

22. Cu-Benzyl-benzoin-oxim: Darstellung des Benzyl-benzoins erfolgte nach A. Garcia Banus und I. P. Vila²⁰⁾ ebenso wie die des Phenyl-benzoins mit Hilfe der Grignardschen Reaktion aus Benzil und Benzylmagnesiumchlorid. Identifizierung des Oxims durch das Kupfersalz.

0.2586 g Stbst.: 0.0449 g Cu. — 0.1958 g Stbst.: 0.4744 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.2294 g Stbst.: 6.62 ccm N (19°, 749 mm).

Ber. Cu 16.79, C 66.54, H 4.53, N 3.69. Gef. Cu 17.36, C 66.08, H 4.17, N 3.33.

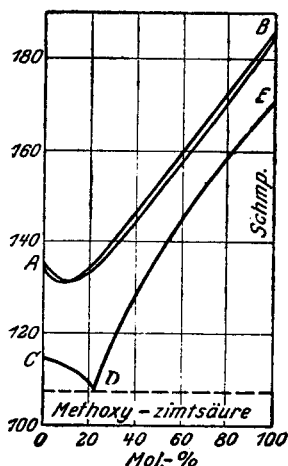
420. Robert Walter: Zur Kenntnis der flüssigen Mischkristalle.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 26. August 1925.)

Die von Vorländer und Gahren¹⁾ beobachtete Erscheinung, daß zwei an sich nicht krystallin-flüssige²⁾ Substanzen im Gemisch krystallin-flüssige Erscheinungen zeigen können, ist noch bis in die letzte Zeit als ein Beweis für die Natur kr.-fl. Phasen als Emulsionen³⁾ angesehen worden,

Fig. 1.

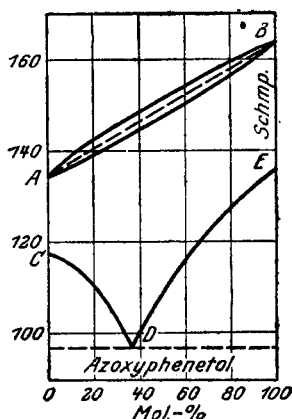


Azoxyanisol + Methoxy-zimtsäure (de Kock).

AB: Schmelzkurve der flüssigen Mischkristalle.

CDE: Endsammelkurve der festen Phase.

Fig. 2.



Azoxyanisol + Azoxyphenetol (A. Prins).

AB: Schmelzkurve der flüssigen Mischkristalle.

(Das Schmelzintervall ist übertrieben groß gezeichnet.)

CDE: Endsammelkurve der festen Phase.

da die Phasen sich scheinbar durch Mischung zweier Körper „synthetisch“ darstellen ließen. Durch die folgenden Versuche konnte nun das Auftreten kr.-fl. Eigenschaften bei der Mischung von Substanzen in sehr einfacher

²⁰⁾ C. 1924, I 1525.

¹⁾ B. 40, 1966 [1907].

²⁾ im Folgenden abgekürzt: kr.-fl.

³⁾ vergl. G. Tammann, Aggregatzustände (Leipzig 1922), S. 286.

Weise als eine Folge von Mischkrystall-Bildung zweier latenten kr.-fl. Phasen erwiesen werden.

Alle bisher festgestellten Misch-Schmelzpunkts-Kurven von Gemischen zweier kr.-fl. Phasen gleichen den Schmelzkurven vollkommener Mischkrystallreihen fester Substanzen. Schon de Kock⁴⁾ spricht deshalb von fließenden Mischkrystallen. Die meisten von de Kock⁴⁾, R. Schenck⁵⁾, A. Prins⁶⁾ untersuchten kr.-fl. Gemische, die aus chemisch möglichst heterogenen Komponenten bestehen (z. B.: Azoxy-anisol + Methoxy-zimtsäure; *p*-azoxy-benzoensaures Äthyl + Methoxy-zimtsäure; Cholesterylbenzoat + Azoxy-anisol u. a.), ergeben für die kr.-fl. Phasen Misch-Schmelz-Kurven mit Minimum (vergl. Fig. 1). Der einzige Fall, in dem chemisch ähnliche Substanzen (Azoxy-anisol + Azoxy-phenetol) gemischt wurden, zeigt einen Verlauf der Misch-Schmelz-Kurven wie in Fig. 2 (nach A. Prins).

