MIKROSKOPIE
ZENTRALBLATT FÜR MIKROSKOPISCHE FORSCHUNG UND METHODIK
Hauptschriftleitung Dr. Fritz Bräutigam und Prof. Dr. Alfred Grabner
Verlag Rudolf Hans Hammer, Wien VI, Linke Wienzeile 36 Tel. A 32-0-84
Band 3 1948 Heft 7/8 Seite 193—256

DIE KRISTALLISATIONSVORGÄNGE IN UNTERKÜHLTEN MISCHSCHMELZEN ORGANISCHER STOFFE

Mit 9 Abbildungen

Von DR. ADELHEID KOFLER, Innsbruck

Der Schmelzpunkt eines Stoffes wird durch Beigabe eines zweiten erniedrigt. Das in Mischungen gesetzmäßig sich ändernde Verhalten der Schmelzpunkte läßt sich am besten in dem sog. Schmelzdiagramm veranschaulichen, dessen Ermittlung Aufgabe der Thermoanalyse ist (1). In Abb. 1 enthält die Abszisse die zunehmende Menge der zweiten Komponente Gewichts- oder Molprozenten, die Ordinate die Temperaturgrade nach oben steigend. Die Komponente A schmilzt bei der Temperatur die zweite Komponente B bei b. Mischt man zu A 10% von B entsprechend dem Punkt M der Abb. 1, so schmilzt dieses Gemisch tiefer als A, und zwar bei m; bei 20% Zusatz von B, das ist N der Abb. 1, liegt der Schmelzpunkt noch tiefer, und zwar bei n. Ganz ähnlich sinkt der Schmelzpunkt von B, wenn man in steigender Menge A zusetzt; so hat z. B. die Mischung mit 80% B und 20% A ihren Schmelzpunkt bei r. Verbindet man die Schmelzpunkte der reinen Stoffe mit denen ihrer Mischungen, so erhält man zwei abfallende Schmelzkurvenäste, die sich irgendwo schneiden. Der Schnittpunkt E ist von besonderer Bedeutung und wird e u t e k t i s c h e r P u n k t genannt; er liegt für jedes Stoffpaar bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Mischungsverhältnis (1). Eine Mischung von eutektischer Konzentration (E der Abb. 1) schmilzt bei der eutektischen Temperatur scharf wie eine einheitliche Substanz, vorausgesetzt, daß die beiden Stoffe gut gemischt und feinst gepulvert wurden. Alle anderen Mischungen schmelzen unscharf, und zwar liegt der Beginn des Schmelzens immer bei der eutektischen Temperatur, was in Abb. 1 durch die eutektische Gerade G_1G_2 zum Ausdruck gebracht ist. Es beginnt also die Mischung M bei Erreichen der Temperatur m′, N bei n′ zu schmelzen. Das Ende des Schmelzens ist für Mischungen links von E durch den Schmelzkurvenast a m n E, für Mischungen rechts von E durch das Kurvenstück E r b gekennzeichnet. Bei

ersteren bleibt nach Schmelzen des eutektischen Anteiles bei der eutektischen Temperatur, das ist in dem Intervall zwischen der eutektischen Geraden $G_1 G_2$ und der Schmelzkurve a E (z. B. m — m′) die Komponente A im festen Zustand in der Schmelze erhalten, bei letzteren die Komponente B.

