

Schmelzen und Kristallisieren von Mischkristallen: Phenanthren-Anthracen.

Von
Adelheid Kofler*.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Februar 1955.)

Phenanthren und Anthracen sind in der festen Phase nicht, wie bisher angegeben wurde, lückenlos, sondern nur beschränkt mischbar. Die beiden Mischkristallphasen bilden miteinander ein Peritektikum. Die Mischkristalle dieses Systems zeigen während des Schmelzens und Kristallisierens periodisch ablaufende Umlagerungerscheinungen, die — neben der Diffusion — den notwendigen Konzentrationsausgleich zwischen fester und flüssiger Phase ermöglichen. Die neugebildeten Kristalle entwickeln sich häufig zu spiralartigen Formen, wie sie in analoger Weise zuerst beim Schmelzen und Kristallisieren von Mischphasen anorganischer Salze beobachtet werden konnten.

Bei der Mikrothermoanalyse der isomorphen Nitrate $\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3$ wurde beobachtet¹, daß der während des Schmelzens bzw. Erstarrens in dem Temperaturintervall zwischen Solidus- und Liquiduskurve notwendige Konzentrationsausgleich innerhalb der Mischkristalle nicht allein durch Diffusion erfolgt, sondern auch durch periodische Umlagerungen, also durch Auflösung und Neubildung von Kristallen, wesentlich unterstützt wird. Die neu gebildeten Kristalle entwickeln sich häufig zu einfachen Spiralen, mitunter zu Doppelspiralen, oder sie nehmen verschiedenartig gekrümmte bzw. geknickte Formen an.

Mischkristalle isomorpher organischer Stoffe ließen ähnliche Erscheinungen erkennen. Besonders deutlich kann der Vorgang der rhythmischen Umlagerung im System Phenanthren—Anthracen verfolgt werden.

* Innsbruck, Müllerstr. 14.

¹ A. Kofler, Chem. Ber. 85, 447 (1952).

Im System Phenanthren—Anthracen soll nach den Literaturangaben^{2, 3} lückenlose Mischbarkeit nach Typus I Roozeboom⁴ bestehen. Bei der mikroskopischen Thermoanalyse konnte jedoch erkannt werden, daß es sich nicht um vollständige Mischbarkeit, sondern um eine beschränkte Mischkristallbildung nach Typus IV Roozeboom handelt. Der im Schrifttum auf Grund thermoanalytischer Untersuchungen erhobene Befund lückenloser Mischbarkeit ist auf den Umstand zurückzuführen, daß bei dieser Methode weder die Liquiduskurve, noch die

Soliduskurve einen Hinweis auf einen Knick oder eine andere Unregelmäßigkeit zeigen, das heißt, daß beide Kurven als einheitliche, glatt verlaufende Linien erscheinen. Bei der mikroskopischen Arbeitsweise läßt sich jedoch das Auftreten zweier Mischkristallphasen — statt einer einzigen — schon im Kontaktpräparat⁵ daran erkennen, daß die Kristallisationsfront des Anthracens beim langsamen Abkühlen nicht direkt isomorph in die Mischzone hineinzuwachsen vermag; die Kristallisation der Mischzone und anschließend des Phenanthrens erfolgt erst auf Grund einer neuen spontanen Keiminduktion der Phenanthrenmischkristallreihe an der Anthracenfront. Die thermoanalytische

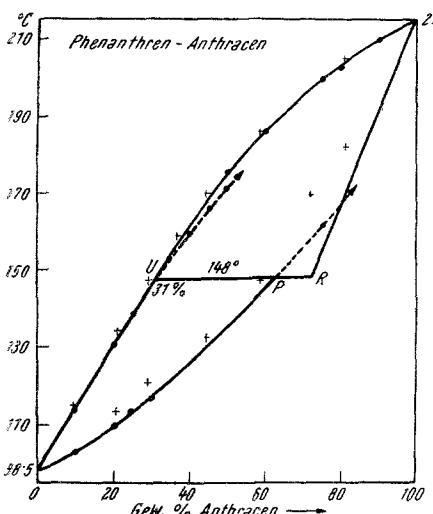


Abb. 1. Schmelzdiagramm Phenanthren—Anthracen (Typus IV Roozeboom); + Punkte nach Bradley und Marsh, . Punkte nach Kofler.