Hier läßt sich der Mittelwert t_m des kr.-fl. Schmelz-

⁴⁾ Ph. Ch. 48, 129ff. [1904].

⁵⁾ Krystalline Flüssigkeiten und flüssige Krystalle, Leipzig 1905.

⁶⁾ Ph. Ch. 67, 689ff. [1909].

Tabelle I: Gemische mit bekanntem Schmp. I beider Komponenten.

	Komponente A.	Schmp. II	Schmp. I	Komponente B.	Schmp. II	Schmp. I	Mel.-%	Misch-Schmp.	
								ber.	gef.
1	<i>p</i> -Methoxy-zimtsaures <i>p</i> -Äthoxy-phenyl	133	147	<i>p</i> -Methoxy-zimtsaures <i>p</i> -Methoxy-phenyl	119	136	29.7 58.6 69.6 33.2 62.8	143.7 140.5 139.4 130.7 116.3	144 141 140 131 116.5
2	<i>p</i> -Methoxy-zimtsaures <i>p</i> -Äthoxy-phenyl	133	147	<i>p</i> -Methoxy-zimtsaures <i>p</i> -Tolyl	105	98	33.2 62.8	130.7 116.3	131 116.5
3	<i>p</i> -Äthoxybenzal- <i>p</i> -aminoacetophenon	122	114.5	<i>p</i> -Methoxybenzal- <i>p</i> -aminoacetophenon	125	93	44.2 76.1	105 98	106 98.5
4	<i>o</i> -Nitro-benzoensaures Anisolazo-phenyl	150.5	115	<i>o</i> -Nitro-benzoensaures Phenetolazo-phenyl	133	131	68.9	126	126
5	<i>m</i> -Nitro-benzoensaures Phenetolazo-phenyl	143	189	<i>o</i> -Nitro-benzoensaures Phenetolazo-phenyl	133	131	54.2	162.4	151
6	<i>o</i> -Nitro-benzoensaures Anisolazo-phenyl	150.5	115	<i>m</i> -Nitro-benzoensaures Anisolazo-phenyl	140.5	177	55.4	149.5	144
7	Azophenyl-diäthylcarbonat	97	122	Azoanisol (siehe Tab. III, 9)	164	111	41.0	117.5	111
8	Azophenyl-diäthylcarbonat	97	122	Azophenetol	162	154.5	51.8	138.7	131.5
9	Azophenyl-diäthylcarbonat	97	122	Phenetol-azo-anisol	134.5	131	65.3	127.9	121.5
10	Azoxyanisol	116	134	Azophenetol	162	154.5	50.4	144.3	139.7
11	Azoxyanisol	116	134	Phenetol-azo-anisol	134.5	131	50.4	132.5	128.5
12	Azoxyanisol	116	134	Azophenyl-diäthylcarbonat	137.5	122	36.7	129.6	119

Tabelle II: Von Vorländer und Gahren zu Mischungen benützte Substanzen.

	Komponente A		Komponente B	Schmp.		Mol. %	Misch-Schmp.		Schmp. I für A, ber.
	I	II		I	II		ber.	gef.	
1	α -Anisal-propionsäure	154	<i>p</i> -Methoxy-zimtsäure	171	187	51.5	—	162.5	140.5
2	Anissäure	184	<i>p</i> -Methoxyzimtsäure	171	187	56.5	—	169.3	155.6
3	Anissäure	184	Anisal-propionsäure	154	140.5	20.0	143.5	144	—
						32.7	145.4	145	—
						58.5	149.6	149	—
4	<i>p</i> -Äthoxy-benzoesäure	196	<i>p</i> -Methoxy-zimtsäure	171	187	79.0	152.3	151.5	—
						25.3	—	181	163.3
						53.5	—	174.5	163.5
						54.5	—	175	165
						66.2	—	172.5	165
							Mittel:	164.2	
5	Zimtsäure	133	<i>p</i> -Methoxy-zimtsäure	171	187	20.3	—	168	93.5
						30.0	—	157	87
							Mittel:	90.2	
6	Cinnameryl-acrylsäure	165.5	<i>p</i> -Methoxy-zimtsäure	171	187	26.4	—	171.5	128.3
						53.6	—	159	134.8
							Mittel:	131.6	