Das Erstarren geschmolzener Mischungen beim Abkühlen ist dem Vorgang des Schmelzens in umgekehrter Reihenfolge analog. Eine Mischung X der Abb. 1 beginnt bei Sinken der Temperatur bei x zu erstarren, und zwar scheidet sich hier primär die Komponente A ab, bis die eutektische Gerade bei x′ erreicht ist. Inzwischen hat sich die Restschmelze durch die Abscheidung von A allmählich immer mehr an B angereichert, bis bei Absinken bis zur eutektischen Temperatur die Restschmelze die eutektische Zusammensetzung erreicht hat; die Konzentrationsänderung der Restschmelze vom Beginn der primären Abscheidung von A bei x ist durch das Kurvenstück x E gegeben. Bei Abkühlung unter die eutektische Gerade erstarrt sekundär die eutektische Restschmelze, und zwar kristallisieren beide Komponenten dabei gleichzeitig aus (2, 3). Das Erstarren der Mischung X geht also in 2 Kristallisationsakten vor sich: der Primärabscheidung von A folgt sekundär die eutektische Kristallisation. Wegen der gleichzeitigen Abscheidung von A und B bei dieser Konzentration spricht man auch von eutektischer Synkristallisation (4). Das eutektische Gemisch, kurz Eutektikum genannt, besitzt, durch den Mechanismus der Abscheidung bedingt, ein charakteristisches Gefüge (5), das in regelmäßiger Anordnung oft feinster Kristallite beider oder mehrerer Stoffe besteht, wobei die Kristallausbildung körnig, lamellar, dendritisch oder sphärolithisch sein kann (5, 6). Erstarrte Mischungen links von E (Abb. 1) sind daran zu erkennen, daß Primärkristalle von A in der eutektischen Grundmasse eingebettet liegen, Mischungen rechts von E enthalten primäre B-Kristalle in eutektischer Grundmasse. Eine Mischung eutektischer Konzentration (E E′, Abb. 1) darf nur Eutektikum aufweisen. Aus diesem Grunde ist es möglich, aus dem Gefüge von Mischungen Rückschlüsse auf das Schmelzdiagramm zu ziehen.

Mischungen eutektischer Konzentration sind insbesondere bei Metallen von großem Interesse. Einerseits haben eutektische Gemische wegen der niedrigen Lage ihrer Schmelztemperatur gegenüber der der Komponenten große Bedeutung für Lotzwecke. Andererseits spielen die auf der innigen Durchdringung feinster Kristallite zweier Kristallarten beruhenden besonderen Eigenschaften eutektischer Mischungen in mechanischer und technologischer Beziehung eine wichtige Rolle.

Die oben geschilderte Abscheidungsfolge kann aber nur dann gesetzmäßig ablaufen, wenn die Erstarrung normal vor sich geht und keine Unterkühlung der Schmelze vorangegangen ist; denn in unterkühlten Schmelzen kommen auch andere Faktoren zur Wirkung.

Die Verhältnisse bei Unterkühlung sollen in Abb. 2 erläutert werden. Durch die Schmelzkurven und ihre strichlierte Verlängerung wird das ganze Konzentrationsfeld in 4 Bereiche geteilt (7). Der Bereich I oberhalb der

download unter www.biologiezentrum.at

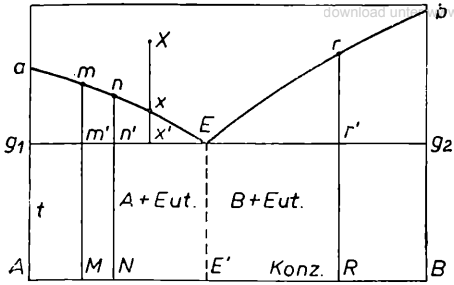

Abb. 1. Normale Abscheidungsfolge.

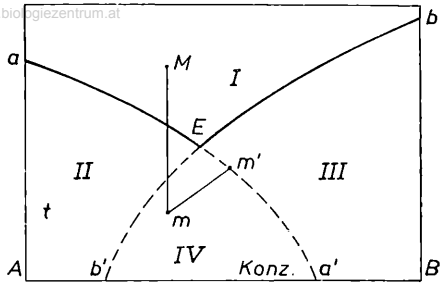

Abb. 2. Bedingungen für anomale Abscheidungsfolge.

Schmelzkurve ist an beiden Komponenten ungesättigt, denn es löst sich sowohl A als B in der Schmelze auf. Unterkühlte Gemische des Bereiches II sind an A übersättigt, solche des Bereiches III an B. Das Übersättigungsfeld für A ist durch die Kurve a E a′ abgegrenzt, das für B durch b E b′. Im Bereich IV überlagern sich die beiden übersättigten Felder, d. h. dieser Bereich ist sowohl an A als auch an B übersättigt. Aus diesem Grund kann im Bereich IV sowohl durch A als auch durch B die Kristallisation eingeleitet werden, d. h. je nach der Keimbildung kann A oder B oder beide nebeneinander in Primärkristallen auftreten. In unterkühlten Mischschmelzen des Bereiches IV ist also die Möglichkeit zu anomaler Abscheidungsfolge gegeben.