Beziehung der beiden Phasen entspricht einem Peritektikum. Die peritektische Temperatur liegt bei 148°, der Schnittpunkt der beiden Teilkurven bei 31% Anthracen (Abb. 1).

Das Verhalten der beiden Mischkristallphasen (Phenanthrentyp und Anthracentyp) ist durch einige Besonderheiten ausgezeichnet. Vor allem ist die relative Beständigkeit des Phenanthrentyps in seinem instabilen Gebiet oberhalb der Peritektalen U—P—R der Abb. 1 (strichlierte Linien) bemerkenswert, die wohl in dem Umstand begründet ist, daß

² L. Vignon, Bull. soc. chim. France (3), 6, 387 (1891).

³ G. Bradley und J. K. Marsh, J. Chem. Soc. London 1933, 650.

⁴ H. W. Bakhuys-Roozeboom, Z. physik. Chem. 8, 504 (1891).

⁵ L. und A. Kofler, Thermo-Mikromethoden zur Kenntnis organischer Stoffe und Stoffgemische, 3. Aufl. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1954.

die Kurve $U L$ nur um wenige Grade von der in diesem Konzentrationsgebiet stabilen Kurve des Anthracentyps abweicht; der Kurventeil $U-L$ läßt sich daher ohne Schwierigkeit realisieren. Die Verhältnisse liegen sogar derart, daß bei Mischungen in dem Konzentrationsintervall zwischen U (31% Anthracen) und etwa 45% Anthracen ausschließlich die Punkte der Gleichgewichtskurve der Phenanthrenreihe bestimmt werden können, da im mikroskopischen Präparat dieser Konzentrationen die Anthracenreihe überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Oberhalb 45% Anthracengehalt erscheint beim Erhitzen zwar regelmäßig der Anthracentyp, jedoch nicht schon bei der peritektischen Temperatur, sondern erst ab etwa 160°. Die Anthracenreihe tritt nicht nur verspätet auf, sondern sie besitzt außerdem, selbst wenn sie auf Grund eines vorausgegangenen Schmelzversuches beim Überschreiten der peritektischen Temperatur bereits vorhanden ist, eine so geringe Wachstums geschwindigkeit, daß die Phenanthrenphase so gut wie ungestört erhalten bleibt. Erst oberhalb 165° nimmt die Geschwindigkeit der peritektischen Reaktion merkbar zu und steigt dann weiter verhältnismäßig rasch. Schon zwischen 170 und 172° wird die Phenanthrenphase (bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 1° pro Min.) in kurzer Zeit durch die Anthracenphase verdrängt. Abb. 2 zeigt eine 50%ige Mischung bei 170°, die spindelförmigen Kristalle stellen die Anthracen-

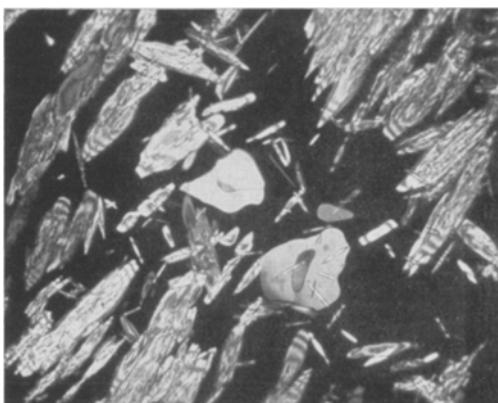


Abb. 2. Peritektische Reaktion: Spindelförmige Kristalle der Anthracenmischphase, im Zentrum körnige Reste der Phenanthrenmischphase (50%ige Mischung).

