszeit	Geschmolzen bei 220°, entwickelt bei 170°.	
		Rohr 1. Äuss. Durchm. 0.8 mm, Länge 6 cm	Rohr 2. Äuss. Durchm. 0.3 mm, Länge 3 cm
130°	1 Min.	1	0
100	0.5	60	20
70	0.5	70	8 sehr zähflüssig
50	0.5	60	6
35	0.5	60	5 glasig, platzte v. d. Wand ab
15	1	6	2
15	0.5	5	2
15	0.25	8	2
0	1	10	2
0	0.5	7	2
0	0.25	8	2
15	0.5	10	3
15	0.25	11	4

diese Kerne haben sich also nicht bei der Expositionstemperatur, sondern während der Erwärmung und Abkühlung gebildet.

Die Temperatur des Maximums der Gesamtanzahl von Kernen der beiden weniger stabilen Modifikationen liegt bei 100°. Bei 100° liegt auch das Maximum der Kernzahl der stabilsten Modifikation.

Dulcit. Schmelzpunkt 188°.

Es wurde nur eine Art von Kernen, bestehend aus groben, radial geordneten Säulen, Schmelzpunkt 188°, bemerkt. K. G. 15 mm pro Min. bei 140—125°.

Geschmolzen wurde bei 195°. Da die K. G. auch bei 90° noch erheblich war, brauchte nicht entwickelt zu werden.

$t$	Expositionszeit	Rohr. Äuss. Durchm. 0.5 mm, Länge 5 cm
168°	1 Min.	0
155	1	1
140	0.5	1
125	0.5	2
92	0.25	sehr viele Kerne
15 } 0 }	klares Glas, welches nach 15 Stunden nicht entglast. Beim Erwärmen auf 170° ist die Entglasung sofort beendet.	

Maximum der Kernzahl bei ungefähr 80°.

Mannit. Schmelzpunkt 166°.

Es wurde nur eine Art von Kernen, Schmelzpunkt 166°, K. G. bei 130° ca. 80 mm pro Minute bemerkt.

Geschmolzen wurde bei 174°, da die K. G. bei 50° nicht unerheblich ist, so brauchte nicht entwickelt zu werden.

$t$	Expositionszeit	Rohr. Äuss. Durchm. 0.5 mm, Länge 5 cm
130°	1 Min.	0
116	1	0
100	0.2	20
82	0.2	30
58	0.2	60
15 } 0 }	klares Glas, welches in 12 Stunden nicht entglaste. Kry- tallisiert beim Erwärmen auf 130° sofort vollständig.	

Maximum der Kernzahl bei ca. 40°.

Narkotin. Schmelzpunkt 175°.

Es wurde nur eine Art von Kernen, ziemlich durchsichtige Kugeln, vom Schmelzpunkt 175°, deren K. G. bei 120° ca. 0.5 mm pro Minute betrug, bemerkt.

Geschmolzen wurde bei 185°, entwickelt bei 160°, Expositionszeit 1 Minute.

$t$	Rohr 1. Äuss. Durchm. 1 mm, Länge 4 cm	Rohr 2. Äuss. Durchm. 0.5 mm, Länge 4 cm
163°	0	0
155	3	1
140	4	2
120	1	1
100	0	0
80	0	0
60	0	0 sehr zähflüssig (tiefe Trichter)
15	0	0 glasig, sprang vom Rohr ab
0	0	0
-15	0	0

Maximum der Kernzahl bei 140°.

## Rechtskampfersäure.

2 Modifikationen vom Schmelzpunkt  $187^{\circ}$  und  $178^{\circ}$  bekannt. Ausser diesen wurden noch folgende gefunden:

1. Längliche Plättchen zu Sternen vereinigt, welche sich selten zwischen  $130^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  bilden, Schmelzpunkt  $170-172^{\circ}$ , K. G. 1—2 mm pro Minute.
2. Durchscheinende Kugeln, die unterhalb  $110^{\circ}$  in grösserer Menge auftreten, K. G. bei  $110^{\circ}$  0.5 mm pro Minute, Schmelzpunkt  $158-160^{\circ}$ .
3. Dem Aussehen nach von 2 nicht zu unterscheiden, Schmelzpunkt  $152-154^{\circ}$ .
4. Undurchsichtige Kerne, welche sich nur in den Krystallen 2 und 3 unterhalb  $114^{\circ}$  bilden. Diese Kerne besitzen eine Bildungsgeschwindigkeit von ca. 0.5 mm. Beim Erwärmen wurden diese undurchsichtigen Kerne bei  $120^{\circ}$  wieder durchsichtiger. Umwandlungspunkt von 2 und 3 in 4 liegt zwischen  $115^{\circ}$  und  $120^{\circ}$ .

Geschmolzen wurde bei  $190^{\circ}$ . Es wurde nicht entwickelt, sondern bei der Expositionstemperatur gezählt.

Zwischen  $180^{\circ}$  und  $130^{\circ}$  während je 1 Min. kein Kern.

122	„	3 Kerne, alle 1.
115	„	5 Kerne, 1 Kern 1, 4 Kerne 2.
113	„	8 Kerne, Kerne 2 und 3.
110		0.25 Min. sehr viele Kerne 2 und 3. Nach 0.5 Min. alles krystallisiert. Nach weiteren 0.5 Min. 8 undurchsichtige Kerne 4.
90		in 10 Sek. alles vollständig krystallisiert in Modifikation 2 und 3, nach weiteren 15 Sek. 30 undurchsichtige Kerne 4.
80		in 10 Sek. alles trübe, nach weiteren 15 Sek. noch trüber
70		ebenso wie bei $80^{\circ}$ .
60		die Nachtrübung tritt noch schneller ein.
40		zum Teil glasig, zum Teil krystallisiert.
20	}	längere Zeit ganz klar, krystallisiert beim Erwärmen
0		

Das Maximum der Kernzahl der Modifikation 1 liegt bei  $120^{\circ}$ , dasjenige der Gesamtanzahl der Kerne 2 und 3 zwischen  $80^{\circ}$  und  $60^{\circ}$ .

Resorcin. Schmelzpunkt  $110^{\circ}$ .

Es wurden drei Arten von Kernen bemerkt.