Beim Erstarren unterkühlter Schmelzen spielt die freiwerdende Kristallisationswärme (positive Wärmetönung vorausgesetzt) eine wichtige Rolle. Wird z. B. eine Mischung M der Abb. 2 bis m unterkühlt und mit A geimpft, so scheidet sich dieses unter Temperaturanstieg so lange aus, bis die Konzentration der Restschmelze irgendwo (in Abhängigkeit von der entwickelten Wärmemenge), etwa bei m′ die Sättigungskurve E a′ erreicht hat. Tritt dann auch die Kristallisation von B ein, so verschiebt sich die Konzentration der Restschmelze unter teilweiser Auflösung von A wieder nach links, und zwar längs des Kurvenstückes m′ E, d. h. beim Anstieg bis zur eutektischen Temperatur hat die Restschmelze die eutektische Zusammensetzung angenommen und kann als normales Eutektikum erstarren. Wird aber die entwickelte Kristallisationswärme sofort abgeführt, so muß nicht nur die primäre, sondern auch die sekundäre Abscheidung bei einer tieferen Temperatur erfolgen, als der eutektischen Geraden entspricht.

Bei Untersuchung von Mischschmelzen organischer Stoffe hat sich gezeigt, daß im unterkühlten Zustand die Abscheidungsfolge von einem neuen Faktor beeinflußt wird, und zwar von der relativ sich ändernden Kristallisationsgeschwindigkeit (im folgenden KG) der Komponenten. Eine eutektische Mischung kann bei Unterkühlung nur dann gleichzeitig kristallisieren, wenn sich die KG der Komponenten in gleichem Maße geändert hat. Steigt aber z. B. die KG einer Komponente in der unterkühlten Mischung

download unter www.biologiezentrum.at

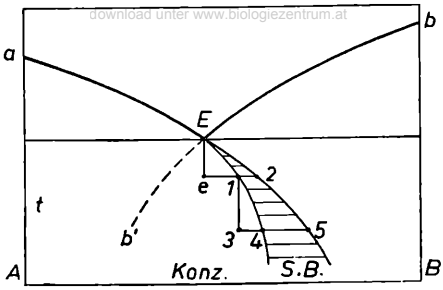

Abb. 3. Typus A der quasi-eutektischen Synkristallisation.

stärker an als die der anderen, so muß es zu einer Abweichung von der normalen Abscheidung kommen.

Die Änderung der KG ist von dem Grad der Unterkühlung, der Diffusionsgeschwindigkeit und von der Oberflächenspannung abhängig (6, 8, 9). Je nach der prozentualen Lage des eutektischen Punktes kommt den genannten Faktoren ein verschiedener Anteil bei der Erhöhung der KG der Komponenten in unterkühlten Schmelzen zu.

Für systematische Untersuchungen der Abscheidungsfolge in unterkühlten Mischschmelzen sind organische Stoffe deshalb besonders geeignet, weil sie relativ niedrige Schmelzpunktlagen mit mehr oder weniger großer Unterkühlbarkeit verbinden. Bei den auf unserem Heiztisch (10) mit Hilfe der mikroskopischen Methoden (10, 11) durchgeführten Untersuchungen sind zur Ableitung der Kristallisationswärme keine besonderen Vorkehrungen notwendig, da bei der geringen, zwischen Objektträger und Deckglas befindlichen Substanzmenge die Kristallisationswärme nicht zur Geltung kommt.

Unsere Untersuchungen an unterkühlten organischen Schmelzen ließen zweierlei Abweichungen von dem normalen Erstarrungsvorgang erkennen. Erstens ist gleichzeitige Kristallisation nicht mehr wie beim normalen Erstarrungsvorgang an eine bestimmte, d. h. an die eutektische Konzentration gebunden, sondern erfolgt in einem mehr oder weniger erweiterten, temperatur- und stoffabhängigen Konzentrationsintervall. Zweitens hat dieses Konzentrationsintervall je nach der Stoffmischung eine gesetzmäßige Lage gegenüber dem entsprechenden eutektischen Mischungsverhältnis (12, 13).

Die beim Erstarren unterkühlter Mischschmelzen festgestellten Gesetzmäßigkeiten lassen sich in 3 Typen — A, B, C — einordnen, die in Abb. 3, 4 und 5 dargestellt sind.

