

I. Beobachtungen über fließende Krystalle des Ammoniumoleats.

Von

A. Młodziejowski in Moskau.

(Hierzu Taf. I.)

Die vorliegende Abhandlung enthält die Beschreibung einiger neuer Beobachtungen des Verf. über die sogenannten fließenden Krystalle des Ammoniumoleats. Diese Krystalle sind schon mehrmals, besonders von Lehmann¹⁾ untersucht worden. Die gewöhnliche Methode der Herstellung genannter Krystalle besteht in Erkaltung einer alkoholischen Lösung des Ammoniumoleats, die bei hoher Temperatur gesättigt ist.

Der Verf. stellte fließende Krystalle nach einer anderen Methode her, nämlich durch Verdampfung einer alkoholischen Lösung bei Zimmertemperatur. Dabei zeigten sich eine Reihe neuer Eigenschaften der fließenden Krystalle, die vielleicht etwas mehr die Natur dieser verwickelten Gebilde verstehen lassen werden.

I.

Die Herstellung der Lösung, mit welcher die meisten Beobachtungen angestellt wurden, geschah in folgender Weise: Die Ölsäure wurde in einem Reagenzglas mit viel wässrigem Ammoniak gemischt, die Flüssigkeit vom Niederschlag abgegossen und der Niederschlag im Äthylalkohol gelöst.

Bringen wir einen Tropfen dieser Lösung auf einen Objectträger und lassen ihn ohne Deckglas verdunsten, so kann man im Mikroskop das Entstehen fließender Krystalle bemerken; einige von diesen haben die Gestalt runder oder zerflossener Tropfen, die Mehrzahl aber sind die von Lehmann beschriebenen²⁾ verlängerten Rotationskörper, »Puppen«; die Gestalt dieser Puppen ist äußerst mannigfaltig (siehe Taf. I, Fig. 4) und erinnert im allge-

1) O. Lehmann, Flüssige Krystalle, Leipzig 1904. Die neue Welt der flüssigen Krystalle, Leipzig 1911. Neue Untersuchungen über flüssige Krystalle (I. Serie). Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., Sept. 1911.

2) O. Lehmann, Sitz.-Ber. der Heidelberger Akad. d. Wiss., Sept. 1911.

meinen an die Gestalt fließender Krystalle anderer Substanzen, z. B. des Paraazoxybenzoesäureäthylesters.

Die puppenartigen fließenden Krystalle haben eine merkliche Doppelbrechung und erscheinen zwischen gekreuzten Nicols hell; die tropfenartigen Krystalle bleiben zwischen gekreuzten Nicols dunkel. Jedoch kommt die Doppelbrechung dieser Tropfen zum Vorschein, wenn man das Präparat auf dem Fedorow'schen drehbaren Objecttische neigt; also haben auch die Tropfen eine Doppelbrechung, doch ist ihre Isotropieaxe der optischen Axe des Mikroskops parallel gerichtet.

Beim Neigen des Objecttisches erweist es sich, daß einige von den runden Tropfen nichts anderes als Puppen sind, deren Axe parallel der Axe des Mikroskops gerichtet ist, und die deshalb von einem ihrer Enden gesehen werden; alle übrigen erweisen sich als gewöhnliche Tropfen.

Die fließenden Krystalle schwimmen in der sie umgebenden Flüssigkeit in verschiedenen Höhen und können miteinander zusammenfließen.

Die von Lehmann früher beschriebenen fließenden Krystalle des Ammoniumoleats, die die Gestalt von Doppelpyramiden haben¹⁾, sind ohne Zweifel als ein specieller Fall der Puppen zu betrachten. Zwischen diesen und den runden Tropfen kann man alle möglichen Übergangsformen beobachten.

