

XII. Ueber *krystallinische Flüssigkeiten*; von O. Lehmann.

Nach der üblichen Definition des Begriffs Krystall muss ein Krystall nothwendig fest sein. Ich habe nun in einer vorausgehenden Arbeit¹⁾ gezeigt, dass die Anwendung der Definition auf Schwierigkeiten stösst, wenn wir zu deformirten Krystallen übergehen. Ein Krystall hört nicht auf ein solcher zu sein, wenn er verbogen oder verdreht wird, selbst wenn die deformirende Kraft die Elasticitätsgrenze überschreitet, d. h. die Form- oder Structuränderung eine bleibende wird. Der Umstand, dass Flüssigkeiten leicht deformirt werden können, da ihre Elasticitätsgrenze = 0 ist, kann also kein Grund sein, die Möglichkeit der Existenz flüssiger Krystalle auszuschliessen, umsoweniger, da der Werth der Elasticitätsgrenze fester Krystalle innerhalb der weitesten Grenzen schwankt und dem Werthe Null sehr nahe kommen kann, ohne dass die optische (electriche) Anisotropie entsprechende Aenderungen erleidet.

Nachdem endlich durch die an obigem Orte besprochenen Versuche nachgewiesen ist, dass chemisch homogene optisch anisotrope Flüssigkeiten existiren, deren Anisotropie nicht durch äusseren Zwang hervorgebracht wird, erscheint es nicht nur möglich, sondern nothwendig, die Existenz flüssiger Krystalle oder krystallinischer Flüssigkeiten zuzugeben, und die Definition des Krystallzustandes entsprechend zu ändern.²⁾

Hieran schliesst sich die weitere Frage, sind diejenigen Flüssigkeiten, welche optisch isotrop sind, nicht krystallinisch oder sind sie regulär krystallisirt?

Bei festen Körpern ist die Unterscheidung zwischen optisch isotropen krystallisirten und amorphen Stoffen insofern einfach, als ersteren die Fähigkeit zukommt, in über-

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 40. p. 401. 1890.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. 1890 unter der Presse.

sättigter Lösung zu wachsen, letzteren nicht. Bei Flüssigkeiten liefert dieses Merkmal keinen sicheren Anhaltspunkt, da dieselben Tropfenform annehmen und das Wachstum von Tropfen, ähnlich wie das von Gasblasen, nicht ohne weiteres mit dem Wachsen von Krystallen verglichen werden kann.

Es wäre auch denkbar, wie ich bereits andeutete, dass krystallinische Structur in einer Flüssigkeit überhaupt nur dann möglich ist, wenn das System nicht regulär ist, insofern das Zustandekommen dieser Structur nur durch eine Art innerer Oberflächenspannung¹⁾ erklärbar scheint, welche da auftritt, wo verschieden orientirte Molecüle aneinander grenzen. Vermuthlich ist aber die Form regulärer Molecüle sehr nahe kugelförmig, sodass eine genügend grosse orientirende Kraft nicht mehr auftreten kann. Solche Flüssigkeiten wären also krystallinisch, ohne krystallinische (anisotrope) Structur zu besitzen, d. h. es fehlt die Möglichkeit, den Krystallzustand nachzuweisen.

Um nun über diese Frage Aufschluss zu erhalten, stellte ich weitere Vergleiche an zwischen dem Verhalten von Flüssigkeiten und Krystallen. Wie bekannt und in meinem Buche über Molecularphysik näher ausgeführt ist, zeigt sich eine Analogie darin, dass beide Mischungen unter sich und gegenseitig bilden können, ein Unterschied tritt aber insofern hervor, als Bildung von Mischkrystallen nur in sehr seltenen Fällen eintritt, während Mischung von Flüssigkeiten unter sich und Lösung von festen Körpern in Flüssigkeiten ganz gewöhnliche Erscheinungen sind.

Bildung von Mischkrystallen hielt man früher überhaupt nur bei isomorphen Körpern für möglich und betrachtete sie nicht als etwas der Lösung analoges, sondern als eine besondere Art chemischer Verbindungen.²⁾ Ich habe wiederholt darauf hingewiesen, dass dies nicht der Fall ist³⁾, dass die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen strenge von denjenigen nach constanten getrennt werden müssen, wie ja auch im Bereiche der gasförmigen Körper schon

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 427. 1890.