Typus A (Abb. 3) ist dadurch ausgezeichnet, daß die KG einer Komponente bei Unterkühlung stärker ansteigt als die der anderen. Infolgedessen kristallisiert ein eutektisches Gemisch E bei Unterkühlung auf e und Impfung

download unter www.biologiezentrum.at

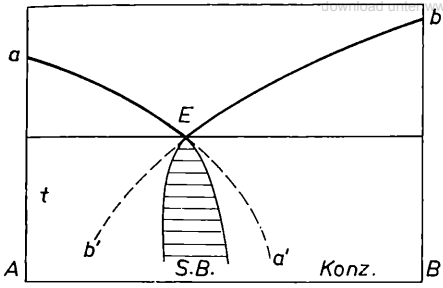

Abb. 4. Typus B der quasi-eutektischen Synkristallisation.

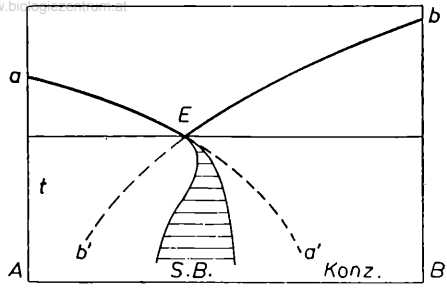

Abb. 5. Typus C der quasi-eutektischen Synkristallisation.

mit beiden Komponenten nicht mehr gleichzeitig, sondern die Komponente mit der größeren KG — in dem gezeichneten Fall der Abb. 3 Komponente A — eilt der anderen Komponente voraus und bildet daher Primärkristalle. Während der Abscheidung von A verschiebt sich die Konzentration der Restschmelze bei gleichbleibender Temperatur nach rechts. Erst wenn die Restschmelze die Konzentration des Punktes 1 erreicht hat, folgt als sekundärer Kristallisationsakt die gleichzeitige Kristallisation von A und B scheinbar eutektisch, das ist quasi-eutektisch. Eine Mischung von der Konzentration 1 erstarrt bei Unterkühlung auf die zugehörige Temperatur bei Impfung mit beiden Komponenten sofort in einem einzigen Akt quasi-eutektisch. Auch Mischungen mit höherem B-Gehalt bis zur Konzentration 2 erstarren bei gleichem Unterkühlungsgrad quasi-eutektisch. Unterkühlt man aber 1 weiter auf die Temperatur 3, so eilt wieder A voraus bis zur Konzentrationsverschiebung der Restschmelze bis 4; erst dann folgt sekundär die Synkristallisation der Restschmelze. Beim Unterkühlungsgrad der Horizontalen 3—4 erstarren alle Mischungen der Konzentration zwischen 4 und 5 sofort synkristallin. Verbindet man die Orte mit synkristalliner Erstarrung, so ergibt sich ein von Kurven begrenztes, zu tieferen Temperaturen sich verbreiterndes Feld, das als quasi-eutektischer Synkristallisationsbereich (im folgenden SB bezeichnet wurde (12, 13 ,14). Meist gehen die begrenzenden Kurven bei tieferen Temperaturen in vertikale Linien über, d. h. der SB behält von dort an einen von der Unterkühlung unabhängigen Wert. Das Verhalten ist analog dem reiner Substanzen bei Unterkühlung (8).

Das Gefüge eines zu Typus A gehörenden Stoffpaares zeigt erhebliche Abweichungen beim Erstarren unterkühlter Schmelzen gegenüber normal kristallisierten Schmelzen. Während bei normaler Abscheidungsfolge nur links von E E′ der Abb. 1 Primärkristalle von A auftreten, reicht bei einem nach Typus A im unterkühlten Zustand kristallisierenden Stoffgemisch das Konzentrationsgebiet mit Primärkristallen von A zu höherem B-Gehalt bis zur linken Begrenzung des SB. Ein Gefüge mit ausschließlich eutektischer Struktur, das bei normaler Erstarrung nur bei der Konzentration von E

möglich ist, kann jetzt je nach dem Unterkühlungsgrad, in dem Intervall des SB auftreten. Erst in Mischungen rechts von SB treten Primärkristalle von B auf. Aus dem beschriebenen Verhalten geht hervor, daß das Gefüge von Kristallisaten aus unterkühlten Schmelzen (bei Vorliegen von Typus A) keinen richtigen Schluß auf die wirkliche Lage des eutektischen Punktes gestattet.