Nach Lehmann²⁾ besitzen die fließenden Krystalle des Ammoniumoleats einigermaßen die Structur und die Gestalt von gewöhnlichen festen Krystallen; obwohl ihre Gestalt und ihre Structur durch die Oberflächenspannung gestört sind, bleiben doch einige Symmetrieelemente im Krystall erhalten, z. B. die Symmetrieaxe, die nach Lehmann's Beobachtungen von vierter oder sechster Ordnung sein muß. Indessen ist in der Fig. 4, Taf. I (ungefähr in der Mitte des rechten unteren Viertels der Figur), ein fließender Krystall zu sehen, dessen Axe der optischen Axe des Mikroskops parallel gerichtet ist; er stellt sich als ein Scheibchen dar, das von zehn gleichen kleinen Scheibchen umgeben ist³⁾; folglich besitzt der Krystall eine Symmetrieaxe zehnter Ordnung. Betrachtet man nach Lehmann dieses Gebilde als ein Krystallaggregat (Krystallskelett), so müssen wir auch in diesem Falle dem centralen Krystalle die Symmetrieaxe zehnter Ordnung zuschreiben. In einem anderen Falle wurde eine Symmetrieaxe 14. Ordnung beobachtet. Folglich hat die Symmetrie der fließenden Krystalle nichts Gemeinsames mit der Symmetrie der festen Krystalle.

Die nach der oben beschriebenen Methode hergestellten fließenden

1) O. Lehmann, *Flüssige Krystalle*, S. 38. Die neue Welt der flüssigen Krystalle, S. 178.

2) O. Lehmann, *Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss.*, Sept. 1911.

3) Leider ist die Reproduktion dieser Figur unscharf ausgefallen, sodaß die zehn Scheibchen nicht so deutlich erscheinen, wie in der Originalphotographie.

Krystalle des Ammoniumoleats besitzen eine sehr große Beständigkeit; man kann sie in demselben Präparate stundenlang beobachten. Auch kann beobachtet werden, wie die fließenden Krystalle sich ziemlich lange Zeit neben den festen Krystallen des Ammoniumoleats befinden. Es folgt daraus, daß der Bildungsproceß der fließenden Krystalle aus der Lösung und der Erstarrungsproceß dieser Krystalle vollkommen isotherm sind.

Es ist bemerkenswert, daß, falls die untersuchte Lösung einen Überschuß von Ammoniumoleat enthielt, der als feste Krystalle ausgeschieden wurde, sich beobachten läßt, wie diese festen Krystalle im Präparate schwimmen, bevor die fließenden Krystalle sich zu bilden anfangen.

Die festen Krystalle des Ammoniumoleats unterscheiden sich wenig von den festen Krystallen anderer Substanzen; die Fig. 10, Taf. I, stellt sie im Zustande des Wachstums zwischen gekreuzten Nicols dar.

Eine charakteristische Eigenschaft dieser Krystalle ist deren außerordentliche Weichheit oder Plasticität, welche sie dem Wachse ähnlich macht. Zerdrücken wir diese Krystalle zwischen zwei Objectträgern zu einer dünnen Schicht, wozu ein verhältnismäßig beträchtlicher Druck anzuwenden ist, und betrachten wir sie mit dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols, so bekommen wir dasselbe Bild, wie in jedem Aggregate von Krystallen, die einem einseitigen Drucke unterworfen worden sind; wir sehen, daß die Krystalle eine lamellare Structur erhalten haben, die durch Schiebungen längs der Gleitflächen bedingt ist, wobei sich die anliegenden Schichten als in Zwillinglage befindlich erweisen (siehe Fig. 11, Taf. I). Ein ähnliches Bild ist jedem bekannt, der Dünnschliffe aus Marmor oder einem Plagioklasgestein gesehen hat.

Folglich läßt sich die Plasticität der festen Krystalle des Ammoniumoleats durch die leichte Bildung von Schiebungen längs der Gleitflächen erklären, und ist nicht mit der Zerstörung des Raumgitters verbunden.

II.

Der ganze Proceß der Bildung und der Erstarrung fließender Krystalle geht folgendermaßen vor sich: Anfänglich beobachtet man in einem auf dem Objectträger liegenden Tropfen alkoholischer Lösung des Ammoniumoleats stürmische Strömungen und Wirbel, erkennbar durch die schwimmenden feste Krystalle des Ammoniumoleats. Diese Bewegungen sind, ohne Zweifel, die von Weber zuerst in Tropfen wässerigen Alkohols beobachteten Contactbewegungen¹⁾ (das Wasser wurde in das Präparat als Bestandteil des wässerigen Ammoniaks eingeführt).

