

in der Richtung der optischen Achse der Suspension parallel zum Felde und in der dazu senkrechten Richtung, und man geht von Dielektrizitätskonstanten zu den optischen Brechungsindizes über.

2. Diese Betrachtungen, rechnerisch durchgeführt, ergeben eine positive Doppelbrechung  $B$ , wenn die Vorzeichen der optischen und elektrischen (bzw. magnetischen) Anisotropie des Kristallmaterials gleich sind (Gleichung 8, 9, 10), und eine negative Doppelbrechung, wenn die Vorzeichen der Anisotropien nicht gleich sind (Formel 14).

3. Der elektrische und magnetische Dichroismus wird durch Einführung der Fresnelschen Absorptionskoeffizienten bei der Reflexion, beim Durchgang des Lichtes durch die kristallinen Teilchen quantitativ erklärt. Daraus erhält man eine Formel (Gleichung 24), die den Rotationswinkel  $\varrho$  des Dichroismus gibt. Sein Vorzeichen ist durch das Produkt  $(n_1 - n_2)(n_1 n_2 - n^2)$  bestimmt. Die theoretisch berechnete Größenordnung und der Sinn des Dichroismus werden durch die Erfahrung bestätigt.

4. Bei den Suspensionen, die aus Flüssigkeiten und kristallinen Teilchen bestehen, deren Indizes  $n$  und  $n_1, n_2$  voneinander stark abweichen, tritt auch eine negative Doppelbrechung  $B_1$  in Erscheinung. Diese negative Doppelbrechung wird durch

Einführung der Fresnelschen Absorptionskoeffizienten der Reflexion abgeleitet. In die Formel wurde der Ausdruck  $\varepsilon_1 = n_1^2 (1 - \kappa^2)$  [wo  $\kappa$  der Absorptionskoeffizient für die (größte) Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_1$ ] eingeführt. Daraus erhält man eine Doppelbrechung  $B_1$ , die ein negatives Vorzeichen hat (Gleichung 28 und 29).

5. Der Absorptionskoeffizient  $\kappa$  wird durch nähere Diskussion der von der Reflexion verursachten Verluste berechnet und die Gleichung (40) abgeleitet.

6. Die Betrachtungen über die Suspensionen werden auf die Kolloide unter Berücksichtigung, daß die letzteren aus kleinen und größeren Teilchen als die Lichtwellenlänge bestehen, angewandt. Die kleinen im Felde orientierten Teilchen verursachen eine positive Doppelbrechung. Im Falle der größeren Teilchen tritt auch die von der Absorption durch Reflexion herrührende negative Doppelbrechung in Erscheinung. Die hier aufgestellte Theorie ist imstande, auch verschiedene bei den Kolloiden beobachtete Erscheinungen zu erklären.

\* \* \*

Herrn Dr. V. Cuculescu bin ich für die Mithilfe an der Übersetzung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Athen, Griechenland.

## Über das Verhalten von Antipoden an optisch aktiven Grenzflächen, II.<sup>1)</sup>

Von Georg Karagunis und Pandora Nikolaïdis (Athen, Griechenland).

(Eingegangen am 18. September 1943)

### 1. Problemstellung.

Es ist von verschiedenen Seiten nachgewiesen worden, daß optisch aktive Antipoden in ungleich starkem Maße an der Oberfläche optisch aktiver Substanzen adsorbiert werden<sup>2)</sup>, wobei die optische Aktivität des Substrates nicht unbedingt von einem asymmetrischen Kohlenstoffatom herzurühren braucht, da auch asymmetrische Kristallgitter, wie optisch aktives Quarzpulver, ebenfalls wirksam sind<sup>3)</sup> und durch ungleiche Adsorption eine Trennung eines Antipoden-

gemisches bewirken. Die Versuche mit dem optisch aktiven Quarz zeigten zugleich eine Möglichkeit für die wahrscheinliche Entstehung der ersten optisch aktiven Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoffatom an der Erdoberfläche. Sie kann nämlich durch fortgesetzte selektive Adsorption und Elution der einen Antipode eines Razemates an der Oberfläche von *d*- bzw. *l*-Quarz, welche an der Erdoberfläche getrennt vorkommen, entstanden sein.

