

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Das Kristallisationsmikroskop und die damit gemachten Entdeckungen insbesondere die der flüssigen Kristalle

Lehmann, Otto

Braunschweig, 1910

[urn:nbn:de:bsz:31-289026](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-289026)



IX 46



FESTSCHRIFT

ZUR

FEIER DES DREIUNDFÜNFZIGSTEN GEBURTSTAGES
SR. KÖNIGLICHEN HOHEIT DES GROSSHERZOGS

FRIEDRICH II VON BADEN

HERAUSGEGEBEN VON DER

GROSSHERZOGLICHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
FRIDERICIANA

UNTER DEM REKTORATE VON DR. A. VON OECHELHAEUSER

INHALT:

DAS KRISTALLISATIONSMIKROSKOP
UND DIE DAMIT GEMACHTEN ENTDECKUNGEN
INSBESONDERE
DIE DER FLÜSSIGEN KRISTALLE

VON

O. LEHMANN

MIT 48 ABBILDUNGEN IM TEXT UND AUF EINER TAFEL

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1910

K

98 B 83549, 53. 1910





Feststimmung erfüllt am heutigen Tage, dem 53. Geburtstage Eurer Königlichen Hoheit, des allverehrten und geliebten Landesherrn, das ganze badische Volk, welches dankbar zurückblickt auf die Jahre ruhig fortschreitender Entwicklung des Landes unter Eurer Königlichen Hoheit segensreicher Regierung.

Vor allem gebührt solcher Dank von seiten der Wissenschaft, die ihrer Natur nach, um vollkommen ihren hohen Zielen dienen zu können, nach keiner Richtung abhängig, sich die bedeutenden Mittel für ihre Existenz nicht selbst zu beschaffen vermag, vielmehr ganz angewiesen ist auf Förderung von seiten des Staates.

Diesen Dank glauben wir nicht besser erstatten zu können, als durch Überreichung einer Probe, welche erkennen lassen soll, daß bis in die neueste Zeit unsere Hochschule, gleich ihren Schwesteranstalten, bemüht war, nicht nur das Herkömmliche zu lehren, sondern an der Fortentwicklung der Wissenschaft kräftigen Anteil zu nehmen.

Diesen Dank verbinden wir mit dem Gelöbniß treuer Weiterarbeit auf den uns überwiesenen Gebieten des Unterrichts und der Wissenschaft. Möge Eurer Königlichen Hoheit Huld auch ferner unsere Tätigkeit wie in verflorbenen Jahren fördern und uns ermöglichen, im Wettstreit der Hochschulen unsere Stellung zu bewahren.

So naht sich Eurer Königlichen Hoheit der Lehrkörper der Fridericiana am heutigen festlichen Tage mit dem im ganzen Lande widerhallenden, von Herzen kommenden Wunsche:

Gott erhalte und schirme unsern Großherzog
und das ganze Großherzogliche Haus!



INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Einleitung	1
I. Die Erfindung des Kristallisationsmikroskops	2
II. Klarstellung der Verschiedenheit von Kristall und Glas	6
III. Nutzenwendung zur Kristallanalyse	11
IV. Die Entdeckung der Umwandlungstemperatur	18
V. Die Entdeckung plastischer Kristalle	26
VI. Die Entdeckung der anomalen Mischkristalle	29
VII. Die molekulare Verschiedenheit der Aggregatzustände	34
VIII. Ionenwanderung in Jodsilberkristallen	37
IX. Die Entdeckung der flüssigen Kristalle	42
X. Die neueren Formen des Kristallisationsmikroskops	55
XI. Kristallisationsmikroskope für Temperaturmessungen	68
I. Chemisches Mikroskop für thermische Analyse	71
II. Elektrische Heizvorrichtung für Kristallanalyse	76
XII. Die Entdeckung scheinbar lebender Kristalle	78
XIII. Molekularmechanik und Elektronik	80
XIV. Demonstrationen mittels des Kristallisationsmikroskops	81
XV. Flüssige Kristalle und Urheberrecht	94



Bald sind 40 Jahre verflossen, seit ich (damals noch Schüler des Gymnasiums) die ersten bescheidenen Versuche auf dem Gebiete der Mikrophysik machte, die nach und nach zur Konstruktion des Kristallisationsmikroskops führten, eines Instruments, welches geeignet ist, die Forschungstätigkeit im Bereiche der Molekularphysik ungemein zu erleichtern, insofern es ermöglicht, mit minimalem Stoff-, Zeit- und Geldaufwand eine große Menge von Beobachtungen auszuführen, zu deren Bewältigung auf gewöhnlichem, makroskopischem Wege das Leben des einzelnen auch nicht entfernt zureichen würde.