1) O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, 1, 274.

Dann fangen am Rande des Tropfens rasch gleichsam kleine Teiche und Golfe einer anderen Flüssigkeit an zu erscheinen, in welchen sich die oben beschriebenen fließenden Krystalle bilden. Die Bildung der Teiche und der fließenden Krystalle geht äußerst stürmisch und stoßweise vor sich. Die fließenden Krystalle erscheinen wie eine ziemlich feine Emulsion, und ihre ganze Entstehungsweise erinnert sehr an die freiwillige Emulsionsbildung aus einem Öltropfen¹⁾. An den Rand des Teiches gelangt, fließen die Krystalle mit der den Teich umgebenden Flüssigkeit zusammen, was vermuten läßt, daß diese Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung mit den fließenden Krystallen ist. Dieselbe Flüssigkeit scheidet außer fließenden Krystallen auch größere Tropfen von verschiedener Gestalt aus, welche, wie die Flüssigkeit selbst, nur beim Neigen des Objecttisches Doppelbrechung aufweisen. Außerdem erscheint eine äußerst feine Emulsion, die den ganzen Teich bedeckt. Im Anfang des Processes sind die fließenden Krystalle, wie die die Teiche und Golfe umgebende Flüssigkeit, in lebhafter Bewegung begriffen.

Dann wachsen und vermehren sich allmählich die fließenden Krystalle, und zugleich wächst ihre Doppelbrechung, sodaß ihre Farbe zwischen gekreuzten Nicols meistens das Orange erster Ordnung erreicht, zuweilen ist sie noch höher. Die fließenden Krystalle werden allmählich größer, indem sie zusammenfließen. Ihr Brechungsindex, der der Puppen wie der Tropfen, ist größer als der der umgebenden Flüssigkeit, was man aus dem Umstande ersieht, daß fließende Krystalle reelle Bilder von Gegenständen erzeugen, die unmittelbar vor das Präparat in den Strahlengang gebracht sind. Nach und nach bedeckt sich das ganze Präparat mit einer dünnen, festen, durchsichtigen Haut, die an einigen Stellen Falten bildet. Dann erscheinen allmählich an verschiedenen Stellen des Präparates Gruppen von festen Krystallen des Ammoniumoleats. Zu dieser Zeit werden die fließenden Krystalle weniger beweglich und fließen schwerer zusammen; ihr Zusammenfließen geht langsam und zuweilen ruckweise vor sich und ist nicht immer vollständig. Die Conturen der fließenden Krystalle werden schärfer, die Tropfen und die Puppen bekommen zuweilen unregelmäßige Umrisse, und an ihrer Oberfläche sind Falten bemerkbar. Dies alles gestattet die Vermutung, daß die Tropfen und die Puppen sich mit einer festen Haut umgeben. In der Fig. 2, Taf. I, sind einige Puppen gerade in diesem Augenblicke ihrer Existenz abgebildet.

Dann tritt ein allmähliches Verschwinden der Puppen ein. Bei einigen von ihnen verschwinden die Conturen, als wenn sie sich in irgend einem Mittel auflösten, und es bildet sich an der Stelle der Puppe ein runder Tropfen mit undeutlichem Rande, der von einem vor das Präparat gebrachten Objecte ein reelles Bild erzeugt; seine Brennweite ist größer als

1) Siehe G. Quincke, Wiedem. Ann. 1888, 35, 580 f.

die der Puppe, vielleicht weil der Tropfen sich etwas über die fließenden Krystalle umgebende Flüssigkeit ausbreitet. Die übrigen Puppen verwandeln sich in scharf begrenzte runde Tropfen, die im polarisierten Lichte die radiale Structur der Sphärolithen aufweisen; es kommt zuweilen vor, daß die Puppe in mehrere Sphärolithen zerfällt. Die Fig. 2 und 4, Taf. I, stellen solche Sphärolithen im natürlichen Lichte und zwischen gekreuzten Nicols dar. Zwei Sphärolithen mit dunkeln Kreuzen in ihrem Innern können zusammenschießen, wobei die beiden Kreuze allmählich in ein einziges übergehen.