Bekanntlich häufen sich kapillaraktive Stoffe an der Oberfläche ihrer Lösungen, und zwar nach dem Gibbschen Theorem um so stärker, je steiler die  $\gamma$ - $c$ -Kurve verläuft, da es gilt:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial c}, \quad (1)$$

wobei  $\Gamma$  den Überschuß der Substanz an der Oberfläche gegenüber dem Inneren der Lösung bedeutet. In Fortsetzung der zitierten Untersuchung haben wir uns in vorliegender Arbeit die Frage vorgelegt, inwiefern die Antipoden einer kapillaraktiven Substanz sich in ver-

<sup>1)</sup> Vgl. I. G. Karagunis und G. Coumoulos, Praktika der Athener Akademie der Wissenschaften 13, 414 (1938); Atti des X Congresso internazionale di chimica 2, 278 (1938). C. I. (1939), 4740.

<sup>2)</sup> C. W. Porter und H. K. Ihrig, J. Amer. chem. Soc. 45, 1990 (1923). — A. W. Ingersoll und Adams, J. Amer. ceram. Soc. 44, 2930 (1922).

<sup>3)</sup> R. Tsuchida, M. Kabayashi und A. Nakamura, Bull. chem. Soc. Japan 11, 38 (1936). — G. Karagunis und G. Coumoulos, l. c. — G. M. Henderson und H. G. Rule, J. chem. Soc. London 1939, 1568. — H. Martin und W. Kuhn, Z. Elektrochem. 47, 216 (1941).

schieden starkem Maße an der Oberfläche eines optisch aktiven Lösungsmittels ansammeln. Nimmt man nämlich an, daß die Moleküle eines optisch aktiven, z. B. linksdrehenden Lösungsmittels die *d*-Form eines in ihm gelösten, kapillaraktiven Stoffes, wie es in der Regel fast alle organischen Substanzen sind, welche mehr als zwei C-Atome pro wasserlösliche Gruppen enthalten, stärker anzieht als die *l*-Form, so folgt daraus, daß, bei kleinen Konzentrationen, die *d*-Moleküle, da sie stärker ins Innere gezogen werden, seltener an der Oberfläche anzutreffen sein werden als die *l*-Moleküle, d. h., daß die Oberflächenanhäufung der Linkskomponente größer sein wird als die der Rechtskomponente. Da nun  $\Gamma_r < \Gamma_l$ , muß auch der Differentialquotient  $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$  der Rechtskomponente kleiner sein als der der Linksform:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_r < \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_l \quad (2)$$

und damit muß die  $\gamma$ - $c$ -Kurve der Linkskomponente tiefer verlaufen als die der Rechtsform (Fig. 1).

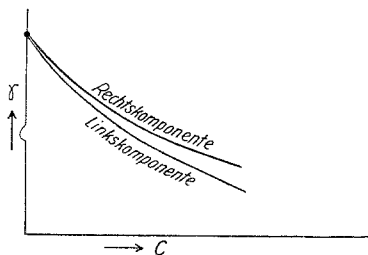


Fig. 1. Schematische Darstellung der verschiedenen Oberflächenspannungsniedrigungen, welche optische Antipoden an optisch-aktiven Lösungsmitteln verursachen.

Es wäre des weiteren zu erwarten, daß die an der Berührungsfläche einer *d*-Phase mit einer mit ihr nicht mischbaren, linksdrehenden Flüssigkeit auftretende Grenzflächenspannung sich in ihrem Werte von der der *l*-Form unterscheiden würde, falls die Kohäsionskräfte zwischen der optisch aktiven Flüssigkeit und einer jeden der reinen Antipoden verschieden sind.

Nach orientierenden Versuchen in verschiedener Richtung gelangten wir zu folgendem einfachen Verfahren zur Prüfung der gestellten Fragen.