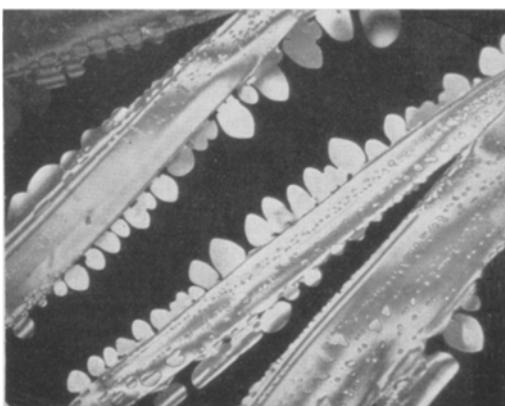


Abb. 3. Blättchenförmige Kristalle der Phenanthrenmischphase werden durch Keiminduktion an Stengeln der Anthracenmischphase während des Abkühlens gebildet (50%, 165°).

mischkristallreihe dar; die letzten Reste der in der Mitte befindlichen rundlichen Kristalle der Phenanthrenreihe sind in Auflösung begriffen.

An Mischungen zwischen etwa 45 und 50% kann man im mikroskopischen Präparat die Gleichgewichtspunkte sowohl für die Phenanthrenreihe als auch für die Anthracenreihe ermitteln. Die peritektische Temperatur läßt sich wegen der trägen Umwandlung nur dadurch fassen, daß man von 152 bis 146° die Temperatur sehr langsam — etwa 1° in 5 Min. — sinken läßt.

Die relative Beständigkeit der Phenanthrenphase oberhalb 148° spielt naturgemäß auch beim Erstarren eine Rolle. Alle vollkommen durchgeschmolzenen Mischungen bis etwa 80% Anthracengehalt erstarren bei spontaner Kristallisation auf einer kalten Metallunterlage, also beim Abschrecken, als Phenanthrenphase. Letztere entsteht bis zu 65% Anthracen auch dann, wenn man das vollkommen durchgeschmolzene Präparat auf den Heiztisch bei etwa 165° auflegt, obwohl in diesem Temperaturbereich der Phenanthrentyp bereits instabil ist. Mischungen oberhalb 65% zeigen beim Erstarren folgende Erscheinungen: Die aus dem Gleichgewicht kristallisierende Anthracenphase wächst bei langsamer Abkühlung (etwa 1° in 2 Min.) zunächst weiter; sinkt aber die Temperatur auf etwa 165°, so bilden sich (also schon fast 20° oberhalb der peritektischen Temperatur) an den Kristallen der Anthracenphase durch Keiminduktion Höcker und Blättchen der Phenanthrenreihe, und zwar in vollkommen orientierter Stellung (Abb. 3). Diese vorzeitige Bildung des Phenanthrentyps hängt wahrscheinlich auch mit der während der Abkühlung verbundenen Konzentrationsverschiebung zusammen, worauf weiter unten nochmals eingegangen werden soll.

Die Punkte der Liquiduskurve wurden an Kristallfilmen der jeweiligen Mischung durch Feststellung des letzten Gleichgewichtes bestimmt. Hierzu wurde die feingepulverte Mischung zwischen Objekträger und Deckglas möglichst rasch durchgeschmolzen und auf eine kalte Unterlage gebracht. Wegen der Flüchtigkeit der beiden Komponenten wurde die als „Silikonkammer“ bezeichnete Versuchsanordnung benutzt⁵. Bei dieser Arbeitsweise wird auf das mit einem runden Deckglas bedeckte mikroskopische Präparat ein dazu vorgesehener Messingring gedrückt, der mit Silikonmasse bestrichen wurde. Die Abdichtung ist im allgemeinen sehr gut, so daß ein und dasselbe Präparat ohne Gefahr der Verflüchtigung bzw. Konzentrationsänderung mehrere Male erhitzt werden kann.

Die auf diese Weise ermittelten Werte stimmen mit denen der englischen Autoren³ sehr gut überein, wenn man berücksichtigt, daß das von den genannten Autoren verwendete Anthracen bei 218° schmolz, während das jetzt benutzte Anthracen einen Schmp. von 215° besaß.

Wesentlich schwieriger gestaltete sich die Ermittlung der *Soliduskurve*. Die Bestimmung des Schmelzbeginns an einem gepulverten Mischkristallisat unter dem Mikroskop stößt wegen der Flüchtigkeit

der Komponenten auf Schwierigkeiten. Am deutlichsten läßt sich der Beginn des Schmelzens eines Mischkristallsats auf der Heizbank^{6, 7} feststellen, da die Grenze zwischen den noch festen Partikeln und jenen, die durch das Auftreten einer geringen Schmelzmenge „feucht“ erscheinen, deutlich zu erkennen ist. In Anbetracht der Flüchtigkeit der Mischkristalle Phenanthren—Anthracen ist jedoch diese einfache Methode nur bis etwa 40% Anthracengehalt anwendbar. Die dabei gefundenen Werte liegen um einige Grade tiefer als die im Schrifttum angegebenen.