Die Sphärolithen und die übriggebliebenen Puppen erscheinen in einem Teiche mit scharf ausgesprochenen Rändern eingeschlossen; ein Teil eines solchen Teiches ist in Fig. 5, Taf. I, abgebildet. An den Rand des Teiches angelangt, fließen die Sphärolithen entweder mit demselben zusammen und verlieren dann ihre Doppelbrechung, oder sie haften nur an dem Rande. Die Puppen verschwinden allmählich oder verwandeln sich in Sphärolithen.

Die Ränder der Teiche erscheinen zwischen gekreuzten Nicols hell, die Teiche selbst aber und die umgebende Flüssigkeit sind dunkel (s. Fig. 3, Taf. I); beim Neigen des Objecttisches hellt sich die die Teiche umgebende Flüssigkeit auf, während die Teiche dunkel bleiben. Das beweist, daß die Axen der in der die Teiche umgebenden Flüssigkeit eingeschlossenen krystallinischen Elemente parallel zur optischen Axe des Mikroskops und folglich normal zur Grenze der Flüssigkeit gerichtet sind, während am Rande des Teiches die Axen normal zum Rande, folglich auch normal zur Grenze der Flüssigkeit gerichtet sind. Es kann daher die die Teiche umgebende Substanz mit einem einaxigen Krystalle verglichen werden; wie zu erwarten war, gibt diese Substanz im convergenten polarisierten Lichte ein dunkles Kreuz.

Die Doppelbrechung in einem Sphärolithtropfen wächst allmählich an, was durch das Steigen der Interferenzfarben höherer Ordnung bemerkbar ist. Die Größe des Sphärolithen bleibt dabei unveränderlich.

Der Teich, in welchem die Sphärolithen eingeschlossen sind, wird allmählich enger, und die in ihm gebliebenen Sphärolithe erstarren, indem sie ihre Structur behalten. Der erstarrte Sphärolith zerfällt in einzelne radial gerichtete feste Krystalle (Fig. 8, Taf. I).

Alle beschriebenen Erscheinungen werden ohne Deckglas beobachtet. Bedeckt man das Präparat mit einem Deckglase, so kann der Alkohol nicht verdunsten, und die fließenden Krystalle bilden sich nur am Rande des Präparates, wo die Flüssigkeit über die Ränder des Deckglases austritt.

III.

Nach Lehmann sind die fließenden Krystalle des Ammoniumoleats Krystalle von so hoher Plasticität, daß sie ganz flüssig erscheinen. Also muß man, nach ihm, neben den unzweifelhaft existierenden festen Krystallen des Ammoniumoleats, die Existenz einer fließend-krystallinischen Modification zulassen.

Doch sind einige der oben beschriebenen Tatsachen schwierig von diesem Standpunkte aus zu erklären.

Erstens bilden sich die fließenden und die festen Krystalle des Ammoniumoleats bei derselben Temperatur (Zimmertemperatur) und demselben Drucke; folglich haben die fließenden Krystalle kein eigenes stabiles Existenzgebiet beim Atmosphärendrucke; daher ist es unbegreiflich, daß die festen Krystalle sich vor der Entstehung der fließenden Krystalle in der Lösung befinden können, und daß die festen und die fließenden Krystalle nebeneinander ziemlich lange Zeit bestehen können¹⁾.

Zweitens steht die Doppelbrechung der fließenden Krystalle nicht in einer bestimmten Beziehung zu ihrer Größe, und kann zunehmen, ohne daß die Größe des Krystalles zunimmt.

Drittens gelten für die Symmetrie der fließenden Krystalle die Gesetze nicht, die für die Krystalle im allgemeinen gültig sind.

Dies alles gibt zur Vermutung Anlaß, daß die Erklärung der Natur der fließenden Krystalle des Ammoniumoleats auf einem anderen Wege zu suchen sei.