## 2. Verfahren und Beobachtungsdaten.

Da es sich um einen Vergleich des Verhaltens der Antipoden handelt, und es uns zunächst darauf ankam, festzustellen, ob die vermuteten Unterschiede überhaupt nachweisbar sind, haben wir, in Ermangelung von apparativen Hilfsmitteln, anstatt der Grenzflächenspannungen die Emulgierfähigkeiten von optisch aktiven

Antipoden oder Antipodenlösungen in einer mit ihnen nicht mischbaren, optisch aktiven Flüssigkeit miteinander verglichen. Zu dem Zwecke wurden die Geschwindigkeiten miteinander verglichen, mit welchen die nach kräftigem Schütteln sich temporär bildenden Emulsionen wieder aufklären. Die für die Versuche verwandten, reinen Antipoden wurden vorher auf Gleichheit ihrer Oberfläche kontrolliert, und zwar durch Vergleich der Emulgierungsfähigkeit und damit der Grenzflächenspannung, welche sie gegen eine optisch inaktive, mit ihnen nicht mischbare Flüssigkeit zeigten.

In zwei genau gleiche Röhrchen von zirka 2 cm lichtem Durchmesser wurden genau 2 ccm der Antipodenlösungen, z. B. einer 10proz. wässrigen Lösung von *d*- bzw. *l*-Histidin mit je 2 ccm reinem Benzol überschichtet. Die Röhren wurden zugeschmolzen, auf einen Schüttelapparat in symmetrischer Weise montiert und 2 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach Abstellen des Schüttelapparates wurde die Zeit festgestellt, welche bis zur völligen Aufklärung der gebildeten temporären Emulsion verstreichen mußte. Der Versuch wurde, um etwaige Ungleichheiten in der Schüttelwirkung auszuschließen, mit vertauschten Plätzen der Röhren wiederholt. Erwiesen sich auf diese Weise die Oberflächen der Antipodenlösungen als spannungsgleich, was wohl bedeutet, daß die Lösungen den für unsere Zwecke erforderlichen Reinheitsgrad besaßen, so wurden sie in einem zweiten Ansatz mit der optisch aktiven Flüssigkeit, z. B. mit dem *d*- bzw. *l*-Pinen überschichtet, in gleicher Weise wie im Kontrollversuch kräftig geschüttelt und die Zeiten miteinander verglichen, die bis zur Aufklärung der Emulsionen verstrichen.

Die Beobachtungsergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Wahl der Substanzen war nicht die zweckmäßigste und mußte sich auf das in unserem Laboratorium zur Zeit Vorhandene beschränken.

Durch den Querstrich / ist die Emulgierungstendenz zwischen den links und rechts von ihm angeschriebenen Phasen angedeutet. In der dritten Rubrik sind die Unterschiede in den Emulgierungsfähigkeiten in ungefährem Maße angegeben, wobei die Bezeichnungen schwach, mittelstark, stark, sehr stark sich auf Unterschiede von 5 bis über 100 Proz. beziehen.

Aus der Tabelle I, in welcher auch die Kontrollversuche aufgenommen sind, ersieht man, daß in den weitaus meisten Fällen starke Unterschiede in den Grenzflächenspannungen der Antipoden, gegenüber optisch aktiven Oberflächen, festzustellen sind. Interessant und wert besonders hervorgehoben zu werden sind die großen Unterschiede, welche die Antipoden des Adrenalins

Tabelle I.

