11. *Unterkühlung und Krystallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe;* *von Karl Schaum und Friedrich Schoenbeck.*

I. *Die Metastabilitätsgrenze.* Das S-förmige (zwischen den Scheitelpunkten gelegene) Stück der Thomson-van der Waals'schen Curve für den Uebergang dampfförmig-flüssig entspricht bekanntlich nichtrealisirbaren, *labilen* Zuständen; die auf beiden Seiten angrenzenden bis zu den Inhomogenitätspunkten reichenden Curvenstücke repräsentiren Gebiete, innerhalb welcher sich der Körper nicht in dem für die gegebenen Verhältnisse beständigen, sondern in einem an freier Energie reicheren *metastabilen*¹⁾ Zustand befindet. Solche metastabile Zustände lassen sich natürlich nur bei Abwesenheit jeglicher Spur einer beständigeren Phase des betreffenden Stoffes erhalten; aber selbst unter dieser Bedingung ist es keineswegs immer möglich, die *Metastabilitätsgrenze*, d. h. den einem der Scheitelpunkte entsprechenden Zustand zu erreichen, bei welchem *spontane* Umwandlung eintreten müsste; denn eine solche wird auch innerhalb des eigentlichen metastabilen Gebietes durch mancherlei Umstände erzwungen; beispielsweise werden unterkühlte Dämpfe durch Elektronen, durch Staubpartikel etc. zur Condensation gebracht.²⁾

Ostwald³⁾ nimmt an, dass für den Uebergang flüssig-(oder gelöst)-fest ganz analoge Verhältnisse bestehen, dass also z. B. der Schmelzfluss eines Körpers sich zwischen dem Gefrierpunkt und einer tiefer gelegenen Temperatur im metastabilen Gebiet befinde, bei weiterer Abkühlung aber in einen labilen Zustand gelange und alsdann spontan krystallisiren

1) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. p. 302. 1897. Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2. (2) p. 349. 773. 1897—99.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32. p. 1. 1887; R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 161. 1890; F. Richarz, Wied. Ann. 59. p. 593. 1896; W. Lemme, Inaug.-Diss. Greifswald 1901.

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. p. 301. 1897; Lehrb. d. allg. Chemie 2. (2) p. 291. 394. 1897.

müsse. Hier sind aber die Umstände, welche die Metastabilität aufheben, noch viel mannigfaltiger, als bei den unterkühlten Dämpfen. So lässt sich beispielsweise Benzophenon bei ca. 46° , d. h. 2° unterhalb seines Gefrierpunktes bei völliger Keimfreiheit durch mechanische Einflüsse zur Krystallisation zwingen, auch krystallisiert es häufig in völliger Ruhe bei Temperaturen von $40-42^{01)}$; andererseits haben unsere neueren Versuche gezeigt, dass bisweilen sogar bei -80° noch keine Krystallbildung eintritt, sodass sich manche Proben durch unsere gebräuchlichen Kältemischungen nicht zum Krystallisiren bringen lassen.

Die *Metastabilitätsgrenze* für Schmelzflüsse ist also nicht nur von der Natur der Stoffe, sowie vom Druck, sondern auch von mancherlei anderen Umständen abhängig, deren Aufklärung noch aussteht.

II. *Methoden der Unterkühlung.* Es ist nicht nur von theoretischem, sondern auch von praktischem Interesse, die günstigsten Bedingungen für eine möglichst starke und andauernde Unterkühlung von Schmelzflüssen festzustellen. Trotzdem, wie bereits gesagt wurde, die meisten Umstände, welche eine Verschiebung der Metastabilitätsgrenze herbeiführen, uns noch unbekannt sind, lassen sich doch einige allgemeine Gesichtspunkte gewinnen. Allerdings ist zu beachten, dass ebenso, wie die Neigung zur Unterkühlung für die einzelnen Stoffe ausserordentlich variirt, auch keineswegs die günstigsten Bedingungen für alle Schmelzflüsse die nämlichen sein werden; doch darf man aus der Fülle der älteren und neueren Beobachtungen als besonders geeignete Umstände für die Unterkühlung die folgenden ansehen:

1. *Geringe Substanzmenge* und *geringe Berührungsfläche* mit dem angrenzenden System; die freiwillige Krystallisation beginnt meist (wenn nicht immer) an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gefäss, oder an festen Partikelchen, welche sich in dem Schmelzfluss befinden. Bisweilen lässt sich beobachten, dass bei Wiederholung des Versuches die Krystallisation von der nämlichen Stelle ausgeht, wie vorher.

