

BEITRAG ZUM MECHANISMUS DER ERSCHEINUNG DES „GEDÄCHTNISSES“ DER WIEDERHOLTEN KRISTALLISATION.

Von S. Roginsky, L. Sena und J. Zeldowitsch.

(Eingegangen am 14. Januar 1932.)

Es wurden die Kristallisationsbedingungen von Nitroglycerin in labiler und stabiler Form und die dabei beobachtete Erleichterung der Kristallisation („Gedächtnis“) untersucht. Die erhaltenen Daten sprechen für den heterogenen Charakter des Gedächtnisses.

Einleitung.

Bei der Untersuchung der Erscheinungen der Kristallisation, des Schmelzens und der Unterkühlung einiger Stoffe wurde die Abhängigkeit ihres Verhaltens während der Kristallisation von ihrer Vorgeschichte nachgewiesen.¹

Diese Erscheinung gewinnt besonderes Interesse bei polymorphen Stoffen. In diesem Falle kristallisiert der Stoff sehr oft in derselben Modifikation wie vor dem Schmelzen. Es sieht so aus, als ob der Stoff sich an den Zustand erinnert, in dem er sich vor dem Schmelzen befand. Alle für diese Erscheinung vorgeschlagenen Theorien können in zwei sich scharf voneinander unterscheidende Gruppen geteilt werden. Nach der ersten Theorie ist die Erscheinung des „Gedächtnisses“ bei der wiederholten Kristallisation mit der Änderung des ganzen Stoffes verknüpft, d. h. mit der Änderung des Stoffes im ganzen Volumen. Nach dieser Annahme unterscheidet sich die beim Schmelzen der einen Modifikation erhaltene Flüssigkeit wesentlich von derjenigen, die beim Schmelzen der anderen Modifikation gewonnen wird.

Die zweite Gruppe der Theorien erklärt das „Gedächtnis“ durch das Beibehalten der nichtgeschmolzenen Kristallreste

¹ P. Othmer, ZS. f. anorg. Chem. **91**, 219, 1915; Schaum und Schoenbeck, Ann. d. Phys. **8**, 652, 1902.

in der geschmolzenen Flüssigkeit. Die ursprüngliche Aufgabe der Untersuchung bestand im Vergleich des physikalischen Zustandes der frisch erhaltenen Flüssigkeit und der Flüssigkeit, die die „Gedächtnisercheinungen“ aufweist; die dabei entdeckte wesentliche Rolle der Gefässwände, die von früheren Verfassern nicht berücksichtigt wurde, zwang uns aber, den Plan unserer Arbeit zu verändern. Die erhaltenen Resultate sind trotz ihres qualitativen Charakters in gewissem Sinne unerwartet, so dass wir ihre Veröffentlichung für zweckmässig hielten, ohne weitere Ausführung strengerer Versuche.

Als Untersuchungsobjekt haben wir das Nitroglycerin gewählt, bei dem die Erscheinung des „Gedächtnisses“ sehr typisch ist und das bei der Synthese hergestellt unter gewöhnlichen Bedingungen seine flüssige Gestalt behält, was die Möglichkeit des Vorhandenseins von kristallinen Zentren im frisch erhaltenen Präparat ausschliesst.

Die Methoden der Herstellung der beiden kristallinen Formen von Nitroglycerin wurden eingehend von Hibbert beschrieben.¹ Falls man mittels einer solchen Methode das frische Nitroglycerin kristallisiert, so kristallisiert es das zweite Mal schon bedeutend leichter und in derselben Modifikation wie das erste Mal. Man kann das sehen, wenn man das kristallisierte Nitroglycerin schmilzt und eine kurze Zeit oberhalb des Schmelzpunkts erhitzt. Dann kristallisiert es das zweite Mal bei der darauffolgenden Kühlung spontan. Die Dauer der Erhitzung darf umso grösser sein, je näher die Erhitzungstemperatur dem Schmelzpunkt liegt. Sie wird im allgemeinen für die stabile Form grösser sein als für die labile.