intervalls (die punktierte Linie AB in Fig. 2) eines bekannten Gemisches aus den Schmelzpunkten kr.-fl. \rightarrow amorph-fl. t_1 und t_2 der reinen Komponenten und ihren molekularen Konzentrationen c_1 und c_2 nach der Mischungsregel mit großer Annäherung berechnen:

$$t_m = (t_1 c_1 + t_2 c_2) : (c_1 + c_2).$$

Diesen einfachen Verlauf der Misch-Schmelz-Kurven von kr.-fl. Phasen chemisch verwandter Körper benutzen schon Bogojawlensky und Winogradow⁷⁾ dazu, um aus dem bekannten Schmp. I⁸⁾ der einen Komponente und einigen Misch-Schmelzpunkten auf den direkt nicht bestimm- baren Schmp. I der zweiten Komponente eines Systems zu extrapolieren. Sie bestimmen so den „latenten“⁹⁾ Schmp. I von Azo-anisol (Schmp. II 164⁰) zu 108⁰ und von Dipropyl-azophenol (Schmp. II 146⁰) zu 112⁰.

Der gesuchte latente Schmp. I (t_1) eines Körpers ergibt sich aus dem bekannten Schmp. I (t_2) eines beigemischten chemisch

⁷⁾ Ph. Ch. 64, 228 [1908].

⁸⁾ Im Folgenden wird mit „Schmp. I“ ein Übergang kr.-fl. \rightarrow amorph-fl., mit „Schmp. II“ der Schmelzpunkt einer festen Phase bezeichnet.

⁹⁾ Der Ausdruck findet sich schon bei Bogojawlensky und Winogradow.

Tabelle III: Neu ermittelte flüssig-krySTALLINE Schmelzpunkte anderer Stoffe.

	Komponente A	Schmp. II	Komponente B	Schmp. II	Schmp. I	Mol.-% A	Misch-Schmp. I	Schmp. I für A, ber.	Schmp. I Mittel
1	Azoxy-benzoesaures <i>n</i> -Propyl	102	Azoxy-benzoesaures Äthyl	113	121	54.5	101.75	85.6	86
2	Azoxy-benzoesaures Methyl	202	Azoxy-benzoesaures <i>n</i> -Propyl	102	85.7	44.1	101.5	85.8	
3	Tolylal- <i>p</i> -aminophenyl-benzoat	136	Anisal- <i>p</i> -aminophenyl-benzoat	119	176	19.4	96.5	141.5	
			Äthoxybenzal- <i>p</i> -aminophenyl-benzoat	143	186.5	52.5	147.5	121.7	124
4	Benzal- <i>p</i> -aminophenyl-benzoat	146	Anisal- <i>p</i> -aminophenyl-benzoat	119	176	52.0	144.5	120.5	
			Äthoxybenzal- <i>p</i> -aminophenyl-benzoat	143	186.5	60.2	150.5	126.5	
5	Tolylal-azin	154	Anisal-azin	160	180	43.1	86	—32	—14
			Äthoxybenzal- <i>p</i> -aminophenyl-benzoat	143	186.5	36.4	105	—19	
6	Azophenyl-diacetat	195	Äthoxybenzal- <i>p</i> -aminophenyl-benzoat	143	186.5	35.8	122	+6.5	
			Anisal-azin	160	180	46.5	95	—10.5	
7	Phenetol-azo-phenol	126	Äthoxybenzal-azin	171	197	36.6	152	103.5	
			Azophenyl-diäthylcarbonat	97	121.5	51.5	140.5	103.2	104.5
			Azophenyl-diäthylcarbonat	97	121.5	42.1	159	106.5	
8	Anisol-azo-phenol	142	Azophenyl-diäthylcarbonat	97	121.5	16.1	118.25	101.3	101
			Azophenyl-diäthylcarbonat	97	121.5	24.8	116.5	101.3	
9	Azoanisol	164	Azophenyl-diäthylcarbonat	97	121.5	46.0	99	72.5	
			Azophenyl-diäthylcarbonat	97	121.5	47.0	98	71.5	70
10	Äthylen-bishydrochinon	220	Azophenyl-diäthylcarbonat	97	121.5	65.8	84.5	65.2	
11	Äthylen-bishydrochinon-dibenzoat	190	Azophenyl-diäthylcarbonat	97	121.5	48.2	92	60.3	56
12	Äthylen-bishydrochinon-di-äthylcarbonat	106	Azophenyl-diäthylcarbonat	97	121.5	58.3	81	52	
13	Antisoyl- <i>p</i> -oxybenzoesaures Cyclohexyl	128.5	Azophenyl-diäthylcarbonat	97	121.5	56.3	129.75	110.5	111
			Phenetol	162	154.5	44.5	122	110.8	
			Phenetol-azo-anisol	134.5	131	43.7	175	92	
			Äthylen-bishydrochinon-di-anisoat	169	239.5	54.7	177	118	
			Äthylen-bishydrochinon-di-anisoat	169	239.5	68.2	128.5	76.5	
			Äthylen-bishydrochinon-di-anisoat	169	239.5	37.7	94	—8	—7.5
			Antisoyl- <i>p</i> -oxybenzoesaures Phenyl	152	156	55.0	66.2	—7	