2. *Möglichste Ruhe*; dass durch Erschütterung leicht Krystallisation herbeigeführt wird, ist bekannt; es ist aber zu be-

1) K. Schaum, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. p. 722. 1898.

achten, dass durch die Erschütterung die Berührungsfläche zwischen Schmelzfluss und Gefäss geändert wird (vgl. 1).

3. *Langsame Abkühlung*; bei plötzlichem Temperaturwechsel erstarren viele Schmelzen äusserst leicht; vielleicht spielt die Convection hierbei eine Rolle (vgl. 2). Aber nicht bei allen Substanzen ist langsames Abkühlen der Unterkühlung günstig.¹⁾

Während sich diese Forderungen im allgemeinen leicht erfüllen lassen, kann man die das metastabile Gebiet einengenden „kritischen Stellen“ der Gefässwände nicht a priori meiden; es ist aber die Frage, ob diese „kritischen Stellen“ nicht etwa durch irgend welche Kunstgriffe unschädlich zu machen sind; und das scheint in der That — wenn auch nur in beschränktem Umfang — der Fall zu sein.

III. *Versuche mit Benzophenon*. Die meisten unserer Versuche wurden mit *Benzophenon* angestellt, einmal, weil die Neigung zur Unterkühlung bei diesem Stoff eine mittlere ist, und weil ferner die metastabile krystallisirte Form des *monotrop-dimorphen* Körpers sich nur ziemlich schwierig herstellen lässt, und bei früheren Versuchen auffällige Beobachtungen über ihre Bildungsweise und ihr Verhalten gemacht worden waren.²⁾

Eine grössere Anzahl von Reagensgläsern wurde nach sorgfältigem Reinigen (Ausblasen mit Wasserdampf etc.) mit ca. 0,5 cm³ geschmolzenen Benzophenons versehen und dann zugeschmolzen. Die Gefässe wurden mittels Gummibandes auf Cylinder von starkem Drahtnetz befestigt und gänzlich in das Wasser des Thermostaten eingetaucht. Das Erkalten geschah nach dem Abdrehen der Heizflammen im Thermostaten selbst; als Kältemischung wurde — da in Eis-Kochsalz meist noch keine Krystallisation der unterkühlten Proben eintrat — vornehmlich Aether-Kohlendioxyd verwendet; bisweilen trat schon beim Einstellen in diese Mischung, gewöhnlich aber erst nach dem Herausnehmen aus derselben Krystallbildung ein. Ob die stabile rhombische Form (Schmelzpunkt 48°) oder die metastabile monokline Modification (Schmelzpunkt 28°) entstanden war, konnte leicht aus dem Krystallhabitus erkannt

1) Vgl. die Beobachtungen von O. Bachmetjew, Phys. Zeitschr. 3. p. 195. 1902.

2) Th. Zincke, Lieb. Ann. 159. p. 379. 1871; K. Schaum, Lieb. Ann. 300. p. 214. 1898.

werden, wurde aber der Sicherheit halber stets noch durch Schmelzpunktscontrolle festgestellt.

Im allgemeinen zeigt jedes Gefäss ein bestimmtes Verhalten; ein Teil der Proben hat grosse, ein anderer eine sehr geringe, ein dritter eine mittlere Neigung zur Unterkühlung bez. zur Bildung der metastabilen Form; doch ändert bisweilen ein Gefäss während der Versuchsreihe seinen Charakter. In den folgenden Tabellen (vgl. p. 656 u. 657) sind einige unserer Beobachtungen dem Gesamtergebnis nach verzeichnet.¹⁾

Die Schlüsse, welche wir zunächst aus diesen Resultaten ziehen, sind folgende:

Die Unterkühlung wird begünstigt a) durch *hohes Erhitzen* des Schmelzflusses über den Gefrierpunkt *in sehr erheblichem* Grad; b) durch die *längere Dauer des Erhitzens* in *erheblichem* Grad; c) durch die *Häufigkeit der Schmelzungen* in *geringerem* Grad; d) durch die *Anwesenheit von Beimischungen* (Alkohol) in *beträchtlichem* Grad, falls die Erhitzungstemperatur eine niedrige war. Die Substanz war bei den Reihen 4—6 nicht im Vacuum getrocknet und enthielt daher noch Spuren der Mutterlauge.