1. Kerne grobstrahligen Gefüges, welche eine sehr bedeutende K. G. besitzen. Schmelzpunkt  $110^{\circ}$ .
2. Weisse, undurchsichtige Kugeln, deren K. G. viel geringer ist, dieselben treten beim Entwickeln bei  $94^{\circ}$  nicht auf, wohl aber beim Entwickeln bei  $+15^{\circ}$  nach Exposition bei  $15^{\circ}$  und  $0^{\circ}$ .

3. Es trat einmal nach Exposition bei 17°, beim Entwickeln bei 94° ein klarer Krystall an der Grenze eines Kernes 1 und der Flüssigkeit auf, welcher dem Kerne 1 im Weiterwachsen hinderte und selbst viel langsamer wuchs als Kern 1.

Die Gesamtanzahl der Kerne war nach dem Schmelzen bei 120° und Entwickeln bei 94° folgende.

$t$	Expositionszeit	Rohr 1. Äuss. Durchm. 2 mm, Länge 8 cm	Rohr 2. Äuss. Durchm. 2 mm, Länge 4 cm
50°	1 Min.	0	0
40	1	0	0
32	1	0	0
17	0.25	1	0
0	0.1	13	9
-15	1	30	15
-15	0.25	25	18
-15	0.1	30	14

Ob sich die soeben aufgeführten Kernzahlen auf Kerne 1 beziehen, ist fraglich. Es wäre auch möglich, dass sich die Kerne 2 während der Entwicklung in die Kerne 1 verwandeln.

Das Maximum der Gesamtzahl liegt zwischen 0° und -15°, da bei dieser Temperatur die Kernzahl unabhängig von der Expositionszeit.

Santonin. Schmelztemperatur 169—170°.

Zwei Arten von Kernen:

1. Weisse, undurchsichtige Kugeln, Schmelzpunkt bei 170°, K. G. 100 mm pro Minute bei 94°.
2. Klare Nadeln, sternförmig gruppiert, Schmelzpunkt bei 120°, K. G. 10 mm pro Minute bei 94°.

Geschmolzen bei 180°, exponiert 2 Min., entwickelt bei 94°.

Rohr. Äuss. Durchm. 3 mm, Länge 7 cm

$t$	Kerne 1	Kerne 2
135°	0	0
120	0	0
90	0	0
60	0	0
49	0	1 sehr zähflüssig
46	1	1
39	1	0
33	1	0
28	0	1
15	0	0
0	0	0
-15	0	0

Maximum der Kerne 2 bei 50°. Maximum der Kerne 1 bei 40°.

Vanillin. Schmelzpunkt 81°.

Es wurden folgende Arten von Kernen bemerkt:

1. Bei  $-15^{\circ}$  entstehen nach dem Entwickeln bei  $70^{\circ}$  Säulen, welche häufig zu Rosetten vereinigt sind.
2. Bei  $0^{\circ}$  hauptsächlich durchscheinende Kugeln strahlenförmiger Struktur.
3. Bei  $15^{\circ}$  hauptsächlich trübere Kugeln, derselben Struktur.
4. Unterkühlt man die Schmelze auf folgende Temperaturen, so erscheint im Laufe 1 Minute folgende Anzahl von milchweissen Kernen.

25°	1 Min.	30	10
20	"	40	20
17	"	20	10
10	fast nur die Kerne 2 in grosser Anzahl		

Entwickelt man bei  $78^{\circ}$ , so erscheinen nach Exposition bei Temperaturen zwischen  $40^{\circ}$  und  $-15^{\circ}$  nur durchsichtige Säulchen, entwickelt man unter  $76^{\circ}$ , so treten auch die Kugeln 2 und 3 auf. Auf dem Deckgläschen geschmolzen, sieht man bei gewöhnlicher Temperatur 2 Arten Krystalle auftreten, 1 und 2. Treffen 2 auf 1, so werden die kleinen Säulen 1 viel trüber als die Kerne 2. Bei  $70^{\circ}$  verändern die Kerne 3 ihre Struktur, sie werden grobstrahliger.

Geschmolzen bei  $95^{\circ}$ , entwickelt bei  $70^{\circ}$ .

$t$	Expositionszeit	Rohr 1. Durchmesser 1 mm, Länge 3 cm	Rohr 2. Durchmesser 0.5 mm, Länge 5 cm
- 15	1 Min.	50	40 hauptsächlich durchsicht. Säulen 1.
	0.5	30	10
	0.25	22	5
0	1 Min.	100	100 hauptsächlich Kerne 2.
	0.5	100	30
	0.25	100	15
15	1 Min.	80	20 hauptsächlich Kerne 3.
	0.5	50	12
	0.25	40	8
40	1 Min.	0	0

Im Temperaturintervall von 15 bis ca.  $-20^{\circ}$  liegen die Maxima der Kernzahlen von vier verschiedenen Modifikationen. Die Gesamtzahl der Kerne hat ein Maximum bei  $0^{\circ}$ .

#### Abkühlungsversuche mit ca. 140 Stoffen.

Ausser den vorigen etwas genauer untersuchten Stoffen wurden noch ca. 140 weitere Stoffe oberflächlich nach demselben, oben S. 459 beschriebenen Verfahren untersucht. Die Röhrchen, welche zu diesen