2) Vgl. Kopp, Ber. d. d. chem. Ges. 17. p. 1114. 1884.

3) O. Lehmann, *ibid.* p. 1733 u. Molecularphysik. 2. p. 427.

längst ein strenger Unterschied z. B. zwischen Wasserdampf und Knallgas in der Art gemacht wird, dass man ersteres als chemische, letzteres als physikalische Verbindung oder Mischung betrachtet.

Wenn nun das Mischungs- und Lösungsvermögen in ganz besonderem Maasse den Flüssigkeiten zukommt, dagegen nur in sehr beschränktem Maasse den Krystallen, so erscheint es recht wohl möglich, dass sich vielleicht hierdurch Flüssigkeiten mit Krystallstructur von solchen ohne diese Structur unterscheiden liessen.

I. Lösungsvermögen flüssiger Krystalle.

Der Versuch bestätigte die ausgesprochene Vermuthung. Ich habe versucht mit den am angegebenen Orte beschriebenen krystallinischen Flüssigkeiten andere Flüssigkeiten zu mischen und darin feste krystallisirte Körper (ca. 30 bis 40 verschiedenartige und zwar solche, welche sich in dem Schmelzfluss der betreffenden Substanzen leicht auflösen) zu lösen, indess ohne den mindesten Erfolg. Wurden die fremden Substanzen in dem Schmelzfluss gelöst und nun dieser abgekühlt, so schieden sich die flüssigen Krystalle stets völlig rein als Tropfen in dem Gemenge der übrigen noch flüssigen Substanzen ab, welche erst später ganz wie andere gemischte Schmelzflüsse oder Lösungen erstarrten, bezw. Krystalle ausschieden und zwar liess sich die Reinheit dieser Tropfen mit aller Sicherheit dadurch constatiren, dass beim Erstarren derselben zu der gewöhnlichen festen krystallinischen Modification nicht der geringste Rest fremder Substanz übrig blieb.

Während also diese krystallinischen Flüssigkeiten mit anderen sich nicht zu mischen vermögen, zeigen die drei analog constituirten unter sich das vollkommenste Lösungsvermögen, ganz entsprechend der vollkommenen Mischbarkeit isomorpher Krystalle, während sie sich gegen die ganz oder nahezu flüssigen Krystalle der Reinitzer'schen Präparate ebenfalls völlig indifferent verhalten.

Hinsichtlich der Bildung von Mischkrystallen zeigen die regulären Krystalle gegenüber solchen aus anderen Systemen nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen keinerlei

Vorzug. *Existiren also Flüssigkeiten mit regulär krystallinischer Structur, so ist zu erwarten, dass dieselben ebenfalls nur für sehr wenige andere, namentlich isomorphe Substanzen Lösungsvermögen zeigen, gegenüber den übrigen aber indifferent bleiben*, dieselben nicht einmal in beschränktem Maasse in sich aufnehmen. Alle optisch isotropen Flüssigkeiten zeigen aber, soweit bekannt, durchaus nicht dieses Verhalten, sie vermögen die verschiedenartigsten Körper aufzulösen und sich mit den verschiedensten anderen Flüssigkeiten zu mischen, wenn auch häufig nur in sehr beschränktem Verhältniss. Somit folgt, die Richtigkeit unserer Schlussfolgerungen zugegeben, dass Flüssigkeiten mit einer dem regulären System entsprechenden Structur unter den bekannten Flüssigkeiten nicht vorhanden, somit höchst wahrscheinlich überhaupt unmöglich sind. Damit ist aber natürlich nicht ausgeschlossen, dass die Molecüle alle diejenigen Eigenschaften besitzen, welche die Bildung einer Krystallstructur bedingen würden, falls nicht eben der Aggregatzustand der flüssige wäre.

II. Adsorption flüssiger Krystalle.

In der früheren Abhandlung ist eine Erscheinung beschrieben und versuchsweise erklärt, von welcher gesagt ist, dass, falls sich die Unmöglichkeit regulär krystallinischer Structur des Schmelzflusses ergeben sollte, nach einer anderweitigen Erklärung gesucht werden müsse. Dieser Fall liegt nun vor.