Die starken Schwankungen in den Versuchsergebnissen, wie sie in Reihe 1 und 2 auftreten, sind zum grössten Teil jedenfalls auf die beim Einführen in die Kältemischung etc. unvermeidlichen Erschütterungen und die damit verbundenen Aenderungen der Grenzschicht (vgl. 1. p. 653) zurückzuführen.

Die unter a) bis c) angegebenen Einwirkungen können nun die Unterkühlung durch zwei verschiedene Aenderungen des Systems begünstigen: 1. durch die *Vernichtung der „kritischen Stellen“*, 2. durch eine *Aenderung der Eigenschaften des Körpers* selbst.

Da in manchen Gefässen die Unterkühlung bereits nach wenigen Schmelzungen auftritt, während sie in anderen selbst nach häufigem Erhitzen auf hohe Temperatur nicht zu erreichen ist, wird durch jene Einwirkungen ohne Zweifel eine teilweise Vernichtung der kritischen Stellen stattfinden. Da aber andererseits häufig in solchen Gefässen, deren Inhalt grosse Neigung zur Unterkühlung zeigt, durch Erschütterung oder durch Ein-

1) Vgl. F. Schoenbeck, Inaug.-Diss. Marburg 1901.

Tabelle I.
Reines Benzophenon.

Versuch:	Metastabil					
Reihe 1.	Zahl	Unter-	Stabil:	unbe-	be-	sehr be-
Erhitzung:	der	kühlt:		ständig:	ständig:	ständig:
15 Min.	Gefässe:					
auf 50–52°.						
I.	20	2	2	—	—	—
II.	20	2	2	—	—	—
III.	20	1	1	—	—	—
IV.	20	3	3	—	—	—
V.	20	2	2	—	—	—
VI.	20	3	3	—	—	—
VII.	20	6	6	—	—	—
VIII.	20	2	2	—	—	—
IX.	20	6	5	1	—	—
X.	20	5	4	1	—	—
XI.	20	3	3	—	—	—
XII.	20	6	5	1	—	—
XIII.	20	3	1	2	—	—
Reihe 2.						
Erhitzung:						
3 Stunden						
auf 50–52°.						
I.	20	17	16	—	—	—
II.	19	7(+1)*	8	—	—	—
III.	20	9	6	3	—	—
IV.	20	16	14	2	—	—
V.	20	8	7	1	—	—
VI.	20	8	7	1	—	—
VII.	20	10	9	1	—	—
Reihe 3.						
Erhitzung:						
15 Min.						
auf 100°.						
I.	40	40	25	12	1	2
II.	37	36	22	13	1	(2)*
III.	35	35	25	—	6	4(+2)*

*) Vom vorhergehenden Versuch in diesem Zustand.

NB. Manche der Gefässe sind beim Schmelzen gesprungen und mussten beseitigt werden.

Tabelle II.

Benzophenon mit geringem Alkoholgehalt.

Versuch:			Metastabil			
Reihe 4.	Zahl	Unter-	Stabil:	unbe-	be-	sehr be-
Erhitzung:	der	kühlt:		ständig:	ständig:	ständig:
15 Min.	Gefäße:					
auf 50—52°.						
I.	20	5	5	—	—	—
II.	20	7	5	—	1	1
III.	19	8	6	—	2	(1)*
IV.	17	7	3	—	4	—
V.	20	10	7	1	2	—
VI.	20	13	8	—	2	1
VII.	17	11 (+2)*	8	—	3	1 (+1)*
VIII.	18	14 (+1)*	8	—	3	2 (+1)*
IX.	17	13(+1)*	9	—	1	2 (+2)*
X.	16	12 (+1)*	9	—	4	(3)*
XI.	18	17	14	—	1	1 (+2)*
XII.	15	14 (+1)*	13	—	2	(3)*

Reihe 5.
Erhitzung:
3 Stunden
auf 50—52°.

I.	20	9	6	2	1	—
II.	—	13	12	—	—	—
III.	19	13 (+1)*	8	2	1	3
IV.	17	17	15	—	2	(3)*
V.	19	13	10	2	—	1

Reihe 6.
Erhitzung:
15 Min.
auf 100°.

I.	40	38	21	5	4	8
II.	32	32	18	3	7	4 (+7)*

*) Vom vorhergehenden Versuch in diesem Zustand.