Versuchen dienten, hatten einen äusseren Durchmesser von 0.5—1 mm, eine Wandstärke von höchstens 0.1 mm. Die Länge der Flüssigkeitssäule in ihnen betrug 3—5 cm. Man findet die Resultate dieser Untersuchung in folgender alphabetischer Zusammenstellung neben dem Namen des Stoffes in Form kurzer Bemerkungen (siehe S. 472). Nach dem Namen des Stoffes folgt der Schmelzpunkt desselben, entlehnt dem Handbuche von Beilstein. Darauf folgt eine der römischen Zahlen I, II, III und IV, mit diesen ist versucht worden, die Fähigkeit der betreffenden Schmelze, sich unterkühlen zu lassen, zu kennzeichnen. Falls ein Stoff beim Herausziehen des mit ihm beschickten Röhrchens aus dem Schmelzbade (gewöhnlich Glycerinbad), dessen Temperatur die des Schmelzpunktes um ca.  $10^{\circ}$  übertraf, sofort während der Überführung in das Expositionsbad krystallisierte, so ist einem solchen Stoffe die Nummer I erteilt worden. Liess sich die Schmelze dagegen mindestens einige Sekunden um  $10$ — $20^{\circ}$  unterkühlen, ohne dass in derselben Kerne auftraten, so erhielt dieselbe die Nummer II. Vertrug die Schmelze noch grössere Unterkühlungen, mindestens eine Minute lang, so wurde sie zur III. Gruppe gerechnet. Diejenigen Stoffe, welche durch das Gebiet ihrer maximalen Kernzahl ins Gebiet kleiner Kernzahlen mit kleiner Krystallisationsgeschwindigkeit schnell genug geführt werden konnten, ohne dass eine dem unbewaffneten Auge bemerkliche Krystallisation vor sich gegangen wäre, solche Stoffe, die man also nach der schnellen Abkühlung als Gläser erhielt, wurden durch die Nummer IV kenntlich gemacht. Wegen nicht genügend zahlreicher Abkühlungsversuche in der Nähe des Schmelzpunktes konnten vielleicht manchmal die Censuren II und III nicht ganz richtig gestellt werden.

Von 153 Stoffen liessen sich nur 22 Stoffe, 14%, nicht unterkühlen, 54 oder 35% erhielten die Nummer II und 19 die Nummer III. 59 oder über  $\frac{1}{3}$  aller untersuchten Stoffe konnten nach schneller Unterkühlung als Gläser, sogenannte amorphe Stoffe erhalten werden. Berücksichtigt man, dass die hier angewandte Art der Abkühlung noch längst nicht die möglichst schnelle ist, so wird man wohl auf Grund der obigen Statistik die Möglichkeit, **alle Stoffe in Gläser** überzuführen, zugeben.

Die Zahl der Kerne scheint 100 pro 1 cmm in 10 Sek. nicht zu überschreiten. Führt man daher einen zu Staub verteilten Strahl der über ihren Schmelzpunkt erhitzten Schmelze mit einem Strahl pulverisierter flüssiger Luft zusammen, so dürften bei diesem viel energischer wirkenden Abkühlungsverfahren wohl nur wenige Stoffe krystallisieren. Dass es bei schnellerer Abkühlung noch gelingt, Schmelzen, welche in den Röhrchen der gewöhnlich angewandten Dimensionen auch bei  $-20^{\circ}$

noch krystallisieren, als Gläser zu erhalten, davon habe ich mich durch einige besondere Versuche überzeugt. Siehe Brenzweinsäure, Cumarin und Succinimid.

Sucht man sich von dem Einfluss der Natur des Stoffes auf sein Unterkühlungsvermögen Rechenschaft zu geben, so bemerkt man, dass hier nur beschränkte Regeln, jede mit einigen Ausnahmen, aufzustellen sind. Die Kohlenwasserstoffe lassen sich wenig oder gar nicht unterkühlen, so Acenaphten I, Anthracen I, DuroI I, Pentamethylbenzol I, Diphenyl II, Hexamethylbenzol II, Phenanthren II und Reten II, dagegen lässt sich Stilben um mindestens 30° unterkühlt über eine Minute lang ohne Kern halten, und Triphenylmethan, dessen K. G. gering ist, kann man sogar glasig erhalten. Den Kohlenwasserstoffen reihen sich in Hinsicht ihres Krystallisationsbestrebens ihre Halogene und Nitroderivate an, so Brompseudocumol I, Dibrombenzol I, Bromnitrobenzol *omp* II, Bromtoluol II, Dinitrobenzol II und Nitrotoluol II. Die Säuren und Alkohole, welche ausser Alkylgruppen nur je eine Carboxyl-, resp. Hydroxylgruppe enthalten, lassen sich nur wenig unterkühlen. Dasselbe gilt von den Halogenderivaten derselben. Dagegen lassen sich mehrwertige Alkohole, zuweilen auch Oxysäuren: Mandelsäure, Eugetinsäure, Apfelsäure u. s. w. leicht unterkühlen. Dikarbonsäuren ohne Hydroxyl- und Carboxylgruppen lassen sich wenig unterkühlen. Dagegen leicht die beiden Trikarbonsäuren Akonit- und Trikarballylsäure. Verbindungen gemischten Charakters: Aldehydalkohole, Ketonsäuren u. s. w., gehören häufig zur vierten Gruppe. Verbindungen, welche eine esterartige Bindung enthalten, Chloralurethan, citronensaurer Methylester, Coniferin, Salicin, Hippursäure, Cumarin, können als Gläser erhalten werden. Eine Ausnahme bilden die Ester der Karbaminsäure, Die Alkaloide und Glykoside geben Schmelzen, deren Kernzahl und K. G. gering ist. Noch geringer sind die beiden Faktoren bei den Eiweissstoffen und ihren Verwandten.

Von den isomeren Diderivaten des Benzols lassen sich die Paraverbindungen am wenigsten unterkühlen, leichter die Ortho- und am leichtesten die Metaverbindungen.

	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>
Amidobenzoësäuren	II	III	IV
Nitrobenzoësäuren	I	II	IV
Toluylsäuren	I	II	III

Von den anorganischen Salzen wurden nur wenige untersucht. Die meisten derselben haben ja einen so hohen Schmelzpunkt, dass sie in Glasröhrchen ohne Zerstörung letzterer nicht geschmolzen werden können. Nach dem oben angewandten Verfahren wurden untersucht Thalliumnitrat, Natriumacetat, Jodkalium, Silbernitrat, Chlorkalium und

Thalliumsulfat. Die Schmelzen dieser Salze krystallisierten beim Eintauchen der mit ihnen gefüllten Röhrchen in kaltes Wasser sofort.

Unter den Elementen nicht metallischer Natur sind Schwefel, Selen, Tellur, Bor, Arsen, Silicium und Kohlenstoff krystallisiert und amorph bekannt. Beim Schwefel hängt die Kernzahl von der Schmelztemperatur ab, dieselbe nimmt mit steigender Schmelztemperatur ab. Bei 120° im Röhrchen geschmolzener krystallisierte beim schnellen Abkühlen auf 0° nur zum Teil, bei 150° geschmolzener; blieb dagegen beim Abkühlen auf 0° vollständig klar.