Die in den Teichen schwimmenden fließenden Krystalle des Ammoniumoleats erinnern durch ihre Zähigkeit und ihre Brechungsverhältnisse²⁾ an im Wasser schwimmende Öltropfen; die Bildung selbst der fließenden Krystalle, wie es oben gesagt wurde, erinnert an die Bildung einer Emulsion aus einem eine Fettsäure enthaltendem Öle. Diese Ähnlichkeit bringt die Vermutung nahe, daß die fließenden Krystalle Tropfen von Ölsäure sind, deren Doppelbrechung durch das Vorhandensein einer festen Substanz erzeugt ist. Eine ungefähr gleiche Zusammensetzung hat die die Teiche umgebende Flüssigkeit, die Teiche selbst bestehen aus Wasser. Diese letztere Vermutung steht mit der Tatsache im Einklang, daß die fließenden Krystalle in wasserreichen Teilen des Präparates vorkommen.

Die mit der bereits angeführten identische Voraussetzung über die Natur der fließenden Krystalle wurde schon längst von Quincke³⁾ ausgesprochen. Die Aufgabe dieses Teiles des Aufsatzes wird die Untersuchung

1) Vergl. O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Krystalle, S. 84.

2) Siehe oben die Versuche mit den reellen Bildern von Gegenständen.

3) G. Quincke, Wiedem. Ann. 1894, 53, 613.

der Voraussetzung von Quincke sein, sowie die Beschreibung der Tatsachen, die mit dieser Voraussetzung im Einklang stehen.

Die feste Substanz, die den Tropfen die Doppelbrechung verleiht, ist wahrscheinlich Ammoniumoleat, dessen winzige Krystalle (vielleicht überschreiten sie die Molekulargröße wenig) in der Puppe eingeschlossen sind und die Doppelbrechung sowie die Gestalt des fließenden Krystalles bedingen; außerdem, wie im vorigen Teile gesagt wurde, bildet sich wahrscheinlich an der Oberfläche der fließenden Krystalle, in einem weiteren Stadium ihrer Existenz, eine feste Haut von Ammoniumoleat.

In den Puppen können die krystallinischen Elemente eine ziemlich complicierte Anordnung besitzen, was bei der Betrachtung zwischen gekreuzten Nicols¹⁾ aus der Anordnung der dunkeln Streifen ersichtlich ist (siehe Fig. 7, Taf. I).

Bei der Verwandlung der Puppe in einen Sphärolith ordnen sich die krystallinischen Elemente radial an. Bei der Zerstörung der Haut einer Puppe kann die eingeschlossene Ölsäure herausfließen und einen ausgebreiteten Tropfen bilden, wie es im vorigen Teile beschrieben wurde.

Also füllen, nach dieser Voraussetzung, die festen Krystalle des Ammoniumoleats nicht den ganzen Inhalt des Tropfens aus. Im Einklange damit steht, daß die Doppelbrechung der fließenden Krystalle immer kleiner ist, als die der festen Krystalle von derselben oder sogar kleineren Größe. Außerdem ist eine wesentliche Bestätigung der angeführten Ansicht die im vorigen Teile hervorgehobene Tatsache, daß nämlich die Doppelbrechung eines flüssigen Sphärolithen allmählich ohne Vergrößerung desselben wächst; folglich krystallisiert das feste Ammoniumoleat allmählich im Innern des Tropfens aus; bei weiterem Krystallisieren bekommt, wie oben gesagt wurde, der Sphärolith eine ausgesprochene strahlenartige Structur.

Wie schon am Anfange dieses Teiles bemerkt wurde, erscheinen die fließenden Krystalle an den wasserreichen Stellen des Präparates. Hieraus ist es nicht schwer, die Entstehung der Ölsäure zu erklären durch die hydrolytische Spaltung des Ammoniumoleats. Die Bildung von Ölsäure aus dem Ammoniumsalze in Anwesenheit von Wasser wurde schon von Quincke angezeigt, wenn er auch dafür eine andere Erklärung²⁾ gibt; auch Lehmann empfiehlt für die Herstellung der fließenden Krystalle des Ammoniumoleats die Zugabe von Wasser zu der alkoholischen Lösung³⁾; über die Notwendigkeit der Zugabe von Wasser und selbst von Ölsäure spricht auch Wallerant⁴⁾.