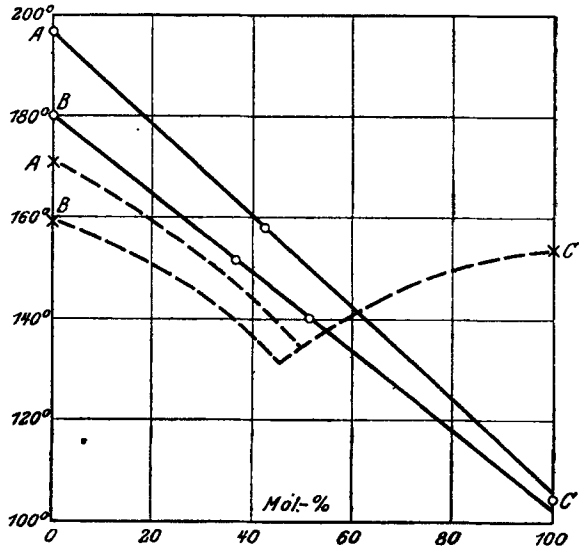
14	Malonsaures Anisolazo-phenyl	218.5	Glutarsaures Anisolazo-phenyl	191	42.1	157.5	95
15	Malonsaures Phenetolazo-phenyl	213	Pimelinsaures Anisolazo-phenyl	168	42.8	157.0	89
16	Oxalsaaures Anisolazo-phenyl	218.5	Azelainsaures Anisolazo-phenyl	156.5	36.4	165	101.5
17	Oxalsaaures Phenetolazo-phenyl	200	Azelainsaures Phenetolazo-phenyl	163	54.5	170	141.5
			Oxalsaaures Phenetolazo-phenyl (s. Nr. 17)	200	78.3	204.5	146
			Pimelinsaures Anisolazo-phenyl	168	25.5	261	416
			Glutarsaures Anisolazo-phenyl	191	18.4	242	415
			Glutarsaures Phenetolazo-phenyl	193	22.2	257	415
			Azelainsaures Phenetolazo-phenyl	163	19.7	244	407

ähnlichen Stoffes und dem gefundenen Schmp. I des Gemisches (t_m) nach der Formel

$$t_1 = t_2 - [100(t_2 - t_m) : c_1],$$

wenn c_1 die molekulare Konzentration des untersuchten Körpers in Mol.-Prozenten bezeichnet. In Fig. 3 ist die Methode für das Beispiel des *p*-Tolylal-azins graphisch dargestellt (vergl. Tabelle III, Nr. 5).

Fig. 3.