Von einer Gruppe anorganischer Salze ist es allgemein bekannt, dass sie leicht bei mässig schnellem Abkühlen als Gläser erhalten werden können. Es sind die Doppelsalze der Kieselsäure, Adular, Sanidin, Orthoklas, Oligoklas, Augit, Hornblende, Olivin, Beryll, Spodumen u. s. w. Ob diese Gläser immer nur das verflüssigte Mineral darstellen, oder ob dies Glas ein Gemenge verschiedener Spaltungsprodukte des ursprünglich krystallisierten Minerals darstellen, scheint bisher nicht genügend untersucht worden zu sein.

Eine der anorganischen Verbindungen, das Anhydrid der arsenigen Säure, ist schon längst in polymorphen Modifikationen und als Glas bekannt, dieselbe gleicht in dieser Beziehung ganz dem Betol. Borsäureanhydrid ist, so viel mir bekannt, bisher nur als Glas bekannt, bei sehr langsamem Abkühlen von leichtflüssigem Borsäureanhydrid muss es gelingen, dasselbe auch krystallisiert zu erhalten.

Die obigen Anschauungen kann man natürlich auch auf Gemenge verschiedener Stoffe, auf Lösungen übertragen. Bei der Darstellung einiger Präparate kommt es vor, dass man die Lösung erwärmen muss, um hierdurch ins Temperaturgebiet höherer Kernzahl und grösserer Krystallisationsgeschwindigkeit zu gelangen, bei anderen ist es notwendig, durch fremde Zusätze beide oder einen der Faktoren zu vergrössern, um die zu weiteren Untersuchungen so notwendigen Krystalle zu erhalten. So erhielt Berzelius durch Zusatz von Äther zu Ochsen-galle die Gallensäuren zuerst krystallisiert und ermöglichte hierdurch eine weitere Untersuchung derselben. Etwas komplizierter werden hier die Verhältnisse dadurch, dass die Kerne sowohl des gelösten Stoffs, als auch des Lösungsmittels und die der Verbindungen beider auftreten können. Mit Hilfe der Löslichkeitskurve kann man sich dann darüber informieren, für welchen Stoff die Möglichkeit der Kernbildung vorliegt. Bekanntlich ist die Darstellung eines Stoffes in Form von Krystallen eine notwendige Bedingung der weiteren Untersuchung (Analyse u. s. w.). Stoffe kleiner Krystallisationsgeschwindigkeit und geringen

spontanen Krystallisationsvermögens bereiten bei der Darstellung und Reinigung ganz besondere Schwierigkeiten. Man hat in solchen Fällen zwei Mittel angewandt, um jene Zahl zu erreichen, erstens einen fremden, die Kernzahl vergrößernden Zusatz, wie Berzelius bei der Galle verfuhr, oder zweitens Überführung solcher Stoffe in Derivate mit erheblicher Kernzahl. Durch Umwandlung von Kohlehydraten in Osazone gelang es E. Fischer, aus manchem hoffnungslosen Sirup gut krystallisierende Verbindungen zu erhalten.

- Acenaphten 103 u. 95, I. Krystallisiert bei 100°, 20° und 0° augenblicklich.
- Acetanilid 112, III. Bei 85° in 1 Min. keine Kerne, bei 80° beginnt Kernbildung, bei 0° und 20° augenblickliche Krystallisation, bei 80° K. G. 120 mm per Min.
- p*-Acetbromanilid 165, II. Bei 100° und 0° augenblickliche Krystallisation.
- Acet-*p*-brom-*o*-nitranilid 104, IV. Bei 100° sofort sehr viele Kerne, ebenso bei 45°, bei 0° durchsichtiges Glas, entglast bei 20° in einigen Stunden. K. G. gering.
- Akonitsäure 186, IV. Giebt beim Schmelzen etwas Itakonsäure und CO<sub>2</sub>. Bei 100° und 0° klares Glas, welches bei 100° in 1/2 Stunde nicht entglast, bei 20° in 24 Stunden entglast.
- Äpfelsäure 100, IV. Beim Abkühlen auf 20° und 0° klares Glas, bei 20° in 24 Stunden entglast. K. G. gering.
- Äthoxykaffein 140, II. Lässt sich etwas unterkühlen, doch schon bei 110° treten so viele Kerne auf, dass die Krystallisation sehr schnell beendigt ist.
- Allylthioharnstoff 74, IV. Bei 0° zähflüssig. Siehe S. 461.
- Amarin 126 u. 100, IV. Kernzahl sehr gering. K. G. unbedeutend.
- p*-Amidobenzoësäure 186, II. Krystallisation bei 100°, 60°, 20° und 0° augenblicklich beendet.
- o*-Amidobenzoësäure 144, III. Bei 100° in einigen Stunden mehrere Kerne, bei 20° und 0° Krystallisation augenblicklich beendet.
- m*-Amidobenzoësäure 174, IV. Bei 100° Krystallisation rasch beendigt, bei 20° glasig, sehr starke Kontraktion, entglast beim Erwärmen schnell.
- Anissäure 184, I.
- Anthracen 213, I.
- Antipyrin 113, IV. Bei 90° und 50° in 1 Min. kein Kern, bei 20° sehr viele Kerne, ca. 100 in 1/2 Min., bei 0° und -15° klares Glas, welches bei 90° sofort entglast.
- Apiol 30, IV. Bei 0° und -20° in 1 Min. kein Kern. K. G. nicht erheblich.
- Atropin 115, IV. Zwischen 100° und -15° Zahl der Kerne gering. K. G. bei 100° sehr gering. Bei 20° glasig, entglast im Laufe von 24 Stunden.
- Azelaïnensäure 106, II. Bei 90° in 1 Min. kein Kern, bei 50° sehr viele kleine Kerne, bei 20° augenblicklich undurchsichtig.
- Benzamid 128, II. Bei 100° nach einigen Sekunden mehrere Kerne, bei 50° und 20° augenblicklich undurchsichtig.
- Benzil 95, IV. Bei 50° in 1 Min. kein Kern, bei 15° in 1 Min. 1 Kern, bei 10° in 1 Min. 3 Kerne, bei 0° in 1 Min. 60 Kerne, bei -15° in 2 Min. klares Glas, welches dann trübe wird. K. G. 