Bei einer andauernden Erwärmung (wiederum bis zu einer gewissen Grenze) muss man, um die wiederholte Kristallisation des Nitroglycerins zu erreichen, während einiger (1-3) Min. mit einem Glasstäbchen die innere Wand des Probierröhrchens reiben. Bei diesem Reiben erhält man bei denselben Temperaturen keine Kristallisation des frischen Nitroglycerins. Hibbert versuchte die Erscheinung des „Gedächtnisses“ beim

¹ Hibbert, ZS. f. gesamte Schiess- und Sprengstoffwesen, mehrere Arbeiten von 1914.

Nitroglycerin durch die Voraussetzung der Existenz von zwei chemischen Isomeren zu erklären. Natürlich schreibt diese Erklärung dem „Gedächtnis“ ausschliesslich ein rein homogenes Wesen zu.

Dabei kann man erwarten, dass die verschiedene Struktur der Moleküle auch verschiedenartige physikalische Eigenschaften bedingt.

Die Untersuchung der Eigenschaften der durch das Schmelzen verschiedener Modifikationen erhaltenen Flüssigkeit könnte gewissermassen die Antwort auf die Frage der Homogenität oder Heterogenität der „Gedächtniserscheinung“ geben.

In dieser Hinsicht ist die Arbeit von Hepworth¹ von Interesse, der die Absorptionsspektren der frischen Nitroglycerinflüssigkeit und der, die man beim Schmelzen der stabilen und labilen Modifikation erhält, untersucht. Es konnte kein Unterschied festgestellt werden.

Zur Ergänzung der Hepworth'schen Untersuchungen haben wir den Brechungskoeffizienten des frischen Nitroglycerins und des durch Schmelzen der festen (stabilen und labilen) Modifikationen hergestellten gemessen. Die Messungen wurden mit einem Refraktometer von Abbé (Firma Zeiss) durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Kurve (Fig. 1) eingetragen. Die Punkte (×) beziehen sich auf das frische Nitroglycerin, die Punkte (○) auf das aus der stabilen Form und die Punkte (□) auf das aus der labilen Form hergestellte Nitroglycerin. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich ist, legen sich alle Punkte gut auf dieselbe Kurve.

Es konnten auch keine Spuren nichtdurchschmolzener Kriställchen bei der mikroskopischen und ultramikroskopischen Beobachtung des Schmelzens nachgewiesen werden.

Die unten beschriebenen Versuche, die den heterogenen Charakter des „Gedächtnisses“ beweisen, machen, wie es scheint, die Untersuchung anderer physikalischer Eigenschaften des Nitroglycerins unnötig.

Schon bei den ersten Versuchen wurde bemerkt, dass die sekundäre Kristallisation immer in einem oder in zwei

¹ H. Hepworth, J. Chem. Soc. 115, 840, 1919.

Punkten der Wände des Probirröhrchens beginnt. Dies führte uns zur Annahme, dass für die Erscheinung des „Gedächtnisses“ die Wand eine wesentliche Rolle spielen kann.

Zur Aufklärung des Einflusses der festen Wände auf die Erscheinung des „Gedächtnisses“ wurden von uns folgende Versuche ausgeführt.

1. Umgießen. Falls das „Gedächtnis“ mit der Wand verknüpft ist, so muss das geschmolzene Nitroglycerin beim Übertragen auf eine frische Oberfläche nicht kristallisieren.

a) Acht Probirröhrchen waren mit Nitroglycerin gefüllt (etwa $0,5 \text{ cm}^3$), das nachher durch ein Impfen in labiler

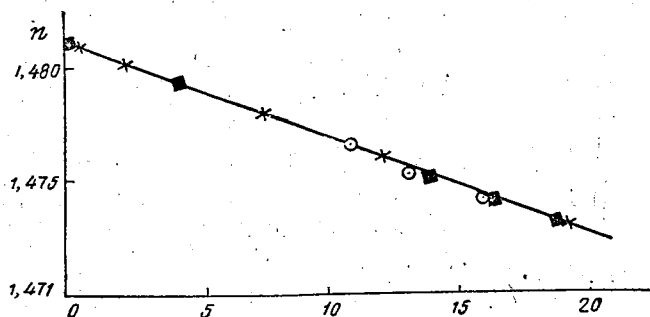


Fig. 1.