NB. Manche der Gefäße sind beim Schmelzen gesprungen und mussten beseitigt werden.

führen von Fremdkörpern (Sand etc.) keine Krystallisation zu erzielen ist, muss man annehmen, dass auch eine Veränderung der Eigenschaften des Körpers selbst eingetreten ist, welche den Schmelzfluss gegen kritische Stellen widerstandsfähiger macht. In besonders hohem Grade scheint dies bei dem alkoholhaltigen Benzophenon der Fall zu sein. Die Empfindlichkeit unterkühlter Schmelzflüsse gegen kritische Stellen scheint bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum zu haben.¹⁾ Dieses Gebiet muss man bei der Unterkühlung rasch überschreiten.

O. Lehmann²⁾ hat die Ansicht ausgesprochen, „dass auch bei Erhitzung über den Schmelzpunkt an der Wand des Gefässes noch eine Schicht fester Substanz von nur molecularer Dicke übrig bleibt, zu deren Beseitigung eine erhebliche Erhitzung über den Schmelzpunkt nötig ist“. Diese auch aus theoretischen Gründen schwer zu motivirende Auffassung hat in Anbetracht der Thatsache, dass die Krystallisationstemperatur für frisch geschmolzene Substanz in fast jedem Gefäss eine andere ist, wenig Wahrscheinlichkeit.

Wir möchten die Schlüsse aus unseren Unterkühlungsversuchen in folgende Form fassen:

Durch längeres hohes Erhitzen werden 1. die das metastabile Gebiet einengenden kritischen Stellen in der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und angrenzendem System in erheblichem Maasse unschädlich gemacht; 2. die Eigenschaften des geschmolzenen Benzophenons in einem die Unterkühlung begünstigenden Sinne verändert.

IV. *Das amorphe Benzophenon.* Bisweilen lässt sich der Schmelzfluss des Benzophenons auf die Temperatur des Aether-Kohlendioxydgemisches abkühlen, ohne dass Krystallisation eintritt. Es bildet alsdann eine starre Masse von beträchtlicher Härte; bei dem Erstarren in der Kältemischung reisst es sich zum Teil von den Gefässwänden los und erhält zahlreiche Risse; diese Vorgänge sind von lebhaftem Geräusch begleitet. Man sieht am Benzophenon also leicht, wie ein chemisches Individuum continuirlich in den amorphen „festen“ Zustand übergehen kann und wie wenig zweckmässig die übliche Teilung der Aggregatzustände in „Fest“, „Flüssig“ und „Gasförmig“

1) Vgl. G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. p. 441. 1898.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 659. 1900.

ist. Viel zweckmässiger, auch mit Rücksicht auf die flüssigen Krystalle, erscheint die Trennung: „Krystallisirt“, „Amorph“ und „Gasförmig“. ¹⁾

V. *Bildung und Beständigkeit der metastabilen Modification des Benzophenons.* Nach einem bekannten Satz von Ostwald ²⁾ müsste aus dem Schmelzfluss zunächst stets die metastabile Form entstehen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall; vielmehr krystallisirt aus frischgeschmolzenem Benzophenon fast immer die stabile Modification. Aehnliche Ausnahmen von dem Satz vom Erstauftreten der unbeständigsten Form finden sich beim Hexachlorketodihydrobenzol, Menthol, Dinitrochlorbenzol, Triphenylmethan ³⁾ sowie auch beim Schwefel. ⁴⁾ Die von Ostwald betonte Erklärungsmöglichkeit, dass sich zunächst die metastabile Form bilde, aber schnell von der stabilen aufgezehrt werde, ist bei der grossen Wachstumsgeschwindigkeit mancher Formen gegenüber der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit derselben nicht immer anwendbar. Unseres Erachtens sind die Ausnahmen von der Ostwald'schen Regel folgendermaassen zu erklären:

Während unter idealen Bedingungen die Metastabilitätsgrenze für die metastabile Form bei höherer Temperatur liegt, als diejenige für die stabile Form, kann durch geeignete kritische Stellen die Grenze für letztere über diejenige für die unbeständigere Modification verschoben werden, und somit die stabile Form zuerst krystallisiren. Die Krystallisation der verschiedenen Modificationen wird also durch kritische Stellen verschiedenartiger Beschaffenheit ausgelöst.