Ich habe zunächst versucht, was geschehen würde, wenn man die in der Flüssigkeit herrschende Structur durch Bewegung derselben stört. Dabei ergab sich ein Resultat, welches nach den früheren Versuchen gar nicht erwartet werden konnte, da bei letzteren vermuthlich wegen zu geringer Dicke der Schicht und Reibung der Gläser aufeinander die vorhandenen Krystallfiguren bei Verschiebung des Deckglases rasch zerstört wurden. Der grösseren Anschaulichkeit halber füge ich hier einige schematisch gehaltene Figuren bei.

Fig. 1 zeigt das ursprüngliche Präparat, bestehend aus dicht aneinander grenzenden, mit unregelmässigen Flächen (wie sie der Zufall beim Zusammentreffen ergab), aneinander stossenden Krystallen, von welchen diejenigen, deren Schwin-

gungsrichtungen mit denen der gekreuzten Nicols zusammenfällt, ganz dunkel, die anderen je nach der Orientirung mehr oder minder hell

erscheinen. Erwärmt man nun bis zum Uebergang in die flüssig krystallinische Modification, so werden die Schattirungen etwas blasser, bleiben aber im übrigen die gleichen, d. h. aus jedem festen Krystall ist ein flüssiger mit gleichgerichteten optischen Elasticitätsaxen geworden und

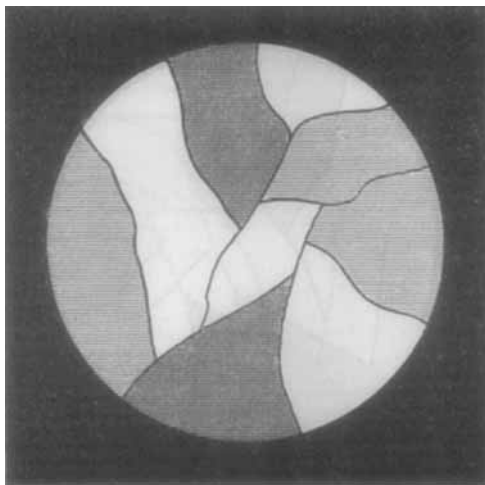


Fig. 1.

ganz wie zuvor wird beim Drehen um 360° jeder Krystall viermal hell und dunkel. Erwärmt man weiter bis zum Schmelzen der flüssigen Krystalle, d. h. bis zum Uebergang in die optisch isotrope flüssige Modification, so wird das Gesichtsfeld vollkommen dunkel, die Krystallfiguren scheinen gänzlich verschwunden zu sein. Lässt man aber wieder abkühlen bis von neuem Erstarrung zu den flüssigen Krystallen erfolgt (wenn hier überhaupt der Ausdruck Erstarrung erlaubt erscheint), so sind genau dieselben Figuren wieder da und man kann das Schmelzen und Erstarrenlassen beliebig oft wiederholen, ohne dass dieselben zerstört werden.

Ich habe nun untersucht, was geschehen würde, wenn man Deckglas und Objectträger gegeneinander verschiebt, während die Masse flüssig ist. Der Versuch ergab, dass sich die Erscheinung so gestaltet, als ob die Figur sowohl an der oberen wie an der unteren Glasplatte haftet, sodass das Präparat also nunmehr aussieht, wie Fig. 2 zeigt. Befinden sich kleine undurchsichtige Stäubchen in der Flüssigkeit, so gerathen sie in Bewegung, wie in jeder anderen Flüssigkeit, ohne dass die Figur im mindesten gestört wird, reiben sie

aber auf der Glasfläche, so wird dort die Figur weggenommen, wie wenn sie mit weicher Farbe auf die Glasplatte