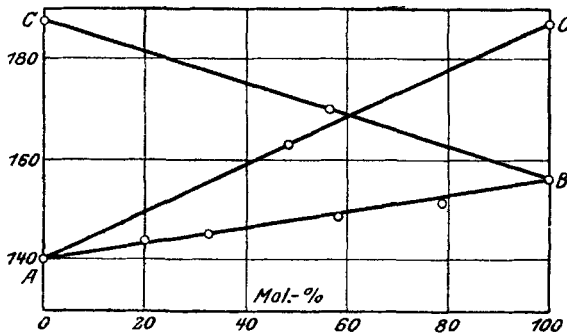
- o = Schmelzpunkte kr.-fl. Phasen.
- x = Schmelzpunkte fester Phasen.
- - - Ungefährer Verlauf der Endschmelzkurven der festen Gemische.
- A = *p*-Äthoxybenzal-azin.
- B = Anisal-azin.
- C = *p*-Tolylal-azin.

Das Auftreten kr.-fl. Eigenschaften bei Gemischen von an sich nicht kr.-fl. Substanzen läßt sich folgendermaßen erklären: Die Substanzen, die solche Gemische geben, sind sehr gut kristallisierende Stoffe (meist aromatische Carbonsäuren), die eine Unterkühlung ihrer Schmelze nicht zulassen. Eine ihnen etwa eigentümliche monotrope kr.-fl. Phase, die nach ihrer chemischen Konstitution wohl zu erwarten ist, bleibt infolgedessen latent, auch wenn ihr Schmelzpunkt gar nicht tief unter dem der festen Phase liegt. Werden nun zwei chemisch ähnliche Substanzen dieser Art gemischt, so kann der Misch-Schmelzpunkt der festen Phasen, der ja in den meisten Fällen gegen die Schmelzpunkte der reinen Komponenten erniedrigt ist, unter den Misch-Schmelz-

punkt der kr.-fl. Phasen sinken, der bei chemisch verwandten Körpern zwischen den beiden latenten kr.-fl. Schmelzpunkten der reinen Komponenten liegt; ein solches Gemisch wird dann enantiotrop kr.-fl. erscheinen.

Der beschriebene Fall ist bei dem System Anissäure + Anisalpropionsäure genau verwirklicht. Durch Mischung mit *p*-Methoxyzimtsäure (enantiotrop kr.-fl.; Schmp. I 187°; Schmp. II 171°) wurde für jede der beiden Säuren der Schmelzpunkt ihrer latenten kr.-fl. Phase ermittelt (Anissäure: Schmp. I 155.6°; Anisalpropionsäure: Schmp. I 140.5°). Die aus diesen Zahlen errechneten kr.-fl. Misch-Schmelzpunkte stimmen mit den gefundenen gut überein (vergl. Fig. 4 und Tabelle II, 1–3). Auch die früher bestimmten Schmelzpunkte solcher Gemische¹⁰⁾ passen in das System, das in Fig. 5 vollständig dargestellt ist. Dabei sind auch die älteren Beobachtungen, besonders für die Schmelzkurve der festen Phase, mitbenutzt worden.

Fig. 4.



CB = kr.-fl. Misch-Schmelzlinie des Systems Methoxy-zimtsäure + Anissäure.

AC = kr.-fl. Misch-Schmelzlinie des Systems Anisal-propionsäure + Methoxy-zimtsäure.

AB = kr.-fl. Misch-Schmelzlinie des Systems Anisal-propionsäure + Anissäure.

Für einige weitere Substanzen, die nach Vorländer und Gahren kr.-fl. Gemische geben, ohne selbst kr.-fl. zu erscheinen, wurde Schmp. I durch Extrapolation gleichfalls ermittelt (vergl. Tab. II, 4–6) und damit das Zutreffen der oben entwickelten Vorstellung von solchen kr.-fl. Gemischen auch für sie erwiesen. Tabelle III zeigt weiterhin für eine Reihe von Substanzen, die bisher für nicht kr.-fl. galten, deren Struktur aber kr.-fl. Eigenschaften erwarten ließ, die durch Mischung mit chemisch ähnlichen, kr.-fl. Körpern bestimmten latenten kr.-fl. Schmelzpunkte.

Anmerkungen zu Tabelle III: Nr. 2 ist ein neues Beispiel für ein kr.-fl. Gemisch zweier „nicht kr.-fl.“ Körper. Da die kr.-fl. Phase nur in einem kleinen Konzentrations-Intervalle sichtbar wird, konnte für den Methylester nur eine Bestimmung stattfinden. Mischungen des Methyl- mit dem Äthylester waren nicht verwendbar, da bei ihnen die feste Phase ungefähr gleichzeitig mit der kr.-fl. kristallisierte.