Besonders hervorzuheben ist das Verhalten der Mischungen innerhalb der Mischungslücke. Wegen der überaus trägen peritektischen Reaktion tritt die peritektische Temperatur als Temperatur beginnender Verflüssigung kaum in Erscheinung. Man beobachtet aus diesem Grund mikroskopisch nur einen recht unscharfen Schmelzbeginn im Bereich der der Phenanthrenphase zugehörigen Soliduskurve. Merkbare Schmelzmengen entstehen deutlich erst bei höheren Temperaturen. Ein solches eigenartiges Verschleppen der peritektischen Reaktion zu höher gelegenen Temperaturen konnte auch bei den Fettsäuren beobachtet werden⁸.

Für die Ermittlung des Intervalls der Mischungslücke wurden einzelne Mischungen in der Weise untersucht, daß man sie bei bestimmten Temperaturen *einige Stunden* lang beließ, um die peritektische Reaktion zu Ende zu bringen. Auf diese Weise zeigte sich, daß 60%ige Mischungen, die man aus dem Gleichgewicht der Anthracenphase sehr langsam abkühlen ließ, dann für einige Stunden bei etwa 145° hält, noch vollständig in die Phenanthrenphase übergehen; daß 75%ige Mischungen jedoch, wenn sie mehrere Stunden lang in der Nähe der peritektischen Temperatur getempert werden, bereits nur noch die Anthracenphase bilden. Aus diesem Befund ergibt sich für die Mischungslücke das Konzentrationsintervall von etwa 62 bis 72% Anthracengehalt.

Die Mischkristalle Phenanthren—Anthracen zeigen während des Schmelzprozesses die Erscheinung der *periodischen Umlagerung* in besonders deutlicher Weise. Der Schmelzvorgang läuft in folgender Weise ab: Zunächst entwickelt sich bei Überschreiten des jeweiligen Punktes der Soliduskurve eine gewisse Flüssigkeitsmenge unter Zurückweichen der ursprünglichen Kristalle. Trotz weiteren kontinuierlichen Erwärmens scheint nach einiger Zeit der Vorgang stehenzubleiben. Man beobachtet dabei zunächst an den Begrenzungsrändern Verdickungen mit Doppelbrechungsänderungen; dann beginnen neue höckerige Kristalle in gewissen regelmäßigen Abständen aus den Kristallrändern herauszutreten. Während sich die Köpfe der neuen Kristalle vergrößern und sich zunächst

⁶ L. und W. Kofler, Mikrochem. **34**, 364 (1949).

⁷ W. Kofler, Mikrochem. **39**, 84 (1952).

⁸ A. Kofler, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 444.

nur wenig einrollen, bilden sie gegen die nun ruckartig wieder abschmelzenden ursprünglichen Kristalle Fortsätze aus.

Zur Erklärung dieser Erscheinung soll folgende Überlegung dienen. Die nach dem ersten Schmelzen zurückbleibenden Mischkristalle müssen bei weiterem Temperaturanstieg, ebenso wie die Schmelze, ihre Konzentration kontinuierlich ändern, was durch Diffusion erfolgen soll. Die Diffusion in der festen Phase verlangsamt sich rasch, sobald die äußerste Schicht die entsprechende Konzentration erreicht hat; erhitzt man nun in gleicher Weise weiter, so muß sich für die zentralen Teile der ursprünglichen Kristalle eine Überhitzung und für die Schmelze eine Übersättigung an der im Diagramm rechts stehenden Komponente ergeben. Dieser Zustand kann in Abhängigkeit von der Konzentration und den spezifischen Eigenschaften nur bis zu einem gewissen maximalen Wert bestehen bleiben. Bei guter Kristallisationsfähigkeit wird dieser Zustand dann plötzlich durch Bildung neuer, der Konzentration der umgebenden Schmelze besser angepaßten Mischkristalle aufgehoben, die wiederum so lange wachsen, bis der in der Randzone durch Diffusion erreichte Sättigungszustand einen weiteren Ausgleich zwischen der Konzentration der Schmelze und der der mittleren Teile der Mischkristalle unterbindet. Erst wenn bei weiterem Erwärmen wieder ein gewisser Überhitzungsgrad erreicht ist, setzt neuerdings und ruckartig die nächste Umlagerung ein.