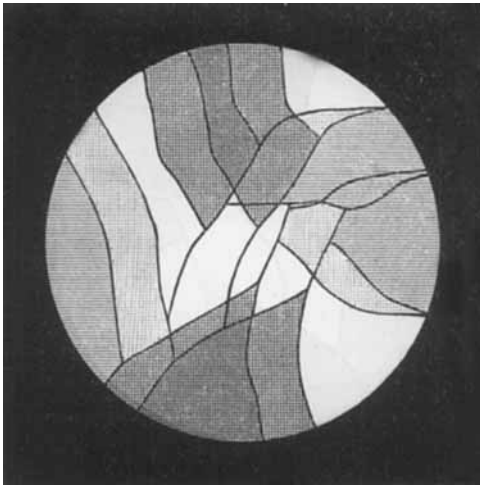


Fig. 2.

aufgetragen wäre, kurz, die Erscheinung erinnert ganz an die Hauchbilder und analoge Phänomene. Lässt man das Präparat zur festen Modification erstarren, so bilden sich andere Krystalle als die ersten, die Figur ändert sich also, beim Erwärmen bleibt sie aber ebenso erhalten, wie die ursprüngliche u. s. w.

Voraussetzung ist aber stets, dass sich zwischen Präparat und Glasfläche nicht die geringste verunreinigende Schicht einschleibt, welche die Berührung von Krystallen und Glas verhindert und dass die Erhitzung des Schmelzflusses nicht zu weit getrieben wird.

Nach alledem scheint die Ursache eine ähnliche zu sein wie diejenige der Hauchfiguren. Muthmasslich wird eine dünne Schicht der in regelmässiger Orientirung zu den festen Krystallen gebildeten flüssigen Krystalle auf der Glasfläche als dünne Haut condensirt, welche nicht schmilzt, wie die übrige Masse, wenn die Temperatur bis zum Uebergang in die isotrop flüssige Modification gesteigert wird, indess beim Schmelzpunkt ihrer äusserst geringen Dicke halber nicht sichtbar wird, aber beim Abkühlen von neuem hervortritt, insofern sie als Krystallisationskern für die flüssigen Krystalle dient und deren Molecüle nöthigt, sich genau in den früheren Stellungen wieder anzuordnen oder in entsprechend geänderten Richtungen, wenn inzwischen die Glasplatten mit den darauf haftenden Häuten gegeneinander verschoben wurden.

Mit dieser Erklärung stimmt überein, dass die Figur nicht erhalten bleibt, wenn der Schmelzfluss sehr stark erhitzt wird, wobei schliesslich auch die condensirten Häute durch Schmelzen zerstört werden.

III. Isomorphe Mischungen flüssiger Krystalle.

Bei dem besonderen Interesse, welches nach obigem die Bildung von Mischkrystallen flüssiger Krystalle beansprucht, habe ich das Verhalten derselben bei der Umwandlung noch etwas näher untersucht. Für feste Mischkrystalle ist dasselbe bereits bekannt, mag aber an einem neuen, inzwischen aufgefundenen Beispiel hier in Kürze erörtert werden, nämlich bei den Mischkrystallen von Dichlor- und Dibrombenzol.

Bringt man die Schmelzflüsse beider Substanzen in Contact, sodass sich eine breite Mischzone bildet und kühlt dann rasch ab, so erstarrt zuerst das Dibrombenzol in Form nadelförmiger Krystalle. Diese wachsen rasch gegen die Mischzone zu, dann langsamer, bis die Temperatur bis zum Erstarrungspunkt des labilen Dichlorbenzols gesunken ist, dann wieder rasch und ohne auffällige Aenderung in letzteres hinein. Es bilden sich also offenbar Mischkrystalle beider Substanzen, welche am einen Ende aus reinem Dibrombenzol, am anderen aus reinem Dichlorbenzol bestehen.

Wandelt sich nun letzteres in die gewöhnliche stabile Modification um, so schreitet die Umwandlung nur bis zu einer gewissen Grenze vor, da sie durch die Beimischung der isomorphen Substanz wie in analogen Fällen¹⁾ erschwert wird.

Man kann sich die Frage vorlegen, gibt es ein bestimmtes Mischungsverhältniss beider Substanzen, welches die Grenze der Umwandlungsfähigkeit angibt? Ich glaube dies bejahen zu können. Solange die Umwandlung nur im festen Zustande stattfindet, ist allerdings diese Grenze einigermassen schwankend, insofern z. B. durch mechanische Erschütterung, Temperaturänderung u. s. w. selbst an solchen Stellen noch Umwandlung erzielt werden kann, an welchen die Fähigkeit dazu anscheinend nicht mehr vorhanden war. Lässt man aber das

1) O. Lehmann, *Molecularphysik*. 1. p. 788 u. ff.