1) O. Lehmann, Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., Sept. 1911.

2) G. Quincke, l. c.

3) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Krystalle, S. 176.

4) F. Wallerant, Cristallographie, Paris 1909, 11.

Im Einklange mit dem Gesagten steht die folgende Tatsache. Bringen wir einen Tropfen Wasser auf ein die fließenden Krystalle enthaltendes Präparat, so wächst die Zahl der fließenden Krystalle erheblich, es erscheint eine Emulsion, und es entstehen die Myelinformen, die sich durch Contactbewegungen verlängern. Die Zugabe von Wasser ruft das Erscheinen von unregelmäßig gestalteten Puppen hervor; einige von diesen sind den Myelinformen ähnlich. Also begünstigt die Zugabe von Wasser die Erscheinung sowohl der oben beschriebenen fließenden Krystalle, wie der Myelinformen.

Dieser letztere Umstand wird verständlich, wenn wir daran denken, daß Quincke den Myelinformen dieselbe Structur wie den fließenden Krystallen zuschreibt¹⁾; die einzige Verschiedenheit ist, daß die winzigen Krystalle des Ammoniumoleats in den Myelinformen überall normal zu ihrer Oberfläche gerichtet sind; eine solche Anordnung ist nicht schwer zu bemerken, wenn man die Myelinformen zwischen gekreuzten Nicols betrachtet (siehe Fig. 6, Taf. I). Folglich wirkt in diesem Falle, wie im Falle der Sphärolithen, das Bestreben der Krystallelemente, sich normal zu der Flüssigkeitsgrenze zu richten; dasselbe Bestreben bedingt, wie im vorigen Teile gesagt wurde, die Sichtbarkeit der hellen Ränder von ausgebreiteten Tropfen der sogenannten »öiligen Streifen«²⁾; das gleiche Bestreben läßt die festen Krystalle des Ammoniumoleats sich radial um eine Luftblase anordnen (siehe Fig. 9, Taf. I). Also haben die Myelinformen, die Sphärolithen und die »öiligen Streifen« denselben Ursprung; wird die Länge einer Myelinform ihrer Dicke und Breite gleich, so erhält man einen Sphärolithen, wird aber seine Breite erheblich seine Dicke überschreiten, so bekommt man einen ausgebreiteten Tropfen, begrenzt durch die »öiligen Streifen«.

Es folgt daraus, daß die die Orientierung der Isotropieachsen erzeugende Ursache sich nicht nur in dem Objectträger und dem Deckglase des Präparates, sondern auch in der Grenzschicht der Flüssigkeit befinden³⁾ kann.

Wie oben gesagt wurde, spielt bei der Bildung der fließenden Krystalle des Ammoniumoleats das Wasser eine wesentliche Rolle; es fragt sich daher, welchen Einfluß die Abwesenheit des Wassers auf den Charakter der fließenden Krystalle ausüben wird. Saugt man trockenes Ammoniak durch reine Ölsäure hindurch, so bekommt man einen Niederschlag von festen Krystallen des Ammoniumoleats; leitet man das Ammoniak genügend lange Zeit hindurch, so kann man die ganze Säure in Reaction treten lassen. Löst man die erhaltenen festen Krystalle in wasserfreiem Alkohol

1) G. Quincke, l. c.

2) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Krystalle, S. 172, 196.

3) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Krystalle. Vergl. auch F. Wal-
lerant, Compt. Rend. 1896, 143, 694. Ch. Manguin, Bull. soc. min. 1911, 34, Nr. 3.

auf, so bilden sich bei der Verdampfung des Alkohols keine fließenden Krystalle, sondern eine feste, doppeltbrechende Haut; man sieht nur eine kaum bemerkbare Emulsion und sehr wenige Sphärolithen (eine kleine Menge von freier Ölsäure ist vielleicht im Präparate übriggeblieben). Fügen wir zur wasserfreien alkoholischen Lösung etwas Wasser hinzu und lassen die Lösung unter dem Mikroskope verdunsten, so erscheinen die fließenden Krystalle in ihrer gewöhnlichen Gestalt. Bei größerer Wassermenge kommen die Myelinformen zum Vorschein. Somit ist es klar, daß die fließenden Krystalle des Ammoniumoleats sich nicht in Abwesenheit des Wassers bilden.