80	75	70	60
155	196	204	204

 mm per Min.
- Benzoësäure 121, II. Bei 100° nach einigen Sekunden 1 Kern. K. G. bedeutend, bei 50° und 20° augenblicklich undurchsichtig.

- Benzoïn 137, IV. Bei 80° in 5 Min. kein Kern, bei 40° sehr viele, in 6 Sek. alles undurchsichtig, bei 14° werden nach  $\frac{1}{2}$  Min. sehr kleine, durchscheinende Kerne sichtbar, bei 80° werden dieselben trübe, bei 0° werden die durchscheinenden Kerne erst nach 1 Min. sichtbar, bei -15° in 5 Min. ganz klar, bei 80° sofort undurchsichtig.
- Benzylanilin 32, III. Bei 15° und 0° keine Kerne, bei -15° in 1 Min. 10 Kerne, welche nach dem Entwickeln bei 15° sichtbar werden.
- Bernsteinsäure 180, II. Bei 90° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Borneol 206—207, Siedepkt. 212, I. Beim Herausziehen aus dem Schmelzbade trat in dem in der Luft befindlichen Teile des Röhrchens Trübung ein, bei weiterem Erkalten verschwindet die Trübung. Bei 203—204° treten an den Wänden eines dickeren, mit geschmolzenem Borneol gefüllten Rohres säulenartige Krystalle auf. Bedeutende K. G., starke Kontraktion. Bei 180° hellt sich die trübe Krystallmasse von den Wänden aus auf. Beim Wiedererwärmen wird die klare, wahrscheinlich regulär krystallisierte Masse bei 203°, kurz vor Beginn der Schmelzung, trüb. Das Borneol besitzt offenbar einen Übergangspunkt zweier Modifikationen, dicht unter dem Schmelzpunkt, und zwar scheint beim Übergangspunkt das Volumen der bei niederen Temperaturen beständigen regulären(?) Form grösser zu sein als dasjenige der nur ganz in der Nähe des Schmelzpunkts stabilen Form. Zwischen 190° und 200° scheint die klare Modifikation zu fließen. Doch hat man es hier offenbar nur mit einem Destillationsprozess zu thun, da das Herabfließen immer nur an der nach aussen gerichteten Wand des Rohrs, also der kälteren, stattfindet.
- Brenzweinsäure 112, IV. Im gewöhnlichen Rohre bei 80° kein Kern, bei 60° sehr viele, bei 0° augenblicklich undurchsichtig. In einem Röhrchen von 0.02 mm äusserem Durchmesser bei 120° geschmolzen und in Quecksilber von 0° geworfen blieb der Inhalt des Röhrchens mehrere Minuten ganz klar. Unter dem Mikroskop bei 20° begann die Krystallisation von einem Punkte aus mit zwischen gekreuzten Nikols bequem zu verfolgender Geschwindigkeit.
- Bromalhydrat 53.5, II. In  $\frac{1}{2}$  Min. bei 30° 10 Kerne, bei 15° 15 Kerne, bei 0° nach  $\frac{1}{2}$  Min. plötzliches Trübwerden.
- p*-Bromanilin 63, III. Bei 45° in 1 Min. kein Kern, bei 15° sofort mehrere, K. G. erheblich, bei 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Brombernsteinsäure 159, I.
- Bromkampfer 76, I.
- o*-Bromnitrobenzol 41, III. Bei 20° in 1 Min. 2 Kerne, bei 0° in einigen Sekunden mehrere Kerne, bei -15° ebenso. K. G., bei -15° grösser als bei 20°, erheblich.
- p*-Bromnitrobenzol 125, II. Bei 100° augenblicklich undurchsichtig.
- s*-Brompseudokumulol 73, I.
- p*-Bromtoluol 28.5, II. Bei 20° in 1 Min. kein Kern, bei 0° und -15° augenblicklich undurchsichtig.
- Brucin 178, IV. Bei 100° und 0° kein Kern. Bei 20° hartes Glas, welches im Laufe mehrerer Monate nicht entglast.
- Butylchloralhydrat 78, II. Wie Bromalhydrat.
- Carbaminsaurer Isoamylester 60, I.
- Carbaminsaurer Isobutylester 50, I.