Auf Grund dieser Überlegungen sollte bei geringem Erhitzungstempo möglicherweise die Diffusion in der festen Phase ausreichen und die periodische Umlagerung ausbleiben. Bei der mikroskopischen Untersuchung wurde daher der Temperaturanstieg auf 1° pro 5 Min. herabgesetzt, ohne daß jedoch ein merkbarer Unterschied im Ablauf der periodischen Umlagerung zu erkennen war. Bei praktisch in Anwendung kommenden Temperaturanstiegen ist daher immer mit der periodischen Umlagerung als wichtigster Möglichkeit des Konzentrationsausgleiches zu rechnen.

Mischungen mit nur 3% Anthracengehalt lassen noch keinen deutlichen Unterschied im Schmelzvorgang gegenüber reinem Phenanthren erkennen. Bei 5%igen Mischungen jedoch setzt bald, nachdem bei 101° der Schmelzvorgang begonnen hat, zwischen 103 und 105° die ruckartige Umlagerung ein. Bei raschem Ablauf dieses Vorganges — wie es zum Beispiel dann der Fall ist, wenn man ein erstarrtes Mischkristallisat der genannten Konzentration etwa bei der Schmelztemperatur, also bei 106°, auf den Heiztisch legt — tritt diese Umlagerung ganz plötzlich ein und hat eine verblüffende Ähnlichkeit mit einem Phasenwechsel. Dazu kommt noch der Umstand, daß sich auch durch Ein- und Ausschalten der Heizung ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand einstellen läßt, der natürlicherweise durch den vorhandenen Konzentrationsprung bedingt ist. Man kann auf Grund zweier Umstände jedoch ohne weiteres das beobachtete Verhalten als Umlagerungerscheinung erkennen. Einerseits läßt sich bei verschiedenen Konzentrationen der Vorgang jeweils in genau derselben Weise, nur bei entsprechend verschiedenen Temperaturen beobachten; anderseits tritt die Umlagerung während eines kontinuierlichen Temperaturanstieges an den verschiedenen

Stellen eines bestimmten Präparats nicht gleichzeitig auf, da die örtlichen Bedingungen nicht ganz gleichartig sind.

Besonders schön läßt sich der Vorgang der Umlagerung an Mischungen mit 10 bis 40% Anthracen verfolgen. Die erste Umlagerung tritt wegen der gegenseitigen Überlagerung bei wenig Schmelzmenge meist nur als ein Körnigwerden unter Änderung der Doppelbrechung in Erscheinung. Später zeigen sich deutlich die aus Höckern hervorgehenden hackenförmigen neuen Kristalle. Bei weiterem Steigen der Temperatur prägt sich die Neigung der neuen Kristalle, sich während des Wachsens zu Spiralen „einzudrehen“, immer mehr aus. Dieser Effekt kommt dadurch zustande, daß sich an der Außenseite der gekrümmten oder auch kantig begrenzten Hacken ständig neues Material mit angeglichener Konzentration apponiert, während von der Mitte aus — im Zuge des Konzentrationsausgleiches — zonenweise eine Auflösung einsetzt. Der Vorgang sieht also so aus, als ob der im Zentrum befindliche Kopf unter weiterem Eindrehen die äußeren Windungen der Spiralen vor sich hertreiben würde.