¹⁰⁾ siehe Vorländer, Chemische Krystallographie d. Flüssigkeiten, S. 44. Einige der dort als Übergänge kr.-fl. → amorph-fl. angegebenen Punkte entsprechen den Endschmelzpunkten kr.-fester Mischungen; als Übergangspunkt kr.-fest → kr.-fl. ist in einigen Fällen der eutektische Punkt des festen Gemisches (128–129°) angesehen worden.

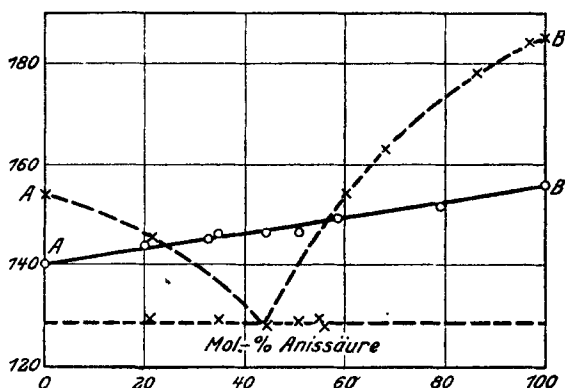
Nr. 4: Die Bestimmung ist ungenau, da die Krystallisation der festen Phase störte.

Nr. 9: Bogojawlensky und Winogradow finden für Azo-anisol Schmp. I = 108°. Da sie, nach ihrer graphischen Darstellung zu urteilen, den Anfangspunkt des kr.-fl. Schmelzintervalls benutzen, mögen sie etwas zu tief extrapoliert haben.

Nr. 10—12: Nach meinen mikroskopischen Beobachtungen geben Äthylen-bis-hydrochinon, sein Di-acetat und Di-benzoat untereinander keine kr.-fl. Gemische; ihre Mischungen mit einem Überschuß von Äthylen-bis-hydrochinon-diäthylcarbonat sind ganz schwach monotrop kr.-fl.¹¹⁾.

Nr. 16 und 17 zeigen die Möglichkeit, auf sehr hochliegende kr.-fl. Schmelzpunkte, die wegen Zersetzung der Substanz direkt nicht erreichbar sind, zu extrapolieren.

Fig. 5.



System Anisal-propionsäure (A) + Anissäure (B).

x = Schmelzpunkte fester Phasen; o = Schmelzpunkte kr.-fl. Phasen.

--- = Schmelzkurve der festen Gemische; — = Schmelzlinie der kr.-fl. Gemische.

Entsprechend der Absicht dieser Arbeit habe ich nur Gemische chemisch ähnlicher Stoffe untersucht und infolgedessen wenig Abweichungen von der Mischungsregel gefunden. Tab. I, Nr. 5—12, enthält die Beispiele, in denen der gefundene Schmp. I des Gemisches tiefer liegt, als berechnet war. Eine solche Senkung des Schmelzpunktes bei vollkommener Mischbarkeit zeigt nun offenbar an, daß die Mischung nicht ohne Widerstand erfolgt. Danach müssen den beiden kr.-fl. Phasen der reinen Komponenten dieser Gemische verschiedene innere Strukturen zukommen, die sich beim Mischen unter Energieaufwand einander anpassen. Das deutet auf — natürlich sehr einfache — Krystallgitter der kr.-fl. Phasen hin, die für verschiedene Körper bei größeren Unterschieden des Molekülbaus merklich voneinander abweichen. Die Schmelzpunkts-Abweichungen in Tab. I, Nr. 5—6 und 10—12 sind als Ausdruck solcher Morphotropie flüssiger Krystalle ohne weiteres verständlich: die Stellungsisomerie der *o*- und *m*-Nitro-benzoesäure-ester (Nr. 5 und 6) und der Unterschied zwischen Azo- und Azoxykörpern (Nr. 10—12) bedingen verschiedenen Bau der kr.-fl. Phasen. Es ist bemerkenswert, daß Änderungen in der Längsrichtung des Moleküls sehr wenig morphotropisch wirksam sind (darauf beruht ja das Zutreffen der Mischungsregel in den meisten Fällen), während solche in seitlicher Richtung sehr stark wirken (vergl.