- Cetylalkohol 50, II. Bei 20° und 0° ist die Krystallisation augenblicklich beendet.
- Chinasäure 182, IV. Siehe S. 462.
- Chinon 116, I. Bei 100° und 0° augenblicklich krystallisiert.
- Chloralhydrat 57, III. Bei 50° und 20° in 1 Min. keine Kerne. Bei 0° sehr viele K. G., bei 0° unerheblich.
- Chloralurethan 103, IV. Siehe S. 462.
- Chlorkrotonsäure 97, II. Bei 85° in einigen Sekunden krystallisiert, bei 50° fast augenblicklich von drei Stellen aus.
- Cinchonidin 207, IV. Siehe S. 463.
- Cinchonin 255, II. Im Dampfe desselben bilden sich spontan Krystalle. K. G. erheblich. Bei 100° und 0° Krystallisation augenblicklich beendet.
- Citronensäure + H<sub>2</sub>O 100, IV. Bei langsamem Abkühlen zwischen 100° und 0° kein Kern. Bei 20° sehr zähflüssig, im Laufe 1 Stunde von vielen Punkten aus krystallisiert.
- Citronensäuretrimethylester 79, IV. Mehrere Modifikationen. 1. Bei 32° entstandene schmilzt über 100°. 2. Eine andere, die bei 0° und -15° nach dem Entwickeln bei 50° erhalten wird; kleine durchsichtige Säulchen, wird bei 80° trübe und schmilzt zwischen 90° und 100°. Die Modifikation 1 hat das Maximum der Kernzahl bei 32°, die zweite unter -15°.
- Cocaïn 98, IV. In 1 Min. bei 80° und 0° kein Kern, auch nach dem Entwickeln bei 80° nicht. K. G. bei 80° sehr gering. Bei 20° in 12 Stunden entglast.
- Codeïn 153, IV. Entwickelt bei 100°. In 1 Min. bei 100° 1 Kern, bei 60° 5, bei 65° 12, bei 0° 10, bei -15° 6 Kerne.
- Coniferin 185, IV. Bei ziemlich langsamem Abkühlen glasig. Entglast bei 20° in mehreren Tagen nicht.
- $\alpha$ -Crotonsäure 72, II. Bei 50° und 0° Krystallisation augenblicklich beendet.
- Cumarin 67, IV. Bei 45° nach wenigen Sekunden 3 Kerne. K. G. nicht erheblich. Bei 18° sofort viele Kerne sichtbar, bei 0° Krystallisation augenblicklich beendet. Geschmolzen auf kaltes (-20°) Platinblech gespritzt. Die grösseren Tropfen erstarren fast augenblicklich, die kleineren blieben fast 5 Min. klar.
- p*-Cuminsäure 115 II. Bei 95° nach einigen Sekunden mehrere Kerne. Bei 20° Krystallisation augenblicklich beendet.
- Dehydracetsäure 109, II. Bei 90° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- p*-Dibrombenzol 87, I.
- m*-Dinitrobenzol 90, II. Bei 45° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Dinitrophenol 113, IV. Während 1 Min. bei 85° keine, bei 63° einen, bei 16° 25 Kerne, bei 0° und -10° klares Glas. K. G. bei 63° 3 mm per Min.
- Diphenyl 71, II. Bei 60°, 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Diphenylglycerinäther 81° IV. Bei 50°, 20° und 0° keine Kerne.
- $\beta$ -Diphenylharnstoffchlorid 85, IV. Bei 45° Krystallisation fast augenblicklich beendet. Bei 0° und -20° klares Glas, welches bei 20° rasch entglast.
- s*-Diphenylthioharnstoff 153, IV. Bei 100° zahlreiche Kerne, fast augenblicklich undurchsichtig. Bei 0° klares Glas, welches bei 0° bald entglast.
- Dulcīt 188, IV. Siehe S. 464.
- Durol 80, I.
- Erythrin 137, IV.
- Eugetinsäure 124, IV. Bei 60° in wenigen Sekunden sehr viele Kerne. Bei 0° klares Glas, welches bei 20° bald entglast.

- Guanidinsulfocyanat 118, I. Bei 90° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Harnstoff 132, I. Bei 90° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Hexamethylbenzol 164, II. Bei 100° und 0° Krystallisation augenblicklich beendet.
- Hippursäure 188, IV. Oberhalb 100° bildet sich in 1 Min. kein Kern. Bei 50° und 20° klares Glas, indem nach dem Entwickeln bei 100° Kerne auftreten. Bei 20° wird das klare Glas in einigen Stunden schwach trüb und doppeltbrechend. Im Laufe einer Woche treten grobstrahlige Krystalle auf.
- Hydrochinon 169, II. Bei 100° und 0° Krystallisation augenblicklich beendet.
- Itakonsäure 161, II. Bei 100° in einigen Sekunden mehrere Kerne. K. G. erheblich. Bei 50° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Kaffein 235, I.
- Kampfer 175, I. Wird, ähnlich dem Borneol, sofort trüb, krystallisiert rasch. Bei weiterem Abkühlen wird der Inhalt des Röhrchens bei 160° klarer, bei niederen Temperaturen bilden sich breite Sprünge in der klaren Masse, welche sich bei Temperaturerhöhung wieder schliessen. Bis 172—174° bleibt die Masse klar, dann tritt schnell Trübung ein. Bei 175° krystallisiert die Schmelze. K. G. erheblich. Kampfer ist wie Borneol dimorph, der Umwandlungspunkt beider Modifikationen liegt dicht unter dem Schmelzpunkt.
- Rechts-Kampfersäure IV. Siehe S. 466.
- Korksäure 140, I.
- o*-Kresol 30, III; *p* 36, III. Bei 20° und —15° in 1 Min. kein Kern.
- α*-Kresotinsäure 151, III. Bei 100° in 1/2 Min. 25 Kerne, bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Laurinsäure 44, I.
- Maleinsäure 130, II. Bei 100°, 50° und 0° sofort undurchsichtig.
- Mandelsäure 118, IV. K. G. sehr gering, bei 90° in 1 Min. kein Kern, bei 60° fast augenblicklich sehr viele, bei 20° nach 1/2 Min. ausserordentlich viele Kernchen, bei —20° Glas, welches bei 20° schnell entglast.
- Mannit 166, IV. Siehe S. 465.
- Mekonin 102, II. Bei 98° in 1 Min. kein Kern, bei 70° in einigen Sekunden mehrere. K. G. recht bedeutend, bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Mentol 36, III. K. G. bei 30° 14 mm per Min., bei 15° in 1 Min. 1 Kern.
- Methylacetanilid 101, III. Während 1 Min. bei 100° und 45° kein Kern, bei 0° augenblicklich undurchsichtig. K. G. sehr bedeutend.
- Morphin IV. Bräunt sich beim Schmelzen, die Schmelze giebt beim Abkühlen ein braunes Glas, welches im Laufe eines Monats nicht entglast.
- α*-Naphtol 94, II. Bei 90° in 1 Min. kein Kern, bei 45° und 0° augenblicklich
- β*- „ 122, II. f undurchsichtig.
- β*-Naphtylamin 112, II. Ebenso wie Naphtol.
- Narcein 145, IV. Bräunt sich beim Schmelzen, abgekühlt bei 20° braunes Glas, entglast in zwei Wochen nicht.
- Narkotin 176, IV. Siehe S. 465.
- Nitranilin 114, III. Bei 100° in 1 Min. kein Kern, bei 50° und 0° schnell undurchsichtig.
- o*-Nitrobenzoesäure 147, II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- m*-Nitrobenzoesäure 140, IV. Bei 90° nach einigen Sekunden einige Kerne. K. G. unerheblich, bei 50° sofort undurchsichtig, bei 20° und 0° glasig, entglast bei 90° sofort.