Typus A des SB wurde bisher am häufigsten angetroffen, z. B. Azobenzol α-Naphthol, Naphthalin : α-Naphthol, Azobenzol Benzil, 1,3-Dinitrobenzol Benzil, Acetanilid Benzil, α-Trinitrotoluol Pentaerithrittetranitrat, Diphenylamin α-Naphthol, Ammoniumnitrat Äthylendiamindinitrat, Acenaphthen Sulfonal, Benzil 2,4-Dinitrophenol u. a.

Bei Typus B (Abb. 4) beschränkt sich die Abweichung des SB auf eine Verbreiterung des Konzentrationsintervalls nach beiden Seiten der eutektischen Konzentration, meist in verschiedenem Grade. Bei diesem Typus erstarren daher nicht nur eutektische Mischungen, sondern bis zu einem gewissen Grade auch unter- und übereutektische unterkühlte Schmelzen synkristallin. Typus B wurde bisher selten angetroffen, z. B. bei Acenaphthen Benzil, Antipyrin Sulfonal.

Typus C (Abb. 5) stellt eine Kombination von A und B dar, und zwar verhält sich der Erstarrungsvorgang bei geringerer Unterkühlung wie bei Typus A, bei stärkerer Unterkühlung wie bei Typus B. Dieser Typus wurde nach Typus A am häufigsten beobachtet, z. B. 2,4-Dinitrophenol Acetanilid, Azobenzol Acenaphthen, 2,4-Dinitrophenol Acenaphthen u. a.

Bei Dreistoffgemischen ist die Lage des ternären SB von dem Verhalten der zugehörigen binären SB abhängig. Auch hier lassen sich die drei oben beschriebenen Typen A, B und C erkennen, wobei Typus A ebenfalls bisher am häufigsten angetroffen wurde (13, 14).

Zwischen den drei Typen gibt es natürlicherweise alle Übergänge. Welcher der drei Typen bei der Kristallisation eines bestimmten Stoffgemisches zu erwarten ist, hängt von verschiedenen Umständen ab. Von wesentlicher Bedeutung sind die spezifische KG der Komponenten und die prozentuale Lage des eutektischen Punktes. Große KG einer Komponente oder stark einseitige Lage der eutektischen Konzentration begünstigen im allgemeinen das Auftreten des Typus A, weniger C oder B. Bei entsprechender Wahl der Komponenten lassen sich daher in der Regel gute Voraussagen bezüglich der Lage des SB machen.

Das Gefüge quasi-eutektischer Kristallisate ist von dem echt eutektischen nicht zu unterscheiden, was durch den gleichen Abscheidungsmechanismus begründet ist. Die gegenseitige Anordnung der Komponenten entspricht bei organischen Stoffen meist nur einer Parallellagerung der Richtungen größter KG, so daß die spezifischen Gesetzmäßigkeiten, die von STRAUMANIS und BRAKŠS (5) an Metallgemischen studiert wurden, in der Regel nicht erfüllt werden. Letztere stellen offenbar spezielle Fälle dar insofern, als sie bestimmte gitterstrukturelle Beziehungen der Komponenten zur Voraussetzung haben.

Was den Habitus der Synkristallisate anbelangt, so treten bei größerem Unterkühlungsgrad feinfaserige bzw. sphärolithische Aggregate auf, bei geringerem Unterkühlungsgrad gebündelte Aggregate mit faseriger oder dendritischer Teilstruktur. Abb. 6 stellt ein gebändertes, durch Faserdrillung bedingtes Synkristallisat von 2,4-Dinitrophenol mit 10% Anthracen dar. Die Abb. 7 und 8 entsprechen einem bei 80° erstarrten Synkristallisat von Acenaphthen mit 40% Sulfonal (E = 28% Sulfonal, 84°) bei schwächerer und stärkerer Vergrößerung; Abb. 9 zeigt ein dendritisches Synkristallisat aus gleichen Gewichtsteilen Antipyrin und Sulfonal (E = 42% Sulfonal, 90°) bei 75°.