Es ist ohne weiteres verständlich, dass alle diejenigen Umstände, welche die Neigung zur Bildung der stabilen Form

1) Vgl. K. Schaum, Arten der Isomerie 1897; vgl. dazu O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 702. 1900. Die Ansicht Lehmann's (l. c. p. 703), dass alle amorphen Körper Gemenge seien, erscheint nach dem oben Gesagten unhaltbar; die zuerst von W. Ostwald (Grundriss der allgemeinen Chemie p. 146. 1890) gegebene Erklärung der amorphen Körper als Flüssigkeiten mit grosser innerer Reibung trifft ohne Zweifel für die meisten Fälle zu (vgl. K. Schaum, l. c. p. 33).

2) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. p. 289. 1897; Lehrb. d. allg. Chem. 2. (2) p. 345. 1897.

3) K. Schaum, Lieb. Ann. 308. p. 36. 1899; Marburger Sitzungsberichte Nr. 6. 1901.

4) R. Brauns, Neues Jahrb. f. Min., Beilage-Bd. 13. p. 39. 1900.

vermindern, auch die Entstehungsmöglichkeit des metastabilen Benzophenons erhöhen. Dagegen müssen unsere Beobachtungen über die *Beständigkeit* der erhaltenen metastabilen Proben in hohem Grade auffallend erscheinen.

In den Tabellen ist die Rubrik „Metastabil“ in drei Gruppen geteilt; unter „unbeständig“ sind die Proben gerechnet, welche sich sofort nach ihrer Bildung in die stabile Form umlagerten; unter „beständig“ diejenigen, welche sich $\frac{1}{4}$ —1 Stunde lang hielten, unter „sehr beständig“ endlich diejenigen, welche nach 1 Stunde noch unverändert waren; eine freiwillige Umwandlung trat bei diesen Proben nur noch ausnahmsweise ein.

Wir ersehen aus den Tabellen, dass die oben unter a) bis d) angeführten Umstände, darunter in hohem Maasse Punkt d) (Anwesenheit von Alkohol) die Beständigkeit der metastabilen Modification steigert. Während die „beständigen“ Proben durch äussere Einflüsse, wie Klopfen an das Gefäss, Anfeilen desselben etc. meist sofort zur Umwandlung veranlasst werden, sind die „sehr beständigen“ Proben oft so wenig empfindlich gegen derartige Eingriffe, dass sie sich ohne Veränderung aus den Gefässen herausnehmen, in einem Mörser zerkleinern, ja mit dem Hammer auf dem Amboss bearbeiten lassen!

Diese Thatsachen lassen kaum einen Zweifel darüber bestehen, dass von den beiden Möglichkeiten 1. Vernichtung kritischer Stellen, 2. Aenderung der Eigenschaften des Körpers, vornehmlich der zweite Vorgang das Beständigwerden des metastabilen Benzophenons bedingt. Diese Annahme wird vollends durch zahlreiche Versuche mit metastabilem Benzophenon bewiesen, von denen nur die folgenden hier mitgeteilt werden sollen:

1. Zwei Gefässe, in denen bei früheren Versuchen das Benzophenon immer stabil erstarrt war, wurden durch Alkohol von der Substanz befreit und nach dem Trocknen mit geschmolzenem, „sehr beständigem“ Benzophenon beschickt. In beiden Gefässen wurde wieder die metastabile Form erhalten.

2. Bei 55° geschmolzenes Benzophenon lässt sich nur sehr schwer durch Animpfen in die metastabile Modification überführen, welche alsdann „unbeständig“ ist.

3. Auf 100° erhitztes Benzophenon giebt leicht beim Animpfen die metastabile Form.

4. Auf 300° erhitztes Benzophenon giebt beim Animpfen „sehr beständiges“ metastabiles Benzophenon, welches sich z. B. ohne Veränderung mit dem Pistill zerkleinern lässt.

5. Mischt man geschmolzenes stabiles und geschmolzenes metastabiles Benzophenon zu etwa gleichen Teilen, so entsteht bei der Krystallisation immer die stabile Form.

Aus diesen Versuchen müssen wir also schliessen: Die auffallende Beständigkeit des aus hocheerhitztem Schmelzfluss erhaltenen metastabilen Benzophenons beruht auf einer durch die hohe Temperatur bedingten Aenderung der Eigenschaften der Substanz. Längeres schwaches Erhitzen der Flüssigkeit sowie häufige Schmelzungen sind von keinem wesentlichen Einfluss. Dagegen ist die Anwesenheit einer Spur Alkohol der Beständigkeit des metastabilen Benzophenons sehr günstig.