- p*-Nitrobenzoesäure 238, I.
- m*-Nitrobenzaldehyd 58, III. Bei 40° in 1 Min. kein Kern, bei 20° in 1 Min. mehrere Kerne (Kugeln und einzelne Säulen), bei 0° noch mehr Kerne.
- p*-Nitrobenzylalkohol 93, III. Bei 75° in 1 Min. 2 Kerne. K. G. nicht erheblich. Bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- op*-Nitrobromanilin 111, IV. Bei 90° in 1 Min. 8 Kerne. K. G. gering. Bei 0° zum Teil glasig, zum Teil krystallisiert. Bei -15° klares Glas, entglast schnell bei 20°.
- p*-Nitrophenol 114, I. In 5 Sek. bei 90° in 1 Min. 1 Kern, bei 80° 2 Kerne. K. G. bedeutend. Bei 70° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- m*-Nitrophenol 96, III. Bei 80° in 1 Min. kein Kern, bei 30°, 20°, 0° und -20° augenblicklich undurchsichtig.
- m*-Nitrotoluidin 114, II. Bei 100° im Laufe 1 Min. vollständig krystallisiert unter Bildung zahlreicher Kerne. K. G. unerheblich. Bei 20°, 0° und -20° augenblicklich ganz undurchsichtig.
- p*-Nitrotoluol 54, II. Bei 45° in 1 Min. kein Kern, bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- p*-Oxybenzaldehyd 111, II. Bei 100°, 50° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- o*-Oxybenzoesäure 155, }  
*m*- „ 200, } II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.  
*p*- „ 210, }  
*α*-Oxy-naphtoesäure 234, }  
*β*- „ 245, } II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Papaverin 147, IV. K. G. bei 100° nicht unerheblich, bei 20° klares Glas, welches in 24 Stunden entglast.
- Pentabromaceton 96. Wird bei 55° und 0° trübe, aber krystallisiert nicht.
- Pentamethylbenzol 53, I.
- Peucedamin 81 u. 74, IV. Bei 20° zähe Flüssigkeit, bei -20° Glas, entglast in einigen Stunden bei 20°. Bei 50° und 20° in 1 Min. kein Kern, bei 0° und -20° in 2 Min. je 2 klare Kerne, nach 5 Min. bei 0° 2 weisse Kerne, bei -20° keine weiteren Kerne.
- Pikrotoxin 201, IV. Bei 20° klares Glas, in welchem bei vorsichtigem Erwärmen Säulchen sich bilden, deren Wachstum bei 20° so verlangsamt war, dass dieselben nach 1 Monat unverändert erschienen.
- Piperin 129, IV. Siehe S. 450.
- Piperinsäure 216, IV. Die braune Schmelze wird bei 160° und 100° augenblicklich trübe durch Bildung sehr vieler kleiner gelber Kügelchen, bei 70° zum Teil krystallisiert, zum Teil glasig, bei 20° und 0° alles braunes Glas, welches bei 190° sofort gelb und undurchsichtig wird.
- Piperonal 37, IV. Bei 0° in 1 Min. 2 Kerne. K. G. sehr gering.
- Phenanthren 99, II. Bei 90° in 5 Sek. 2 Kerne. K. G. erheblich. Bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Phenanthrenchinon 205, II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Phenol 41, II. Bei 30° und 20° in 1 Min. kein Kern. Bei 0° und -15° augenblicklich undurchsichtig.
- Phloridzin 160 IV. Braune Schmelze, bei 20° klares Glas, entglast nicht im Laufe eines Monats.
- Phloroglucin 219, IV. Bei 120° K. G. 1 mm pro Min. Während 1 Min. bei 135°

- keine, bei 125° 1, bei 110° 12, bei 100° sehr viele Kerne, in 5 Sek. fast alles undurchsichtig, bei 75° noch mehr Kerne als bei 100°. Bei 15° und 0° klares Glas, bei 150° sofort entglast.
- Phenyllessigsäure 76, II. Bei 70°, 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Phtalsäureanhydrid 128, I.
- Protokatechusäure 199, IV. Bei 100° in 5 Min. kein Kern, bei 20° klares Glas, entglast sofort bei 100°.
- Pyrogallol 115, II. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Quecksilberphenyl 120. Bei 100° sehr viele Kerne. K.G. gering, in einigen Sekunden undurchsichtig, bei 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Quercit 225, IV. Bei 100° hartes Glas. Bei 160° in 2 Min. keine, bei 100° in 2 Min. viele Kerne, zwei Arten durchsichtige, welche auch bei tieferen Temperaturen auftreten, und undurchsichtige, welche späterhin nicht auftreten. Bei 60°, 20°, 0° und -20° in 1 Min. exponiert, erschienen nach dem Entwickeln bei 160° überall ungefähr dieselbe Anzahl sehr durchsichtiger Kerne, ungefähr 100 in 0.05 ccm. Bei 20° im Laufe mehrerer Tage nicht entglast.
- Resorcin, 110, 119, IV. Siehe S. 466.
- Reten 99, II. Bei 90° in 1 Min. kein Kern, bei 75°, 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Rohrzucker 160, IV. Bei 20° glasig, entglast in einigen Tagen.
- Salicin 201, IV. Innerhalb 1 Stunde zwischen 100—180° keine Kerne. Bei 20° hartes Glas, welches im Laufe eines Monats nicht entglast.
- Saligenin 82, IV. Bei 45° fast augenblicklich undurchsichtig. Bei 0° teils durchsichtig, teils undurchsichtig.
- Salipyrin 91, IV. Bei 50°, 20° und 0° in 1 Min. kein Kern. Bei -15° in 1 Min. 1 Kern nach dem Entwickeln bei 50°.
- Santonin 170, IV. Siehe S. 467.
- Sebacinsäure 127, I. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Sorbinsäure 134, I. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Succinimid 126, IV. Bei 100° in 1/2 Min. 1 Kern. K.G. bedeutend. Bei 40° wenige Kerne, schnell undurchsichtig, bei 15° augenblicklich undurchsichtig, ebenso bei 0° und -15°. In einem Glasröhrchen von 0.01 mm Durchmesser geschmolzen in Quecksilber von 0° geworfen, glasig, voller Risse und Sprünge, entglast bei 0° bald.
- Sulfonal 130, III. Bei 85° in 1 Min. kein Kern, bei 50°, 15° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Stilben 124, III. Bei 95° in 1 Min. kein Kern. K.G. bedeutend. Bei 50°, 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Terebinsäure 175, III. Bei 100° einige Kerne. K.G. bedeutend. Bei 20° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- Tetramethyläthylenglykol (Pinakon) 36, IV. Bei 15° in 1 Min. kein Kern. Bei 0° 3 Kerne in 1 Min. K.G. nicht erheblich.
- o*-Toluylsäure 102, II. Bei 85° in 2 Min. kein Kern, bei 50° und 0° augenblicklich undurchsichtig.
- m*-Toluylsäure 111, III. Bei 90° in 1 Min. kein Kern, bei 45° mehrere, Schp. 85°, bei 0° sehr viele, deren Schp. über 85° ist. K.G. nicht unerheblich.
- p*-Toluylsäure 180, I. Bei 100° und 0° augenblicklich undurchsichtig.