Das Ausmaß des SB sowie der Grad der Abweichung desselben von der eutektischen Konzentration bei Typus A und C ist sehr verschieden; die in den schematischen Abb. 3, 4 und 5 dargestellten SB entsprechen durchaus häufig beobachteten Verhältnissen. Aus der Betrachtung der Typen A und C ergibt sich, daß erhebliche Ausscheidungsanomalien schon bei sehr geringen Graden der Unterkühlung auftreten können.

Es muß hier ausdrücklich hervorgehoben werden, daß zu den oben beschriebenen, auf dem Unterkühlungsgrad allein beruhenden Anomalien der Ausscheidung, bei der die Gegenwart von Keimen beider Komponenten vorausgesetzt wird, noch weitere hinzutreten, wenn ein geschmolzenes Gemisch der spontanen Kristallisation überlassen wird. Im letzten Fall ist bei der Abscheidung noch die Keimbildungsgeschwindigkeit der Komponenten maßgebend, mit der die unter Umständen eintretende Erscheinung der Hofbildung im Zusammenhang steht, worauf jedoch hier nicht näher eingegangen werden kann (14).

Wieweit bei organischen Stoffgemischen die Eigenschaften von Kristallisaten mit eutektischem bzw. quasi-eutektischem Gefüge von praktischer Bedeutung sind, wie dies bei Metallen in hohem Maße der Fall ist, läßt sich mangels entsprechender systematischer Untersuchungen derzeit nicht beurteilen.

Untersuchungen über die KG in unterkühlten Schmelzen organischer Stoffe wurden bereits von TAMMANN und BOTSCHWAR (15) ausgeführt und dabei die Feststellung gemacht, daß die eutektische Kristallisation nicht mehr nur bei der eutektischen, sondern in einem mit steigender Unterkühlung sich verbreiternden Mischungsintervall erfolgt. Der Bereich, in dem bei höheren Unterkühlungsgraden ein stationärer Zustand erreicht wird, wurde von den beiden Autoren als das „Gebiet der konstanten KG" bezeichnet. In allen von TAMANN und BOTSCHWAR (15) beschriebenen organischen Zweistoffsystemen und in einem Dreistoffsystem wurde das Gebiet der konstanten KG als den eutektischen Punkt umgebend angeführt, wie es dem Typus B oder C unserer Einteilung zukommen würde. Dies trifft aber nicht für alle von TAMMANN und BOTSCHWAR beschriebenen Fälle zu, da unter diesen auch Typus A und C vertreten sind (13, 14).

Es ist anzunehmen, daß die bei organischen Stoffpaaren beobachtete Erscheinung der Abweichung des SB und dessen spezifisches Verhalten auch

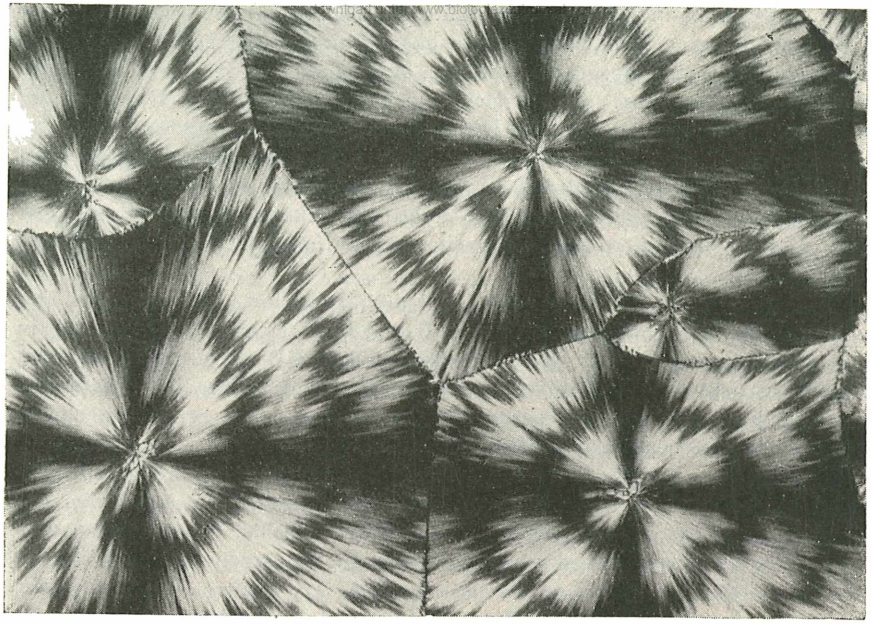

Abb. 6. Synkristallisation mit Faserdrillung, 2,4-Dinitrophenol mit 10 % Anthracen, Vergr. 100 fach.