Form kristallisiert wurde. Nach der Kristallisation wurden die Probirröhrchen nacheinander in ein Glas mit Wasser bei 10°C eingetaucht. Das Nitroglycerin schmolz binnen 1-2 Minuten. Eine Minute nach der Beendigung des Schmelzens wurde ungefähr die Hälfte mittels einer Pipette in vorbereitete reine Probirröhrchen gegossen. Ferner wurden alle Röhrchen in einen Kryostaten bei -180°C eingetaucht. Das Nitroglycerin kristallisierte dabei in allen Probirröhrchen, in denen es schon früher kristallisiert war; was nun die frischen Probirröhrchen anbetrifft (in die das Nitroglycerin umgegossen wurde), so kristallisierte es nur in zwei von ihnen und in 5 anderen nicht (ein Probirröhrchen blieb frei).

b) Das Nitroglycerin wurde in einen Schenkel A des Gefäßchens getan, welches in Fig. 2 veranschaulicht ist, und

in der einen oder anderen Form kristallisiert. Nach der Kristallisation und dem darauffolgenden Schmelzen wurde ein Teil des Nitroglycerins in den Schenkel *B* gesaugt; an der Stelle *C* wurde das Röhrchen gebrochen und die beiden Teile wurden in den Kryostaten getaucht. Bei diesen Versuchen gelang es aber, keine bestimmte Abhängigkeit nachzuweisen. In einigen Fällen fand die Kristallisation nur in *A* statt, in anderen nur in *B*, dann wieder in beiden Schenkeln und schliesslich in keinem.

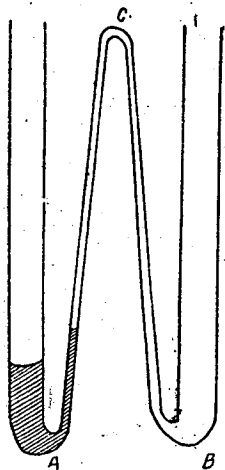


Fig. 2.

2. Übertragung der „infizierten“ Oberfläche. Falls das „Gedächtnis“ mit der festen Oberfläche verknüpft ist, so muss die Übertragung dieser Oberfläche in das frische Nitroglycerin seine Kristallisation hervorrufen.

Der Versuch wurde folgendermassen durchgeführt: in das Probier-Röhrchen *B* mit Nitroglycerin (siehe Fig. 3) wurde eine Pipette *A* in solcher Weise eingeführt, dass ihr unteres feines Ende in Nitroglycerin tauchte. Ferner wurde Nitroglycerin durch Impfen in der stabilen Form kristallisiert. Das kristallisierte Nitroglycerin schmolz bei 20-30°, die Temperatur war bei verschiedenen Versuchen verschieden. Danach wurde die Pipette in ein anderes, mit frischem Nitroglycerin gefülltes Probier-Röhrchen übertragen (siehe Fig. 4, aus 1 in 2). Die Dimensionen der Pipette und des Probier-Röhrchens wurden in der Weise gewählt, dass das untere Ende der Pipette, das in Nitroglycerin tauchte, die Wände nicht berührte. Durch Andrücken des Gummis (*C*) wurde die Durchmischung des Nitroglycerins und das Waschen der Wand der Pipette vollzogen. Ferner wurde die Pipette in das Probier-Röhrchen 3 übertragen, wo dieselbe Operation ausgeführt wurde und schliesslich in das Probier-Röhrchen 4, wonach alle Probier-Röhrchen in den Kryostaten getaucht wurden.