Präparat von der Seite her abschmelzen, sodass die Mischzone senkrecht zur Grenze gegen den Schmelzfluss steht und kühlt unmittelbar darauf wieder ab, sodass keinerlei Strömung in dem entstandenen Schmelzfluss eintreten kann, so verschiebt sich die neue Grenze der Umwandlung noch etwas gegen die Seite des Dibrombenzols hin, indess nicht viel, sodass man wohl diese Stellung als die äusserste mögliche betrachten kann. Sie wäre dann identisch mit derjenigen, welche die Krystallisation jeder Substanz aus der Lösung im Schmelzfluss der anderen ergibt.

Ist nicht wie im betrachteten Falle nur eine der beiden Substanzen umwandlungsfähig, sondern sind es beide, so wird entsprechend die Umwandlung von beiden Seiten her gegen die Mischzone fortschreiten, und es wird von der Natur der betreffenden Substanzen abhängen, ob die Grenzen der Umwandlung zusammenfallen oder ob ein nicht (oder erst bei anderer Temperatur) umwandlungsfähiges Zwischenstück übrig bleibt.

Dieser Fall tritt nun gerade bei den flüssigen Krystallen ein, welche sich alle mit sinkender Temperatur in die gewöhnliche feste krystallisirte Modification umwandeln. Der Versuch ergab, dass in diesem Falle ganz andere Verhältnisse eintreten, insofern, da die festen Krystalle keine Mischkrystalle bilden können, jede feste Modification aus der Mischung der flüssigen Krystalle auskrystallisirt wie aus einer Lösung, dass also ganz wie bei Erstarrung zweier in Contact befindlicher mischbarer, aber im übrigen indifferenten Schmelzflüsse die Krystalle gegeneinander zuwachsen und beim Zusammentreffen sich verzinken, indem die einen in die Zwischenräume zwischen den anderen hineinwachsen.

Die Uebergangstemperatur in den festen Zustand in der Mischzone zeigte sich nur bei dem Gemisch von Azoxyphenetol und Azoxyanisol erniedrigt, welche im festen Zustande in beschränktem Maasse Mischkrystalle bilden können. Es stimmt dies überein mit der Erklärung, die ich früher¹⁾ vom moleculartheoretischen Standpunkt für die Erniedrigung

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 25. p. 183. 1885; Molecularphysik 1. p. 739 u. ff.

des Schmelzpunktes durch Mischung zweier Substanzen gegeben habe. Die flüssigen Krystalle haben nicht das Vermögen, die festen aufzulösen, wie es von gewöhnlichen Schmelzflüssen angenommen wurde, somit kann auch die darauf beruhende Erscheinung der Schmelzpunktserniedrigung nicht eintreten.

Wenn eine solche in dem genannten speciellen Fall dennoch eintritt, so liegt der Grund darin, dass in diesem Falle die beiden festen Modificationen in beschränktem Maasse Mischkrystalle bilden können, und zwar das Azoxyphenetol mit der labilen, blassgelben Modification des Azoxyanisols. In der Mischzone geht also das Gemenge der flüssigen Krystalle direct in Mischkrystalle der festen über, und es ist natürlich die Umwandlungstemperatur verschieden, sowohl von der des reinen Azoxyphenetols, wie des reinen Azoxyanisols (labil).

Die Umwandlungstemperatur des ersten ist nach den Bestimmungen Gattermann's = 134° , die des anderen für die stabile Modification = 116° . Für die labile Modification ist sie meinen mikroskopischen Beobachtungen zufolge etwas niedriger (vielleicht = 110°) ganz entsprechend dem Satze, dass labile Modificationen niedrigeren Schmelzpunkt haben, obschon es sich hier nicht um Schmelzung, sondern Uebergang in die flüssig krystallinische Modification handelt. Die Umwandlungstemperatur der Mischkrystalle liegt also niedriger als beide (134° und 110°), vielleicht etwa bei 100° . Man sieht deshalb die Mischzone länger krystallinisch-flüssig bleiben und erst wenn diese (zu 100° angenommene) niedrige Temperatur erreicht ist, erstarrt sie fast plötzlich zu Krystallen von etwas anderem Aussehen als die bereits vorhandenen, zu den Mischkrystallen.