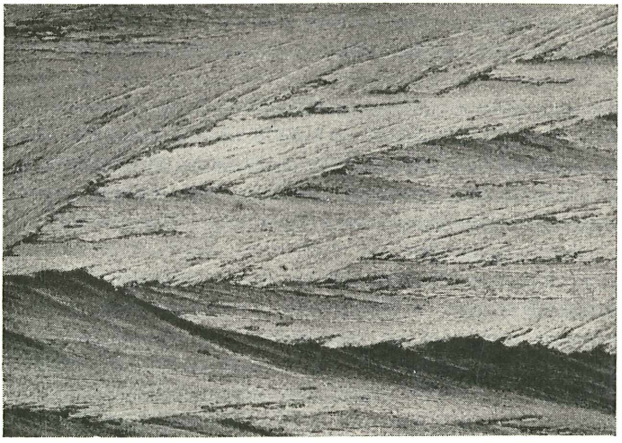

Abb. 7. Gebündeltes Synkristallisat, Acenaphthen mit 40 % Sulfonal. Vergr. 100 fach.

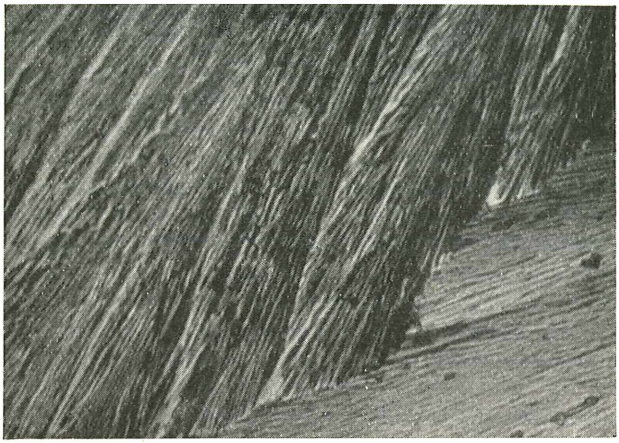

Abb. 8. Wie Abb. 7 bei Vergr. 300 fach. Feinfaserige Struktur der Bündel.

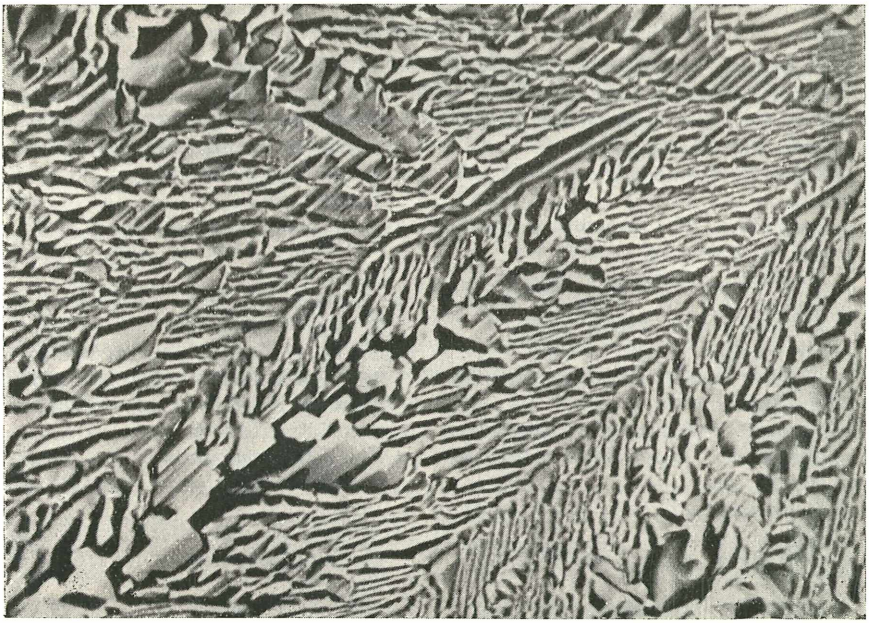

Abb. 9. Dendritisches Synkristallisat, je 50 % Antipyrin und Sultonal. Vergr. 500 fach.