- Traubenzucker 146, IV. Bei Temperaturen zwischen  $146^{\circ}$  und  $-15^{\circ}$  während 3 Min. kein Kern, entwickelt bei  $100^{\circ}$ .
- Tricarballoylsäure 166 u. 158, IV. Bei  $20^{\circ}$  glasig, in 1 Stunde bei  $20^{\circ}$  entglast.
- Tribromessigsäure 135, II. Bei  $100^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  augenblicklich undurchsichtig.
- Trichlorchinon 166, II. Bei  $100^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  augenblicklich undurchsichtig.
- Trichloressigsäure 52, II. Bei  $46^{\circ}$  in 1 Min. kein Kern, bei  $16^{\circ}$  sofort mehrere, bei  $0^{\circ}$  augenblicklich undurchsichtig. K. G. 750 mm per Min. bei  $35^{\circ}$  und  $30^{\circ}$ .
- Trichlorhydrochinon 134, II. Bei  $100^{\circ}$  in 1 Min. kein Kern, bei  $50^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  augenblicklich undurchsichtig.
- s-Trichlorphenol 68, II. Bei  $55^{\circ}$  in 1 Min. kein Kern, bei  $0^{\circ}$  augenblicklich undurchsichtig.
- Trinitranilin 188, IV. Bei  $100^{\circ}$  kein Kern, glasig, ebenso bei  $50^{\circ}$  und  $0^{\circ}$ . Beim Erwärmen auf  $150^{\circ}$  sofort entglast.
- Triphenylmethan 92, IV. Bei  $45^{\circ}$  in einigen Sekunden 10 Kerne, bei  $0^{\circ}$  noch mehr in etwas längerer Zeit. K. G. gering.
- Urethan 50, I.
- Vanillin 81, IV. Siehe S. 468.
- Vanillinsäure 207, I.
- Zimtsäure 133, II. Bei  $100^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  augenblicklich undurchsichtig.

Zum Schluss mag es gestattet sein, die Resultate dieser Experimentaluntersuchung in der Kürze zu wiederholen.

1. Die Zahl der Punkte, von denen aus die Krystallisation in einer unterkühlten Flüssigkeit vor sich gehen kann, ist im Vergleich zu der Anzahl der vorhandenen Molekeln ausserordentlich gering. Dieselbe beträgt wohl höchstens 1000 pro Minute im e. m. m.

2. Jene Anzahl von Punkten, die Kernzahl, wächst immer mit steigender Unterkühlung bis zu einem Maximum an und nimmt dann in ziemlich symmetrischer Weise wiederum ab.

3. Die Kernzahl ist ausserordentlich empfindlich gegen fremde Zusätze, sowohl lösliche als auch unlösliche, welche auf die Kernzahl sowohl vergrößernd als auch vermindern wirken können.

4. Die Temperatur des Maximums der Kernzahl wird durch geringe Quantitäten von Zusätzen nur wenig verändert.

5. Aus erheblich unterkühlten Flüssigkeiten bilden sich in der Regel mehrere polymorphe Kerne. Geringe Zusätze fremder Stoffe können die Kernzahl einer der Modifikationen zum Verschwinden bringen, die einer anderen erheblich vermehren. Die Frage, in wie vielen Formen ein Stoff im Maximum krystallisieren kann, wird daher nie endgültig zu entscheiden sein, es sei denn, dass der Stoff in allen möglichen Formen bekannt ist.

6. Die Maxima der Kernzahlen liegen immer in dem Temperaturintervall, innerhalb dessen die Krystallisationsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur abnimmt.

7. Häufig erscheinen zwei, auch mehrere verschiedene Modifikationen gleichzeitig bei derselben Temperatur.

8. Häufig liegt das Maximum der stabileren Form bei Temperaturen unterhalb der Temperatur des Maximums der weniger stabilen Form. Doch kommt auch die umgekehrte Lage der Maxima vor.

9. Von 150 Stoffen wurden reichlich 50 nach schneller Abkühlung als Gläser, als unterkühlte Flüssigkeiten hoher Viskosität erhalten. Es ist wahrscheinlich, dass bei genügend schneller Abkühlung alle Stoffe amorph, glasig erhalten werden können. Bei Temperaturen oberhalb des zweiten Schmelzpunktes, werden diese Gläser weniger stabil sein als die betreffende krystallisierte Modifikation, unterhalb desselben werden aber die Gläser stabiler sein.

10. Die Möglichkeit, jeden Stoff als stark unterkühlte Flüssigkeit hoher Viskosität darzustellen, erweitert das der Untersuchung von Flüssigkeitseigenschaften bisher zugängliche Gebiet.

11. Die angeführten Beobachtungen führen zu einem vom Zufall weniger abhängigen Verfahren zur Darstellung verschiedener polymorpher Modifikationen, welches in Folgendem besteht: Man unterkühlt die Schmelze des betreffenden Stoffes in einer dünnwandigen Kapillare bis zum Auftreten der Kerne der gewünschten Modifikation, zerschneidet dann an der Stelle, bei der sich der Kern befindet, das Röhrchen und impft mit dem freigelegten Kerne die grössere Menge der Schmelze, welche auf einer Temperatur erhalten wird, bei welcher keinerlei Kerne sich bilden, und welche unterhalb des Schmelzpunktes der in Frage kommenden Modifikation liegen muss.

Am 18./30. Dezember 1897.

---