Falls das „Gedächtnis“ mit dem ganzen Flüssigkeitsvolumen verknüpft ist, so muss die Wahrscheinlichkeit der

Kristallisation gleichmässig vom ersten Probierröhrchen zum letzten abnehmen. Spielt aber hier die feste Oberfläche die Hauptrolle, so muss die Wahrscheinlichkeit im Probierröhrchen I die grösste sein, im Probierröhrchen II ist sie kleiner, im III. noch kleiner (da die Übertragung der Keime in die

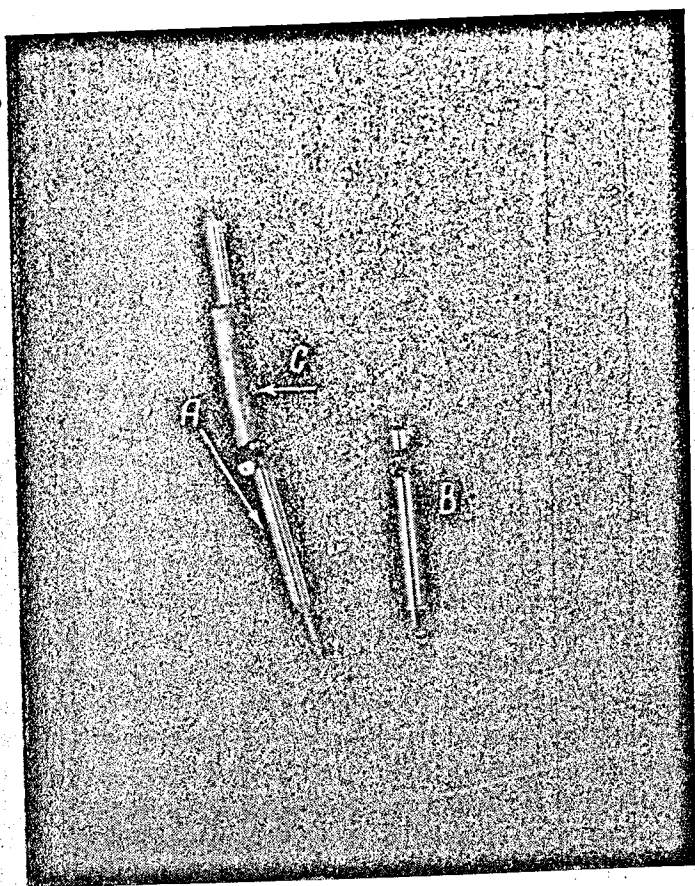


Fig. 3.

zwei letzten nur auf feinen Staubteilchen möglich ist usw.), und schliesslich muss die Wahrscheinlichkeit im Probierröhrchen IV wiederum sehr gross sein.

Es wurden 12 derartige Versuche durchgeführt, wobei die folgenden Ergebnisse erhalten wurden:

in den Probierröhrchen	I	II	III	IV
kristallisierte das				
Nitroglycerin in	9	4	0	5 Fällen.