Nr.	Vergleich der Emulgierungstendenzen	Größe der Unterschiede
1	<i>d</i> -Leuzin <sup>1)</sup> / Benzol = <i>l</i> -Leuzin <sup>1)</sup> / Benzol	kein Unterschied
2	<i>d</i> -Leuzin / <i>l</i> -Amylalkohol < <i>l</i> -Leuzin / <i>l</i> -Amylalkohol	schwach
3	<i>d</i> -Leuzin in 20proz. Traubenzucker / Benzol > > <i>l</i> -Leuzin in 20proz. Traubenzucker / Benzol	mittelstark
4	<i>d</i> -Leuzin / <i>d</i> -Pinen < <i>l</i> -Leuzin / <i>d</i> -Pinen	stark
5	<i>d</i> -Leuzin / <i>l</i> -Pinen > <i>l</i> -Leuzin / <i>l</i> -Pinen	mittelstark
6	<i>d</i> -Histidin <sup>2)</sup> / Benzol = <i>l</i> -Histidin <sup>2)</sup> / Benzol	kein Unterschied
7	<i>d</i> -Histidin / <i>d</i> -Weinsäureäthylester <sup>3)</sup> > <i>l</i> -Histidin / <i>d</i> -Weinsäureäthylester	mittelstark
8	<i>d</i> -Histidin / <i>l</i> -Weinsäureäthylester < <i>l</i> -Histidin / <i>l</i> -Weinsäureäthylester	mittelstark
9	<i>d</i> -Histidin / <i>d</i> -Pinen > <i>l</i> -Histidin / <i>d</i> -Pinen	stark
10	<i>d</i> -Histidin / <i>l</i> -Pinen < <i>l</i> -Histidin / <i>l</i> -Pinen	stark
11	<i>d</i> -Histidin / <i>l</i> -Amylalkohol > <i>l</i> -Histidin / <i>l</i> -Amylalkohol	mittelstark
12	<i>d</i> -Weinsäureäthylester / 40proz. Rohrzuckerlösung = = <i>l</i> -Weinsäureäthylester / 40proz. Rohrzuckerlösung	kein Unterschied
13	<i>d</i> -Weinsäureäthylester / 25proz. <i>d</i> -Weinsäure = = <i>l</i> -Weinsäureäthylester / 25proz. <i>d</i> -Weinsäure	kein Unterschied
14	<i>d</i> -Weinsäureäthylester / 30proz. <i>l</i> -Sorbose < < <i>l</i> -Weinsäureäthylester / 30proz. <i>l</i> -Sorbose	schwach
15	<i>d</i> -Adrenalin <sup>4)</sup> / Benzol = <i>l</i> -Adrenalin <sup>4)</sup> / Benzol	kein Unterschied
16	<i>d</i> -Adrenalin in 20proz. Traubenzucker / Benzol < < <i>l</i> -Adrenalin in 20proz. Traubenzucker / Benzol	mittelstark
17	<i>d</i> -Adrenalin in 30proz. Tannin / Benzol > > <i>l</i> -Adrenalin in 30proz. Tannin / Benzol	stark
18	<i>d</i> -Adrenalin in 10proz. Mannit / Benzol < < <i>l</i> -Adrenalin in 10proz. Mannit / Benzol	mittelstark
19	<i>d</i> -Adrenalin in 0,5proz. Gelatinelösung / Benzol < < <i>l</i> -Adrenalin in 0,5proz. Gelatinelösung / Benzol	sehr stark
20	<i>d</i> -Adrenalin / <i>l</i> -Pinen > <i>l</i> -Adrenalin / <i>l</i> -Pinen	stark
21	<i>d</i> -Pinen / Wasser = <i>l</i> -Pinen / Wasser	kein Unterschied
22	<i>d</i> -Pinen / 0,5proz. Gelatinelösung < <i>l</i> -Pinen / 0,5proz. Gelatinelösung	stark

<sup>1)</sup> In einer 1proz. wässrigen Lösung der Base.

<sup>2)</sup> In einer 10proz. wässrigen Lösung des Monochlorhydrates.

<sup>3)</sup> In einer 6proz. Benzollösung.

<sup>4)</sup> In einer 0,3proz. wässrigen Lösung des Chlorhydrates.

gegenüber optisch aktiven Eiweiß- und Kohlenhydratlösungen aufweisen, und zwar wegen der bekannten Unterschiede in der pharmakologischen Wirkung auf den Organismus. Das *l*-Adrenalin wirkt 13mal stärker zusammenziehend auf die Blutgefäße als das *d*-Adrenalin. Bedenkt man, daß die Grenzflächenspannung für die Leichtigkeit des Übertrittes einer Substanz von einer Phase zur anderen und damit für die Resorptionsgeschwindigkeit durch die optisch aktive Zellwand maßgebend ist, so kann man die beobachteten Unterschiede der Emulgierungsfähigkeiten als ein *in vitro* Modell für die verschiedene pharmakologische Wirksamkeit der Adrenalin-Antipoden ansehen.

Das verwandte *d*- und *l*-Pinen wurde aus rechts- bzw. linksdrehendem Terpentin<sup>4)</sup> erhalten, indem es mit Lauge ausgeschüttelt und in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre sorgfältig die Fraktion 156° aufgefangen wurde. Die spezifische Drehung für das *d*-Pinen betrug +38,0°, für das *l*-Pinen

<sup>4)</sup> Wir möchten der pharmazeutischen Firma K. Dambergis (Athen) für die freundliche Überlassung von *l*-Terpentin auch hier bestens danken.