¹¹⁾ vergl. Vorländer, Chem. Kryst. d. Flüssigkeiten, Leipzig 1924, S. 73.

besonders Tab. I, Nr. 4 mit Nr. 5 und 6). Das Versagen der Mischungsregel bei den Mischungen mit Azophenyl-diäthylcarbonat (Tab. I, Nr. 7–9) ist ohne Hilfsannahme nicht zu deuten.

Ob auch bei den übrigen Mischungen mit Äthylcarbonaten (Tab. III, 6–8 und 12) eine solche Abweichung stattfindet, läßt sich nicht entscheiden. Beim System Azophenyl-diacetat + Azophenyl-diäthylcarbonat (Nr. 6) spricht die Übereinstimmung der gefundenen Werte für den Schmp. I des Diacetats für eine Geradlinigkeit der Misch-Schmelzkurve.

Die Versuchsergebnisse sind in den 3 Tabellen zusammengestellt. Tabelle I, Nr. 1–4, zeigt das Zutreffen der Mischungsregel an einigen Körperpaaren mit bekanntem Schmp. I beider Komponenten, und zwar Nr. 1 für 2 enantiotrop kr.-fl. Substanzen, Nr. 2 für einen enantiotrop und einen monotrop kr.-fl. Körper, Nr. 3 und 4 für je zwei monotrop kr.-fl. Stoffe. Im übrigen sind die Tabellen inhaltlich schon besprochen. Tabelle II und III sind so angeordnet, daß sie als Komponente A den untersuchten Stoff, als Komponente B den beigemischten mit bekannten kr.-fl. Eigenschaften enthalten. Das Mischungsverhältnis ist in Molekularprozenten der Komponente A angegeben, die letzte Spalte enthält den aus dem Schmp. I der beigemischten Substanz, dem Schmp. I des Gemisches und aus der molekularen Konzentration berechneten Schmp. I der reinen Komponente A bzw. den Mittelwert aus mehreren derartigen Bestimmungen.

Zur Mischung wurden die Substanzen in den angegebenen Verhältnissen (in Mengen von je 0.02–0.1 g) in einem Präparatenröhrchen zusammengewogen und im Schwefelsäure-Bade bis zur klaren Schmelze unter Umschütteln erhitzt. Von der erstarrten und gepulverten Masse konnte Schmp. I in der üblichen Weise in der Capillare bestimmt werden. Die Bestimmung des naturgemäß sehr unscharfen Schmelzintervalls der festen Phasen ist in so kleinen Mengen, besonders bei enantiotrop kr.-fl. Gemischen, kaum möglich, da die letzten Anteile an fester Substanz in der trüben krystallinen Flüssigkeit nicht zu erkennen sind. Die Bestimmung von Schmp. II wurde deswegen unterlassen. Das benutzte Thermometer war mit Schmelzpunkten bekannter Substanzen geeicht; die angegebenen Schmelzpunkte sind sämtlich korrigiert. Die Schmelzintervalle der kr.-fl. Mischphasen, meist kleiner als 2°, wurden durch Auf- und Abgehen¹²⁾ mit der Temperatur genau festgelegt; verschiedene Proben desselben Gemisches lieferten fast immer das gleiche Resultat. Dabei zeigte sich das Schmelzintervall häufig etwas veränderlich, meist so, daß es allmählich bei häufigerem Aufschmelzen kleiner wurde, wahrscheinlich durch innigeres Vermischen der Substanzen. Auf die Lage des Mittelwertes, der in den Tabellen als „Misch-Schmelzpunkt I“ aufgeführt ist, war die Änderung ohne Einfluß.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Geheimrat Vorländer für seine freundliche Unterstützung, insbesondere für die Überlassung der meist im hiesigen Institut dargestellten Substanzen, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

¹²⁾ Da eine merkliche Unterkühlung bei Schmelzpunkten kr.-fl. Phasen nicht vorkommt, kann man hier auch mit fallender Temperatur beobachten.