Die letzterwähnte Thatsache legte die Vermutung nahe, dass die Aenderung durch Erhitzen vielleicht in der Bildung eines günstig wirkenden Zersetzungsproductes des Benzophenons beruhe, doch hatte diese Annahme in Anbetracht der grossen Beständigkeit dieser Substanz und der niedrigen Erhitzungstemperatur wenig Wahrscheinlichkeit.

Da nun auch der Zusatz von sehr stark erhitztem Benzophenon, von Benzoëssäure, von Diphenylmethan u. a. zu eben geschmolzenem Benzophenon zwar das Entstehen der metastabilen Modification begünstigte, aber keineswegs zur Bildung der „sehr beständigen“ Form führte, müssen wir jene Vermutung wohl völlig fallen lassen.

Welcher Art die Aenderung des Benzophenons durch Erhitzen ist, vermögen wir also zur Zeit nicht zu sagen.

Besonders hervorgehoben seien noch folgende Beobachtungen:

Das sehr beständige metastabile Benzophenon giebt nach völligem Schmelzen oft schon bei Zimmertemperatur und fast immer in Eis-Kochsalz wieder die metastabile Form. Die stabile Modification wurde bei diesen Versuchen nie erhalten.

Durch öfteres Schmelzen nimmt — wie bei dem stabilen Benzophenon — auch bei der metastabilen Form die Krystallisationsneigung ab, sodass häufig selbst in Aether-Kohlendioxyd keine Krystallbildung zu erzielen ist.

Wird das sehr beständige metastabile Benzophenon zur Umwandlung in die stabile Form gezwungen, so bildet sich nach dem Schmelzen meist die letztere.

In Anbetracht dieser Thatsachen könnte man wirklich zu folgenden von unseren bisherigen Ansichten über das Wesen des Polymorphismus gänzlich abweichenden Schlüssen kommen:

Die Schmelzflüsse des stabilen und des metastabilen Benzophenons sind verschieden.¹⁾ Durch öfteres Schmelzen und hohes Erhitzen bildet sich aus beiden ein zu starker Unterkühlung neigender Mittelzustand.

Diese Annahme teilen wir unter absichtlichem Verzicht auf jeden Erklärungsversuch vom moleculartheoretischen oder chemisch-dynamischen Standpunkt aus mit. Ferner sei hervorgehoben, dass nach unseren bisherigen Versuchen das auffallende Verhalten des Benzophenons keineswegs typisch für alle polymorphen Substanzen zu sein scheint, und dass bei vielen anderen Stoffen die Verhältnisse weit einfacher liegen. Wenn daher die von uns gezogenen Schlüsse teilweise zunächst nur für das Benzophenon gelten, so werden sie vielleicht doch als Wegweiser in einem augenscheinlich sehr verwickelten Gebiet einigen Nutzen bringen können.

Wir stellen die wichtigsten unserer Schlussfolgerungen im Folgenden nochmals kurz zusammen:

1. Die Metastabilitätsgrenze kann durch „kritische Stellen“ auf hohe Temperaturen hinaufgeschoben werden.

2. Die „kritischen Stellen“ sind von ungleicher Wirksamkeit, lösen die Krystallisation verschiedener Modificationen verschieden leicht aus, und können durch öfteres und höheres Erhitzen des Systems zum Teil unschädlich gemacht werden.

3. Das geschmolzene Benzophenon wird durch höheres Erhitzen in noch unerklärbarer Weise verändert und ist in diesem unveränderten Zustand gegen „kritische Stellen“ weit unempfindlicher; ebenso ist die aus dem veränderten Schmelzfluss entstehende metastabile Modification gegen äussere Einflüsse in hohem Grade indifferent.

Marburg a/L.

1) Man würde sich also den älteren Ansichten von M. L. Frankenheim, A. Laubheimer u. a. wieder nähern. — Ob sich eine Verschiedenheit der Schmelzflüsse durch das Studium physikalischer Constanten (Krystallisationsgeschwindigkeit, moleculare Oberflächenenergie, Dielektricitätsconstante etc.) nachweisen lässt, müssen weitere Versuche entscheiden.

(Eingegangen 24. April 1902.)