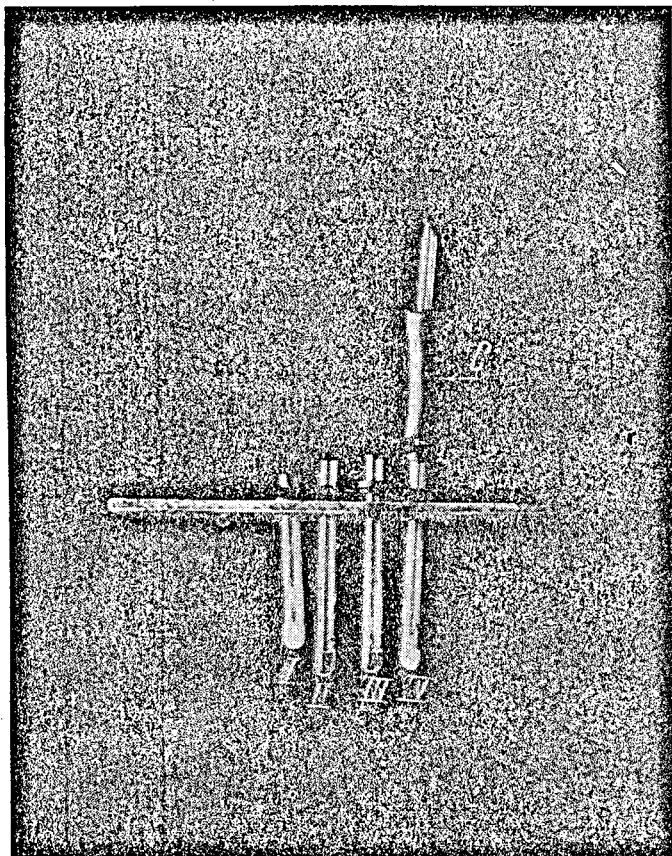


Fig. 4.

Am charakteristischsten erschien für die gegebene Versuchsgruppe die verhältnismässig kleine Zeit der Überhitzung des Nitroglycerins nach dem Verschwinden der sichtbaren

Kriställchen (bei 17° C Dauer des Schmelzens 150 Sek., Dauer des Überhitzens 3-5 Sek., bei 19° C. Dauer des Schmelzens 105 Sek., Dauer des Überhitzens 120-180 Sek.). Ein solch unbestimmtes Resultat kann man vielleicht durch die Theorie des Gedächtnisses, die von Bloch, Brings und Kuhn¹ entwickelt wurde, erklären; diese Theorie erklärt das Gedächtnis durch eine Verlangsamung des Schmelzens des Kristalls bei Verminderung seiner linearen Dimensionen.

Dieselben Versuche haben gezeigt, dass ein derartiges Gedächtnis instabil ist. Deshalb diente es auch nicht als Gegenstand dieser Untersuchung. Ohne in die Kritik der oben erwähnten Theorie einzugehen, möchten wir auf die Tatsache hinweisen, dass sie eine Reihe von Erscheinungen, die mit diesem „Gedächtnis“ verknüpft sind (z. B. den Einfluss der fremden Oberfläche) überhaupt nicht erklärt.

3. Das Reiben der frischen und „infizierten“ Oberfläche. Wenn das kristallisierte Nitroglycerin geschmolzen wird und nach einiger Zeit (etwa 15-20 Minuten) wieder gekühlt wird, so tritt, wie schon erwähnt, die Kristallisation nach dem Reiben der inneren Oberfläche des Probierröhrchens mittels eines Glasstäbchens auf. Wir versuchten die Frage zu beantworten ob es wesentlich ist, dieselbe Oberfläche zu reiben, an der das Nitroglycerin kristallisierte. Der Versuch wurde folgendermassen durchgeführt (siehe Fig. 5). Im Probierröhrchen A wurde ungefähr 0,5—1 cm³ des Nitroglycerins kristallisiert, ferner wurde es geschmolzen, eine Zeitlang gewärmt und dann in den Kryostaten getaucht. Falls während einer Viertelstunde eine spontane Kristallisation nicht auftrat, wurde in das Probierröhrchen A ein Röhrchen B aus sorgfältig gewaschenem Glas eingetaucht, dessen Dimensionen so gewählt wurden, dass das untere verengte, in Nitroglycerin eingetauchte Ende das Probierröhrchen A nicht

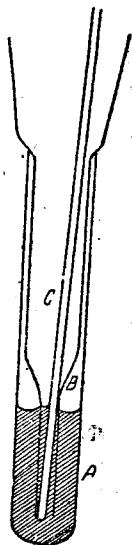


Fig. 5.

¹ Bloch, Brings und Kuhn, ZS. f. phys. Chem. (B) 12, 415, 1931.

berührte. Dieses Röhrchen wurde von innen während einiger Minuten mittels eines Glasstäbchens *G* gerieben. Dabei trat bei keinem Versuche die Kristallisation auf. Ferner wurde das Röhrchen *B* nach einer Zeit weggenommen und die innere Oberfläche des Probierröhrchens *A* wurde gerieben.