Was die Form dieser anbelangt, so habe ich versucht durch Mischung der Lösungen (in Methylenjodid) darüber Aufschluss zu erhalten, indem die Lösungen in gewohnter Weise¹⁾ in Contact gebracht wurden. Auf Seite des Azoxyanisols schieden sich grosse blassgelbe Blätter aus, welche später von den gelben (farblos-gelb dichroitischen) mono-

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 2. p. 561.

symmetrischen Prismen der stabilen Modification aufgezehrt wurden. Auf Seite des Azoxyphenetols bildeten sich die nadelförmigen Krystalle dieses Körpers und wuchsen regelmässig bis zur Mischzone hin. Dort machten sie Halt und erhielten nun sehr merkwürdige rechtwinklig zu beiden Seiten sich abzweigende Fortsätze, wie sie bei der Nadel *b* in Fig. 3

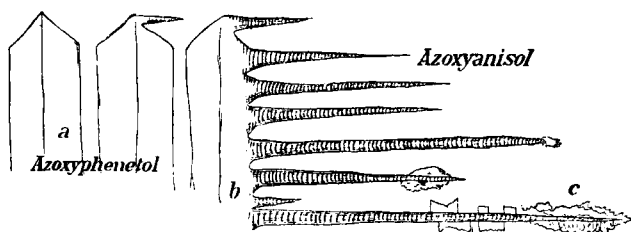


Fig. 3.

gezeichnet sind. Diese Fortsätze verjüngten sich im allgemeinen zu feinen nadelartigen Spitzen, ohne indess eine glatte Oberfläche anzunehmen, welche vielmehr zackig und vielfach quergestreift war. Da, wo die Spitzen in eine an der anderen Substanz reichere Region hineinragten, besetzten sie sich theils regelmässig, theils unregelmässig mit feinen Lamellen der labilen Modification derselben.

Dass diese Fortsätze wirklich Mischkrystalle beider Substanzen seien, wurde daran erkannt, dass sie von den allmählich sich bildenden stabilen Prismen des Azoxyanisole nach und nach aufgezehrt wurden, indess nicht im festen Zustande, sondern nur unter Vermittelung des Lösungsmittels und weit langsamer, als die reinen labilen Krystalle. Auch die grossen Blätter des Azoxyanisols nahmen da, wo sie in die Mischzone hineinwuchsen, etwas von dem Azoxyphenetols auf, wie gleichfalls aus der verminderten Umwandlungsfähigkeit geschlossen wurde.

Hierdurch scheint es erwiesen zu sein, dass die Krystalle wirklich Mischkrystalle waren, und man hat somit auch hier den Satz: „die Umwandlungstemperatur von Mischkrystallen liegt niedriger als die der reinen Substanzen“ in Uebereinstimmung mit anderweitigen Beobachtungen¹⁾ und

1) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 789.

mit dem Satze über den Schmelzpunkt in Berührung befindlicher Körper.¹⁾

IV. Ueberkühlung flüssiger Krystalle.

Da aus obigem hervorgeht, dass die flüssigen Krystalle ganz entsprechend ihrem Mangel an Lösungsfähigkeit für nicht isomorphe Körper überhaupt die feste Modification nicht in sich lösen können, so wird man bei ihnen alle diejenigen Anomalien nicht beobachten können, welche (den angenommenen Hypothesen entsprechend) ihre Erklärung darin finden²⁾, dass die Erstarrungstemperatur eines Schmelzflusses nicht die eigentliche Umwandlungstemperatur, sondern die Krystallisationstemperatur der Lösung der festen Modification in der flüssigen ist.