— 33,0°. Es ist bei diesen Stoffen schwierig, den Nachweis zu erbringen, daß es sich um reine Antipoden handelt, welche nicht etwa in ungleichem Grade durch aktives  $\beta$ -Pinen verunreinigt sind, obwohl dieses in Anbetracht des Kontrollversuches (unter 21) nicht wahrscheinlich erscheint. Daher ist der in der Tabelle I unter 22 angeführte Versuch vielleicht nur zum Teil auf die hier beschriebenen Unterschiede im Verhalten der Antipoden zurückzuführen, ein anderer Teil des Effektes könnte durch Valenzisomere bedingt sein. Dieser Vorbehalt betrifft natürlich nicht die unter 4, 5, 9 und 10 angeführten Versuche, bei denen das *d*- oder *l*-Pinen mit anderen reinen Antipoden verglichen wurde.

### 3. Spaltungsversuche.

Die Tatsache, daß die Grenzflächenspannungen von Antipoden gegenüber einer optisch aktiven Phase sich in ihren Werten unterscheiden, legt den Gedanken nahe, eine Trennung eines Antipodengemisches durch die Oberflächenwirkung von optisch aktiven Flüssigkeiten zu versuchen. Denn die ungleiche Anhäufung von Anti-

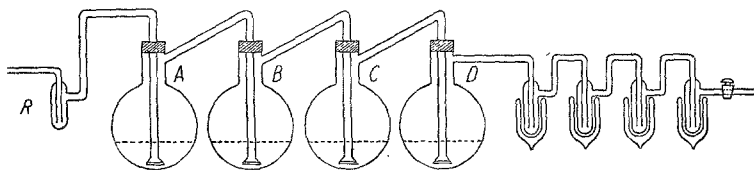


Fig. 2

poden an der Oberfläche, bzw. ihr verschieden starkes Festhaften an derselben, würde eine ungleiche Abtrennungsgeschwindigkeit von der optisch aktiven Unterlage bedingen, welche zu einer mehr oder minder großen Trennung der Links- und Rechtskomponente führen würde. Zu diesem Zwecke haben wir eine Reihe von razemischen Substanzen, die kapillaraktiv und leichtflüchtig sind, wie *d-l*-Kamphen, *d-l*-Kampfer, *d-l-a*-Brompropionsäureäthylester, *d-l*-Terpinol sowie eine inaktive Mischung aus *d*- und *l*-Pinen in der in Fig. 2 skizzierten Apparatur, einer Spaltung unterworfen.

In die großen Glaskolben A, B, C, D, welche mit der optisch aktiven Lösung beschickt werden, tauchen Glasfilter von ziemlich enger Porenweite ein. Daran sind Gasfallen, welche mit einem indifferenten Lösungsmittel, wie Toluol oder  $\text{CCl}_4$ , gefüllt sind und auf  $-20^\circ$  gehalten werden, angeschlossen. Das Razemat befindet sich in einer Gasfalle R, die auf einer etwas höheren Temperatur ( $40$ – $50^\circ$ ) gehalten wird. Als optisch aktive Lösungen kamen eine 0,5proz. Gelatine-, eine 10proz. Tannin- sowie eine 20proz. Traubenzucker- und eine 1proz. Leuzinlösung zur An-

wendung. Die ersten zwei aus lyophilen Kolloiden bestehenden Lösungen schäumen ziemlich stark und schaffen somit die zum Nachweis eines Effektes nötige große Oberfläche. Im Falle der Traubenzucker- und Leuzinlösung, welche nicht schäumen,