Die Zahl der Umlagerungen ist von der Erhitzungsgeschwindigkeit und von der Konzentration abhängig, wobei die wesentliche Vorbedingung eine möglichst große Differenz der jeweiligen Solidus- und Liquidustemperaturen darstellt. In grober Annäherung konnte festgestellt werden, daß etwa alle 10° ein Schub neuer Umlagerungen einsetzt. Daraus ergeben sich für das System Phenanthren—Anthracen aus der Lage der Solidus- und Liquiduskurve zwei bis vier periodische Umlagerungen. Es ist für keinen Fall möglich, eine genaue Abgrenzung anzugeben, weil kontinuierliche und ruckartige Umlagerungen ineinander übergehen und weil ferner verschiedene andere Faktoren, wie Korngröße, Geschwindigkeit des Temperaturanstieges und wohl auch noch andere, bisher noch nicht genauer definierbare Umstände eine Rolle spielen. Bei ganz raschem Temperaturanstieg, also bei Auflegen eines Präparats auf den Heiztisch in der Nähe der jeweiligen Schmelztemperatur, kann man meist nur zwei, aber dafür sehr deutliche Umlagerungen erkennen.

Geht man in der Weise vor, daß man ein Mischkristallisat etwa 10° unter seinem Schmelzpunkt auf den Heiztisch legt und weiterheizt, so zeigt sich bei Mischungen verschiedener Konzentrationen nach den ersten, unter Spiralebildung abgelaufenen Umlagerungen ein Ausfallen von größeren Rauten (aufgestellt als Stengel), die, würde sich der Vorgang nicht bei verschiedener Temperatur und Konzentration abspielen, den Eindruck eines Phasenwechsels erwecken könnten. Die Erscheinung läßt sich damit erklären, daß durch die überstürzte Erhitzung ein größerer Überschreitungszustand in der flüssigen und festen Phase entstand, durch den eine größere Materialmenge für die Umlagerung zur Verfügung stand. Daß es sich bei diesen gut ausgebildeten Kristallen wieder um Mischkristalle handelt, geht aus den bei weiterem Erwärmung folgenden Umlagerungen derselben hervor.

Abb. 4 zeigt eine rasch erstarrte 25%ige Mischung; das Kristallisat besteht aus unregelmäßig begrenzten Platten der Phenanthrenphase



Abb. 4. Phenanthrenmischkristalle (25% Anthracen) nach raschem Erstarren.

im Kristall zusammen, die bei Mischkristallen besonders leicht zu stehen kommen können. Das hier beschriebene Spiralwachstum lässt sich jedoch sicher nicht direkt mit dem aus der Gasphase vergleichen, es stellt vielmehr das Ergebnis eines Appositions- und Lösungsvorganges dar.

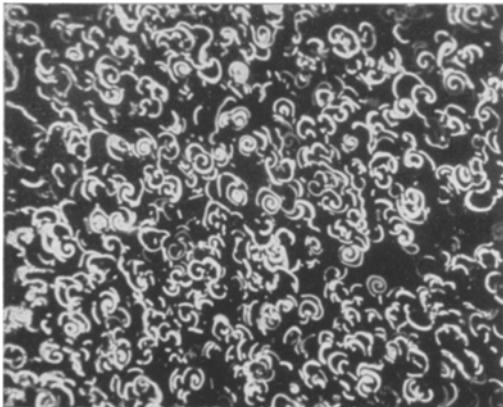


Abb. 5. Umlagerung unter Bildung von Spiralen während des Schmelzens der Mischkristalle.
Abb. 4.

geschwindigkeit bis zum Stillstand, obwohl die Temperatur immer gleich-

⁹ A. R. Verma, Nature **167**, 939 (1951); **168**, 430 (1951). — S. Amelincke, ebenda **167**, 940 (1951). — H. E. Buckley, Z. Elektrochem. **56**, 275 (1952). — A. W. Menzies und C. A. Sloat, Nature **123**, 348 (1929). — W. K. Burton, N. Cabrera und F. C. Frank, ebenda **163**, 398 (1949).