bei anderen Stoffklassen von Bedeutung ist, insbesondere bei Substanzen, die zur Unterkühlung neigen, z. B. bei Silikaten. Von diesem Gesichtspunkt aus wäre auch die bekannt wechselnde Zusammensetzung der als Schriftgranit bezeichneten eutektischen Mischung von Quarz—Feldspat zu beleuchten. So gibt GÄCKEL (16) bei Untersuchungen des Schriftgranits von Ringebaker auf Bornholm und von Lysekit in Schweden „trotz gleich guter Ausbildung der Eutektikumsstruktur" schwankende Mengenverhältnisse von Quarz und Feldspat an, die zwischen 20% und 38,5% Quarzgehalt liegen. Dieses Intervall bewegt sich größenordnungsgemäß in mit organischen Stoffgemischen durchaus vergleichbaren Grenzen.

Auch in wenig unterkühlbaren Stoffklassen, z. B. bei Metallen (17, 18) sind Ausscheidungsanomalien, die in Beziehung zu rascher Abkühlung stehen, schon länger bekannt, und zwar sind solche bei den Stoffpaaren Eisen Kohlenstoff (Graphit), Aluminium Silizium, Aluminium Al_3Fe, Zink Zn_3Sb_2 und Blei Silber beschrieben (6). Rasch abgekühlte eutektische Gemische dieser Stoffpaare scheiden sich nicht synkristallin ab, sondern zeigen eine „Verschiebung des eutektischen Punktes" (19).

Diese 5 metallischen Systeme sind unserem Typus A zuzurechnen, die Abweichungen von der normalen Abscheidungsfolge betragen aber nur von unter 1% bis wenige Prozente.

Literatur

1. *Tammann G.*, Heterogene Gleichgewichte. Braunschweig, 1923.
   Vogel R., Die heterogenen Gleichgewichte. Leipzig, 1937.
2. *Vogel R.*, Z. anorg. Chem. **76** (1912): 425.
3. *Brady F. L.*, The Structure of Eutectics, Engineering, (1922): 474.
   Masing G., Naturwiss. **11** (1923): 232.
4. *Seifert H.*, Die anomalen Mischkristalle I: 348. Berlin, 1937.
5. *Straumanis M.* und *Brakšs N.*, Z. physik. Chem. B. **30** (1935): 115; **38** (1938): 140.
6. *Scheil E.*, Metallforsch. **1** (1946): 1.
7. *Meyerhoffer W.*, Z. Krist. u. Min. **36** (1902): 593.
8. *Tammann G.*, Z. Metallk. **25** (1933): 236.
9. *Papapetrou A.*, Z. Krist. **92** (1936): 89
10. *Kofler L.*, Mikrochem. **15** (1934): 242; Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beih. 46 z. d. Z. VDCh., 1942.
11. — und *Kofler A.*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Universitätsverlag Wagner, Innsbruck, 1948.
12. *Kofler A.*, B. **76** (1943): 391; **77** (1944): 110.
13. — Z. Elektrochem. **51** (1945): 38.
14. — Tschm. Min. u. petr. Mitt. **1** (1948): 24.
15. *Tamman G.* und *Botschwar A.*, Z. angew. Chem. **157** (1926): 27.
16. *Gäckel E.*, Die strukturelle Bedingtheit und Kinematik des schriftgranitischen Kristallwachstums. Dissertation. Greifswald, 1931.
17. *Fuß V.*, Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen. Berlin, 1934.
18. *Mitsche R.* und *Niessner M.*, Angewandte Metallographie: 118. Leipzig, 1939.
19. *Dix E. H.*, Proc. A. G. T. M. **25** (1925): 120.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mikroskopie - Zentralblatt für Mikroskopische Forschung und Methodik

Jahr/Year: 1948

Band/Volume: 3

Autor(en)/Author(s): Kofler Adelheid

Artikel/Article: Die Kristallisationsvorgänge in unterkühlten Mischschmelzen organischer Stoffe. 193-202