Dabei kristallisierte das Nitroglycerin in mehreren Fällen, und zwar an der Stelle, an der das Reiben ausgeführt wurde.

In der Tabelle sind die Bedingungen angegeben, unter welchen die Versuche ausgeführt wurden. In allen diesen Fällen rief das Reiben der frischen Oberfläche des Röhrchens *B* keine Kristallisation hervor, wohl aber das Reiben des „in-fizierten“ Probierröhrchens *A*. Selbstverständlich tritt in einigen Versuchen die Kristallisation infolge der zu grossen Erwärmung überhaupt nicht auf (zwei Versuche). In 18 Versuchen tritt die Kristallisation vor dem Beginn des Reibens der frischen Oberfläche auf. Natürlich werden diese Versuche und auch die anderen nicht in Betracht gezogen.

Tabelle 1.

Nr.	T_1	T_2	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
1	20	—*	—*	7*	12,30	5,00	—*	—*
2	21	— 6	—*	6*	14,00	4,30	5	3,00
3	22	— 7	2,55	14,30	23,00	5,30	8	3,00
4	22	— 7	2,50	14,00	25,00	10,00	4	3,00
5	23,5	—10	2,30	14,00	41,00	5,00	16	2,30
6	23,5	—10	2,40	19,00	38,00	5,00	19	4,00
7	23,5	—10	2,25	18,00	109,00	5,00	10	2,30
8	30,5	—12	1,15	7,00	20,00	5,00	19	3,00
9	27,0	— 7	2,30	8,00	48,00	7,00	30	3,00
10	25,0	— 7	2,30	16,00	43,00	5,00	90	1,00

In der ersten Spalte sind die Nummern der Versuche angegeben, in den folgenden bedeutet T_1 —die Erwärmungstemperatur, T_2 —die Kryostattemperatur, t_1 —die Schmelzdauer (die durch das Verschwinden des festen Nitroglycerins bestimmt ist), t_2 —die Gesamtzeit der Erwärmung, t_3 —die Zeit bis zum Beginn des Reibens der frischen Oberfläche,

t_4 — die Zeit des Reibens der frischen Oberfläche, t_5 — die Zeit bis zum Beginn des Reibens der „infizierten Oberfläche“, t_6 — die Zeit des Reibens der „infizierten Oberfläche“. Die Zeit ist immer in Minuten und Sekunden angegeben. Die Kristallisation an der „infizierten“ Oberfläche begann gewöhnlich schon während des Reibens. Durch Sterne sind diejenigen Fälle bezeichnet, in denen die Bedingungen entweder gar nicht oder nur ungenau bestimmt werden konnten.

4. Das „Gedächtnis“ auf anderen Oberflächen. Es wurde auch der Einfluss des Ersatzes der Oberfläche untersucht. Sehr scharfe Verstärkungen ergaben einige Schwefelverbindungen von Schwermetallen. Als Beispiel führen wir die Resultate mit Molybdenit an, bei dem das „Gedächtnis“ sich als ausserordentlich stark ergab; nach dem Schmelzen und der andauernden hohen Erwärmung (10-15 Minuten bei der Temperatur von 32-35°) begann die Kristallisation gleichzeitig in sehr vielen Punkten der Molybdenitoberfläche.

Diskussion der Ergebnisse. Die ausgeführten Versuche zeigten, dass das beim Reiben hervortretende „Gedächtnis“ sehr eng mit der festen Oberfläche, auf der die Kristallisation stattfindet, verknüpft ist. Die Aufgabe der weiteren Untersuchung besteht in der Aufklärung des physikalischen Zustandes von Nitroglycerin auf einer derartigen Oberfläche. Zum Schluss halten wir es für unsere angenehme Pflicht, unseren Mitarbeitern Gen. E. S. Schechter und A. J. Lukin für die Herstellung der ausserordentlich reinen Nitroglycerinpräparate unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Institut für Chemische Physik.
Leningrad.