¹⁰ M. Brandstätter, Z. Elektrochem. **56**, 968 (1952); Naturwiss. **40**, 272 (1953).

mit einigen Spaltrissen. Abb. 5 stellt das Ergebnis des Schmelz- und Umlagerungsvorganges bei etwa 130° dar. Man erkennt deutlich neben gekrümmten oder geknickten Kristalleisten viele Spiralen zum Teil auch mit „eckiger“ Begrenzung. Die Bildung dieser Spiralen hängt offenbar, so wie die bei der Kristallisation aus der

Dampfphase beobachtete^{9, 10}, mit Störstellen (sogenannte Versetzungen)

Dem gewissermaßen in Stufen aufgeteilten

Schmelzvorgang der Mischkristalle entspricht beim Erstarren ein ähnlich ablaufender Kristallisierungsvorgang. Die beim Abkühlen am Heiztisch zum Teil aus Kristallresten, zum Teil spontan entstehenden, meist unregelmäßig rautenförmig begrenzten Plättchen verringern nach Erreichen einer gewissen Größe ihre Kristallisations-

artig absinkt. Statt eines Wachsens am äußeren Rand tritt vielmehr, in der Mitte oder auch am Rand, plötzlich ein neuer Herd auf, der sich vergrößert und dabei das ursprüngliche Kristallisat zur Auflösung bringt. Da die neuen Kristalle meist gelappte Formen bilden, entstehen aus den ursprünglich einheitlich flächigen Kristallisaten Aggregate, die durchlöchert und wie Spitzennmuster einer Handarbeit aussehen. Je nach der Zusammensetzung der Mischung kann man mehrere solche Umlagerungs- wellen hintereinander ablaufen sehen, bis sie wegen der teilweisen Überlagerung undeutlich werden.

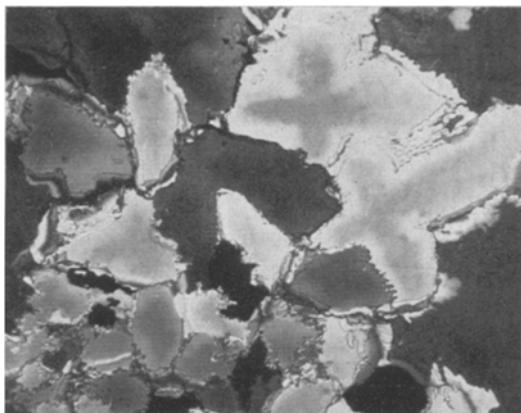


Abb. 6. „Zonenkristalle“ (30% Anthracen); unvollständiger Ausgleich der Konzentration.

Läßt man das Präparat am Heiztisch nach Ausschalten der Heizung abkühlen, so wird bei der Kristallisation kein vollkommener Ausgleich der Konzentration erreicht, die zentralen Stellen der Kristalle bleiben reicher an der höher schmelzenden Komponente; es entstehen „Zonenkristalle“, wie sie bei anderen Stoffen, insbesondere bei Metallen, beobachtet und untersucht worden sind¹¹. In Abb. 6 lässt sich die ungleichartige Zusammensetzung an der verschiedenen Doppelbrechung, die in der Photographie in Helligkeitsunterschieden zum Ausdruck kommt, erkennen. Zwischen den Zentren der Zonenkristalle und den Zwischenräumen derselben besteht ein verhältnismäßig hohes Konzentrationsgefälle. Beim Erwärmen eines derartigen Präparats kann man bald nach Eintritt des Schmelzbeginnes deutlich die allmähliche Entwicklung von spiralartigen Neubildungen erkennen, die bei Zonenkristallaggregaten besonders viele Windungen aufweisen (Abb. 7). Die Spiralen bohren sich gewissermaßen in die benachbarte Kristallmasse ein und bringen

¹¹ G. Masing, Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1950.

sie zur Auflösung, während an anderen Stellen ruckweise wieder neue Keime, die sich allmählich wieder zu Spiralen entwickeln, zur Ausbildung kommen. Der Vorgang ist dem bei den Ionenkristallen NaNO_3 und KNO_3 beobachteten¹ vollkommen analog. Mit dem Zerteilungsgrad der Kristalle und mit steigender Temperatur werden die Vorgänge undeutlicher, was sich damit erklären läßt, daß die Diffusion in der festen Phase einerseits durch den höheren Zerteilungsgrad und anderseits durch höhere Temperaturen erleichtert wird.



Abb. 7. Umlagerungsvorgang unter Bildung von Spiralen während des Schmelzens der „Zonenkristalle“ der Abb. 6.