So mag es mir heute gestattet sein, einen Rückblick auf die Entwicklung dieses Instruments zu werfen und auf die mannigfachen Dienste, die es der Wissenschaft geleistet hat, vor allem hinsichtlich der Erforschung der Eigenschaften der Kristalle, durch welche eine große Lücke in unserer Kenntnis der Molekularkräfte aufgedeckt wurde, — der Mangel der Kenntnis des kristallinisch-flüssigen Zustandes, — eine Lücke, die nunmehr durch die Entdeckung und Untersuchung der flüssigen Kristalle mittels des Kristallisationsmikroskops in erfreulicher Weise ausgefüllt ist, derart, daß man hoffen darf, die sich daraus ergebenden Folgerungen dürften nicht nur der Physik, sondern den verschiedensten Zweigen der Wissenschaft, insofern ja Molekularkräfte bei weitaus der Mehrzahl der Erscheinungen mitwirken, außerordentlich förderlich sein. Vorläufig befinden sich allerdings die Nutz- anwendungen noch in den ersten Anfängen.

Lehmann, Kristallisationsmikroskop.

I. Die Erfindung des Kristallisationsmikroskops.

Franz Xaver Lehmann, mein Vater, ehemals Professor der Mathematik und Naturwissenschaften am Gymnasium in Freiburg i. B., ein begeisterter Freund der Natur, dem ich die Anregung zu meinen Studien verdanke, suchte nach mathematischen Gesetzmäßigkeiten in der organischen Welt, ausgehend von dem Gedanken, daß Stoffe und Kräfte dieselben sind wie in der leblosen Natur, somit auch dieselben Gesetze wie hier ihr Wirken bestimmen müssen. Er maß die eigenartigen Schraubenwindungen der Schneckengehäuse und suchte ihre Form durch genaue mathematische Formeln wiederzugeben, er verwandte Jahre darauf, die genaue Form der Blattränder bei verschiedenen Pflanzen zu ermitteln und geometrisch in exakter Weise zu konstruieren; aber alle Mühe war vergebens! Die Erscheinungen bei solchen höheren Organismen sind jedenfalls außerordentlich kompliziert; deshalb wandte er sich später den Mikroorganismen zu. Ein kleines Mikroskop, welches er mir schenkte, ermöglichte mir, wenigstens einige dieser Wunder der unsichtbaren Welt ebenfalls zu beobachten, und ganz von selbst erwachte so in mir das Streben, möglichst tief in die Geheimnisse dieser prachtvollen und überaus merkwürdigen Erscheinungen einzudringen. Die Lektüre von Berichten über E. Haeckels Schriften und verwandter Literatur gab diesem Streben eine ganz bestimmte Richtung. Man unterschied drei Reiche der Natur, das Tierreich, das Pflanzenreich und das Mineralreich. Gibt es Übergänge, wie zwischen Tieren und Pflanzen, auch zwischen Pflanzen und Kristallen? Gibt es eine Brücke zwischen Belebtem und Unbelebtem, oder wenn nicht, welches ist der Unterschied; inwiefern sind Stoffe und Kräfte bei Lebewesen in ihrem Wirken nicht in gleicher Weise durch Naturgesetze bestimmt wie im Reiche der leblosen Natur? Dies schien mir die wichtigste Frage, welche die Wissenschaft zu lösen hat.

Mit besonderem Eifer wandte ich mich deshalb dem Studium der Kristalle zu, zu welchem ich mich überdies durch den anregenden und sorgfältigen Unterricht von P. Groth in Straßburg besonders hingezogen fühlte. Ein besseres Mikroskop von Belthle und Leitz in Wetzlar, welches ich inzwischen erhalten hatte, ermöglichte die Beobachtungen bei Mikroorganismen, für

welche ich um jene Zeit durch die Vorlesungen von De Bary und Graf Solms-Laubach treffliche Belehrung erhalten hatte, in vollkommenerer Weise wie bisher weiter zu führen, und mein erstes Tagebuch aus dem Jahre 1872, welches ich noch besitze, enthält untermischt Beobachtungen im Reiche der organischen und der anorganischen Natur, etwa so wie sie in M. Fr. Ledermüllers „Mikroskopische Gemüts- und Augenergötzung“ (Nürnberg 1763) beschrieben sind.