Sättigt man wasserfreien Alkohol mit trockenem Ammoniumoleat bei hoher Temperatur, so erscheinen beim Erkalten der Lösung die puppenartigen fließenden Krystalle; bei fortschreitendem Erkalten bilden sich anstatt der Puppen die festen Krystalle (siehe Fig. 10, Taf. I). In diesem Falle findet die Zersetzung des Ammoniumoleats in Säure und Ammoniak wahrscheinlich durch die Erhitzung statt. Es kann etwas Ähnliches auch in anderen Substanzen, die die fließenden Krystalle bei Temperaturänderung bilden, vorkommen.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß die fließenden Krystalle des Ammoniumoleats sich unter solchen Bedingungen bilden, bei welchen die Bildung freier Ölsäure möglich ist; es bleibt zu beweisen, daß Ölsäure in den fließenden Krystallen selbst enthalten ist.

Bringt man in ein die fließenden Krystalle enthaltendes Präparat einen Tropfen Alkalilösung, z. B. KOH , so bildet sich eine reichliche Emulsion, und die Zahl der fließenden Krystalle wird größer, als bei der Zufügung des Wassers; trifft aber die Alkalilösung einen schon vorhandenen fließenden Krystall, so zerfällt dieser in kleine Tropfen, wobei man bisweilen alle Erscheinungen beobachten kann, welche die freiwillige Emulsionsbildung bei der Wirkung von Alkali auf einen Ölsäure enthaltenden Tropfen begleiten (z. B. die Bildung und das Zerfallen von sogenanntem Pseudopodium¹⁾). Wie oben gesagt wurde, hat das erste Erscheinen der fließenden Krystalle den Charakter einer freiwilligen Emulsionsbildung.

IV.

Der Inhalt dieser Abhandlung kann in folgenden Sätzen zusammengefaßt werden.

1) Die sogenannten fließenden Krystalle des Ammoniumoleats können erzeugt werden durch Verdampfung einer wasserhaltigen alkoholischen Lösung dieses Salzes bei Zimmertemperatur.

1) G. Quincke, Wiedem. Ann. 1888, 35, 580 f.

2) Die genannten Krystalle können sich nur bei Anwesenheit von Wasser oder bei genügend hoher Temperatur bilden.

3) Bei weiterer Zugabe von Wasser zu einem, fließende Krystalle enthaltenden Präparate erscheinen die Myelinformen, sowie Gebilde, die als Übergangsformen betrachtet werden können.

4) Die Symmetrie der fließenden Krystalle des Ammoniumoleats hat nichts Gemeinsames mit der Symmetrie der Krystalle im allgemeinen.

5) Die Doppelbrechung der fließenden Krystalle des Ammoniumoleats steht in keinem bestimmten Zusammenhange mit ihrer Größe.

6) Die Plasticität von festen Krystallen des Ammoniumoleats ist nicht mit der Zerstörung des Raumgitters verbunden.

7) Die beschriebenen Erscheinungen lassen sich viel leichter vom Standpunkte Quincke's aus, als von dem von Lehmann erklären; mit anderen Worten, man hat Grund, die Existenz der fließenden Krystalle des Ammoniumoleats als solcher zu verneinen.

Alle in dieser Abhandlung beschriebenen Beobachtungen und Versuche wurden vom Verf. im krystallographischen Laboratorium der Moskauer Städtischen Universität (Szaniawski-Stiftung) ausgeführt. Dem Vorsteher dieses Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. G. V. Wulff, spricht der Verf. für seine wertvollen Ratschläge, für die dem Verf. zur Verfügung gestellten Instrumente, sowie für die freundliche Teilnahme an der ganzen Arbeit seinen innigsten Dank aus.

Moskau, September 1912.