wurden die runden Glaskolben durch drei 50 cm hohe Glasröhren, die mit Lösung gefüllt sind, ersetzt. Man leitet Luft oder  $\text{CO}_2$  durch das Razemat ein, welches langsam verdampft, und nachdem es in feiner Verteilung durch die Glasfilter und die aktiven Lösungen passiert, im Lösungsmittel der Gasfallen bei der tiefen Temperatur absorbiert wird. Nach Verlauf von 1 bis 3 Stunden, je nach der Flüchtigkeit des Razemates, wird der Inhalt der Gasfallen im Polarisationsapparat auf sein optisches Drehvermögen untersucht. Andererseits wird der Inhalt der einzelnen Glaskolben mit Toluol ausgeschüttelt, und die Toluollösungen nach dem Einengen gesondert im Polarisationsapparat untersucht. Da die Meßgenauigkeit im Polarisationsapparat  $0,01^\circ$  betrug, wäre, bei einem durchschnittlichen spezifischen optischen Drehungsvermögen der angewandten Substanzen von  $35^\circ$ , eine Mengenverschiebung der Antipoden von weniger als 1 pro Mille nachweisbar.

Es wurden schwache, jedoch durchaus reproduzierbare, außerhalb der Meßfehler liegende Drehungen beobachtet, die in der Tabelle II zusammengestellt sind.

Tabelle II.

Razemat	Optisch aktive Lösung	Drehung in den Gasfallen	Drehung in den Kolben
<i>d-l-a</i> -Brompropionsäureäthylester	Gelatine	$-0,02^\circ$	$+0,07^\circ$
<i>d-l</i> -Kamphen	Gelatine	$+0,04^\circ$	$-0,05^\circ$
<i>d-l</i> -Kamphen	Tannin	$0,00$	$0,00$
<i>d-l</i> -Kampfer	Gelatinelösung	$-0,03^\circ$	$+0,02^\circ$
<i>d-l</i> -Kamphen	20proz. Traubenzucker	$-0,03^\circ$	—
<i>d-l</i> -Kamphen	1proz. <i>l</i> -Leuzin	$0,00$	$0,00$
<i>d-l</i> -Pinen	Gelatinelösung	$-0,18^\circ$	$+0,20^\circ$
<i>d-l</i> -Terpineol	Gelatinelösung	$-0,06^\circ$	$+0,11^\circ$

Die angegebenen Drehungen für Pinen gelten für inaktive Mischungen, welche aus *d*- und *l*-Pinen hergestellt wurden und welche gleiche Oberflächenspannung gegen Wasser zeigten. Diese Mischungen wurden, in Anbetracht der oben geäußerten Bedenken für das Pinen, in der gleichen Apparatur mit reinem Wasser, an Stelle der aktiven Lösung, derselben Behandlung unterworfen und dabei keinerlei Anzeichen einer optischen Aktivität gefunden.

Durch Vereinigen der Fraktionen aus verschiedenen Versuchen und Einengen auf ein kleines Volumen wurden im Falle des Pinen Drehungen von  $-2,00^\circ$  bzw.  $+1,50^\circ$  gefunden.

Daß die beobachteten Drehungen auf einer Trennung der Antipoden durch ungleiche Abtrennungsgeschwindigkeiten von der aktiven Oberfläche und nicht etwa einer Spaltung im Sinne der bisher bekannten asymmetrischen Reaktionen beruhen, geht aus der Tatsache hervor, daß keinerlei Reaktion zwischen den Antipoden und der aktiven Lösung stattfindet, und daß beide Antipoden an verschiedenen Stellen der Apparatur intakt vorgefunden werden. Der optisch aktiven Oberfläche kommt die entscheidende Rolle bei der Spaltung zu, wie es durch einen Versuch bekräftigt wurde, bei welchem eine Zugabe von Na-oleat in einer Menge von 0,1 Proz. zu der

optisch aktiven Lösung die beobachteten Trennungen auf Null herabdrückt. Dies ist so zu deuten, daß das kapillaraktiv viel wirksamere Natriumoleat die Flüssigkeitsoberfläche durch seine starke Anhäufung blockiert, sie zu einer optisch inaktiven verwandelt und somit den Mechanismus der Trennung nicht zur Wirkung kommen läßt.

#### 4. Zusammenfassung.

Durch die mitgeteilten Versuche wird gezeigt, daß optisch aktive Antipoden von kapillar aktiven Substanzen, sich in verschiedenem Grade an optisch aktiven Flüssigkeitsoberflächen ansammeln und dadurch verschiedene Grenzflächenspannungen und verschiedene Emulgierungstendenzen der beiden Phasen bedingen. Aus

dieser Tatsache folgt dann eine ungleiche Abtrennungsgeschwindigkeit der beiden Antipoden von der optisch aktiven Flüssigkeitsoberfläche, welche zu einer Spaltung von kapillaraktiven Razematen ausgenutzt wird.