Soweit man die Mischkristalle der Phenanthrenreihe bei verschiedenen Temperaturen verfolgen kann, läßt sich immer wieder die rhythmische aufeinanderfolgende Umlagerung erkennen. Die Phenanthrenphase lagert sich z. B. noch als 60% Anthracen enthaltendes Kristallisat oberhalb der peritektischen Temperatur bei etwa 160° um, obwohl bereits der Übergang in die Anthracenphase eintreten sollte. Diese Erscheinung ist möglicherweise mit der Lage der Soliduskurve zu erklären. Es kann nämlich bei dieser Mischung und Temperatur der zum Gleichgewicht hin gerichtete Konzentrationsausgleich leichter auf dem Wege der Umlagerung, als durch Übergang in die Anthracenphase erreicht werden, da die Sättigungskonzentration für die zugehörigen Anthracenmischkristalle weiter rechts, also bei noch höherem Anthracengehalt liegt. Erst oberhalb 168° kehrt sich, wie beobachtet wurde, das Verhalten um; denn nun verläuft die Soliduskurve der Anthracenreihe innerhalb der der Phenanthrenreihe, was offenbar dazu beiträgt, daß oberhalb 170° die Phenanthrenmischkristalle rasch in die Anthracenreihe umgewandelt werden.

Bei den Mischkristallen der Anthracenreihe können ebenfalls periodisch ablaufende Veränderungen an den zuerst abgeschiedenen Mischkristallen beobachtet werden, wenn auch in weniger klarer und weniger charakteristischer Weise.

Zur Beurteilung der Möglichkeit einer lückenlosen Mischbarkeit zwischen Phenanthren und Anthracen soll schließlich noch auf die kristallographischen Konstanten hingewiesen werden. Beide Stoffe kristallisieren monoklin prismatisch und in derselben Raumgruppe C_{2h}^5 :

Phenanthren¹²⁻¹⁴: $a:b:c = 1,4093 : 1 : 1,61$, $\beta = 98^\circ 15'$,

Anthracen^{15, 16}: $a:b:c = 1,425 : 1 : 1,857$, $\beta = 125^\circ$.

Der Unterschied der *c*-Achse könnte vielleicht, wenn auch an der Grenze der Toleranzbreite liegend, noch die Frage nach lückenloser Mischkristallbildung offen lassen. Die Differenz in den Winkeln β ist jedoch so groß, daß nach den Erfahrungen bei aromatischen Stoffen eine lückenlose Mischbarkeit kaum zu erwarten ist. Das besondere Verhalten dieses Systems machte es aber unmöglich, die Zweiphasigkeit auf Grund einer rein thermoanalytischen Untersuchung zu erkennen.

Zwischen den beiden Kristallphasen besteht jedoch ein hoher Verwandtschaftsgrad, der in gegenseitiger Keiminduktion und orientierter Verwachsung zum Ausdruck kommt, wie oben beschrieben wurde. Das System Phenanthren—Anthracen wird daher als ein Fall von *Iso-dimorphie* aufzufassen sein.

Bei der Untersuchung anderer Systeme mit Mischphasen konnten zwar teilweise Umlagerungerscheinungen, jedoch ohne Entwicklung von Spiralen, beobachtet werden. Die Schmelzvorgänge bei den Mischphasen der Naphthalin gruppe, der gesättigten Fettsäuren oder bei den Mischphasen von p-Chlor- und p-Brombenzoësäuremethylester sind charakterisiert durch das Zurückbleiben von Netz- oder Leistenwerken, die bei weiterem Erwärmern zerfallen. Die Frage, ob in manchen dieser Fälle schon primär Wabenkristalle vorliegen, muß vorläufig noch offen bleiben.

¹² J. D. Bernal und D. Crowfort, J. Chem. Soc. London **1935**, 93; Strukturber. Z. Krist. **3**, 806 (1937).

¹³ S. Tanaka, G. Okimo und A. Tsuji, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A **14**, 2, 67 (1931); Strukturber. Z. Krist. **1**, 733 (1931).

¹⁴ J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Kristallogr. **70**, 283 (1929).

¹⁵ K. Banerjee, Indian J. Physics **4**, 557 (1930); Nature **125**, 456 (1930).

¹⁶ J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **140**, 79 (1933).