Zu diesen Erscheinungen gehört das allmähliche Festwerden überkühlter Schmelzflüsse, das Erstarren zu glasigen oder harzartigen amorphen Körpern. Isolirte Krystalltröpfchen der bei 140° schmelzenden (dritten Substanz), ringsum von Colophonium umgeben, liessen sich zuweilen bis zu gewöhnlicher Temperatur überkühlen. Sie waren dann in der That noch ebenso flüssig, wie bei höherer.

V. Diffusion in krystallinischen Flüssigkeiten.

Gewöhnliche mischbare Flüssigkeiten miteinander in Berührung gebracht diffundiren mehr oder minder rasch ineinander. Bereits früher³⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass für krystallinische Flüssigkeiten die gewöhnlichen hydrodynamischen Gesetze insofern keine Gültigkeit haben, als zu den wirkenden Kräften von selbst noch weitere Kräfte hinzukommen, die einer Art innerer Oberflächenspannung entsprechen und überall da auftreten, wo Flächen mit verschiedener Orientirung der Molecüle aneinander grenzen. Sie verschwinden erst dann, wenn die gesammte äussere und innere Oberflächenenergie ein Minimum geworden ist. Möglicherweise stellen sich diese Kräfte, welche die krystal-

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 24. p. 5. 1884.

2) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 682 u. ff.

3) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 430. 1890.

linische Structur bedingen, auch dem Eintritt der Diffusion entgegen.

Zur Untersuchung der Frage wurde zunächst die Mischung von Azoxyphenetol und Azoxyanisol benutzt, da die erfolgte Mischung leicht durch die Erniedrigung des Erstarrungspunktes controlirbar ist. Bei Ausführung des Versuches war es natürlich nöthig, zu verhindern, dass vom Momente der Berührung an die Temperatur über die Schmelztemperatur, d. h. die Uebergangstemperatur in die isotrope flüssige Modification stieg. denn, wenn auch nur für eine dieser Substanzen diese Temperatur erreicht ist, findet alsbald Lösung der flüssigen Krystalle der anderen in diesem Schmelzfluss statt, und beim Wiederabkühlen krystallisiren naturgemäss aus dieser Lösung (flüssige) Mischkrystalle, der Versuch würde also nichts über die Bildung von Mischkrystallen durch Diffusion aussagen.

Es wurde deshalb zunächst eine kleine Menge des höher schmelzenden Azoxyphenetols unter einem grösseren Deckglas geschmolzen, sodass die Schmelze den Raum unter demselben nur theilweise ausfüllte. Nachdem hierauf wieder Erstarrung eingetreten war, brachte man einige Körnchen des leichter schmelzbaren Azoxyanisols an den Rand des Deckglases und erhitzte bei fortwährender Beobachtung im polarisirten Lichte bis zur Umwandlung in die flüssig krystallinische Modification, welche sich durch Capillarwirkung alsbald in den noch freien Raum unter das Deckglas hinein zog und mit dem erstarrten Azoxyphenetol in Berührung kam. Nun wurde die Grenzlinie auf einen bestimmten Mikrometertheilstrich eingestellt und die Temperatur längere Zeit constant gehalten.

Es ergab sich, dass die Grenzlinie fortwährend nach der Seite des Azoxyphenetols hin wandert, dass also die Krystalle desselben sich in dem flüssig krystallinischen Azoxyanisol auflösen. Da Bildung von Mischkrystallen nur zwischen den flüssigen Modificationen möglich ist, und auch bereits bekannt ist, dass die Umwandlungstemperatur beim Contact zweier verschiedener Stoffe niedriger wird, so muss man diesen Vorgang jedenfalls so auffassen, dass nicht direct das feste Azoxyphenetol zur Auflösung gelangt, sondern

dass sich an der Grenze das flüssig krystallinische bildet und dieses allmählich in das flüssig krystallinische Azoxyanisol diffundirt.

Der Versuch wurde mit genau gleichem Erfolge bei Azoxyphenetol und der dritten sehr leicht schmelzbaren Substanz wiederholt.

Damit scheint erwiesen zu sein, dass das Vermögen fester Körper Mischkrystalle zu bilden genau dem Vorgange der Mischung oder Diffusion bei flüssigen Körpern entspricht.¹⁾

Karlsruhe, 17. August 1890.

1) Vgl. auch van t'Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 322. 1890.