Die bekannten pharmakologischen Unterschiede im Verhalten von Antipoden auf den Organismus, wie z. B. die stärkere Wirkung des *l*-Adrenalins im Vergleich zu der *d*-Form, der verschiedene Geruch und Geschmack mancher Antipoden, werden in Beziehung gesetzt zu den beschriebenen Emulgierungsversuchen und sind gewiß zum Teil durch die Unterschiede der Grenzflächenspannungen und somit der Resorptionsgeschwindigkeiten der Antipoden gegenüber der aus optisch aktivem Material aufgebauten Zellwand bedingt,

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

## Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVI.

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien). (Eingegangen am 22. Juni 1943)

### Zusammenfassende Arbeit.

Nach dem Erscheinen meines Buches über den dispersen Bau der festen Systeme habe ich in mehr als 30 Veröffentlichungen meine Theorie über den Bau der Realkristallsysteme als Verwachsungskonglomerate experimentell und theoretisch weiter bestätigt und entsprechend entwickelt. Der Zweck dieser Arbeit ist die Zusammenfassung der Ergebnisse meiner letzten Veröffentlichungen und ihre Erweiterung in bestimmten Beziehungen. Nur zur Ergänzung werde ich auch einige meiner älteren Ergebnisse und Behauptungen dabei kurz erwähnen.

I. Die neueren Tatsachen, die meine Annahme bestätigen, daß der disperse Bau der Realkristallsysteme unvermeidlich ist, sind mehr als 30. Bevor aber diese Tatsachen systematisiert werden, möchte ich manche Seiten meiner Theorie in ihren letzten Entwicklungen und wichtigeren experimentellen Bestätigungen kurz skizzieren.

1. Meine Behauptung, daß bei Erhöhung der Temperatur zuerst eine Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme — der festen Bindungen, der Ecken, der Kanten und der Oberflächen<sup>1)</sup> — stattfindet, ist durch viele meiner Ergebnisse bestätigt, aber besonders dadurch, daß zwischen dem Zusammenbacken eines Kristallpulvers und der Erweichung eines Realkristallsystems in der Nähe der Schmelztemperatur ein genetischer Zusammenhang besteht<sup>2)</sup>.

2. Die Verunreinigung und der glasähnliche Bau der oberflächlich liegenden Bestandteile sind genetisch miteinander verknüpft<sup>3)</sup> und ergänzen sich auf eine solche Art und Weise, daß sich dabei das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung realisieren kann.

Die oberflächlich liegenden Bestandteile und ihre nähere Umgebung stellen — bedingt angenommen — Verbindungen von anderem Bau und Zusammensetzung dar als die Verbindung des Inneren der Elementarkriställchen. Diese Verbindungen stehen ihrerseits im Gleichgewicht miteinander. Bei Veränderung der Bedingungen, z. B. der Temperatur, wird das Gleichgewicht nach der einen oder der anderen Richtung verschoben, dadurch erleidet das ganze System als Verwachsungskonglomerat entsprechende Veränderungen. Durch diese ununterbrochen ineinander übergehenden Verbindungen realisiert sich nämlich das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung.

3. Falls unter Adsorption die Veränderungen an der Grenzfläche zweier Phasen bezeichnet werden, so müssen wir bei einem glasartigen Bau derselben im Falle: Fest-Gas bzw. Fest-flüssig vier Arten von Adsorptionen unterscheiden<sup>4)</sup>.

Falls es sich um eine Adsorption in dem Kristallgitter der Elementarkriställchen handelt — siehe Fig. 1 — sprechen wir von einer Adsorption nach Innen. Falls es sich um eine Adsorption auf dem Kristallgitter einzelner Elementarkriställchen

<sup>1)</sup> D. Balarew, Kolloid-Beih. 51, 127 (1940).

<sup>2)</sup> D. Balarew und N. Kolarow, Kolloid-Z. 101, 277 (1942).

<sup>3)</sup> D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 178.

<sup>4)</sup> D. Balarew, Z. analyt. Chem. 120, 400 (1940).