Für meine Zwecke genügte es aber nicht, fertige Kristalle zu beobachten, wie Mineralogen und Petrographen zu tun pflegen, ich wollte vielmehr die entstehenden Formen während ihrer Entwicklung beobachten und untersuchen, welche Umstände für die sich ergebenden Gestalten bestimmend sind. Demgemäß mußte das Mikroskop mit einer Heizvorrichtung versehen werden. Solcher gab es damals schon verschiedene Arten, indes keine für meinen Zweck brauchbare. Das bekannte Experiment des Nachweises von Kohlensäureeinschlüssen in Mineralien durch Erhitzung über die kritische Temperatur durch Unterhalten eines brennenden Streichholzes, welches ich zuerst in Rosenbuschs petrographischem Laboratorium sah, brachte mich auf den Gedanken, ein kleines drehbares Öllämpchen aus Glas mit Asbestdocht zu verwenden. Ein Gaslämpchen wäre natürlich bequemer gewesen, indes Gas stand mir in meiner privaten Arbeitsstube nicht zur Verfügung. Zur Abschwächung der Wärmewirkung wurde ein drehbarer Schieber aus Glimmer unter der Öffnung des Objektisches benutzt, außerdem ein mittels eines kleinen Blasbalges, wie sie bei Schwarzwälder Kuckucksuhren gebräuchlich sind, erzeugter Luftstrom, welcher durch ein dünnes Glasröhrchen von oben auf das Präparat geleitet werden konnte. So entstand denn die erste Form des Kristallisationsmikroskops wie sie Fig. 1 (a. f. S.) zeigt.

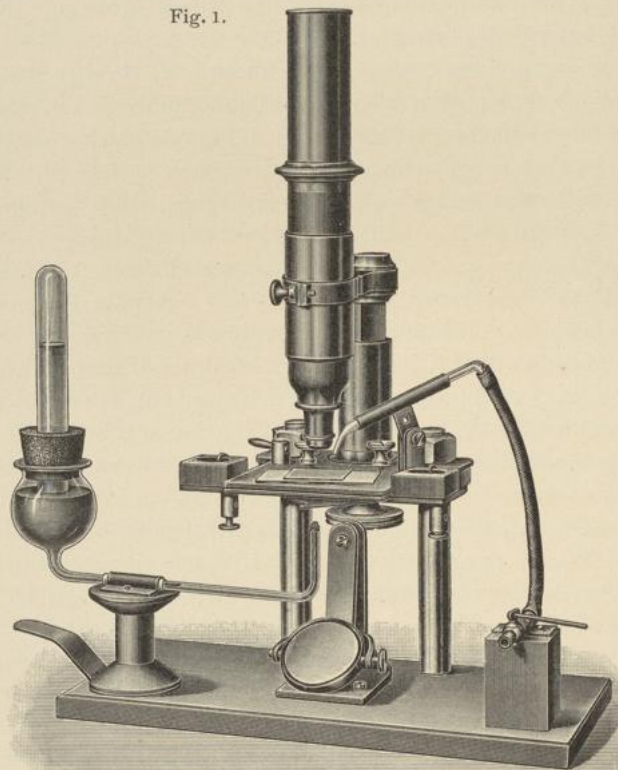
Das Arbeiten mit dem Öllämpchen war nicht angenehm, schon weil es sich nicht gut regulieren ließ; auch störte in manchen Fällen die Helligkeit der Flamme, speziell bei Beobachtungen zwischen gekreuzten Nicols. Nach einiger Zeit ersetzte ich es deshalb durch einen Luftgasbrenner¹⁾, wobei das Gas erzeugt wurde durch Hindurchleiten eines Luftstroms durch einen mit Roßhaar gefüllten Behälter aus Blech, in welchen etwas Petroleumäther eingebracht wurde. Zur Erzeugung des Luft-

¹⁾ Siehe O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **1**, 102 (Fig. 7), 1877. Ferner andere Formen in Molekularphysik **1**, 124, Leipzig 1888, W. Engelmann.

stromes diente eine Handluftpumpe, mittels welcher ein kleiner Glockengasometer aufgeblasen wurde¹⁾. Durch passende Mischung mit Luft in dem Brenner konnte das Flämmchen nichtleuchtend gemacht werden.

Natürlich konnte der gleiche Brenner auch für Gas gebraucht werden, wie es später (1876) geschah, als ich im physikalischen

Fig. 1.



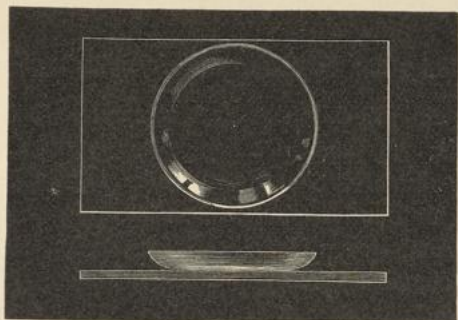
Kabinett des Freiburger Gymnasiums arbeitete. Der Raum enthielt zwar ebenfalls keine Gasleitung, doch war es möglich, den Gasometer (an einer entfernteren Stelle) zu füllen und gefüllt heran zu transportieren, worauf dann das Flämmchen längere Zeit brannte, so lange eben die Füllung vorhielt.

Obschon so das Instrument bereits recht brauchbar geworden war, speziell zur Untersuchung der Kristallisation aus Schmelzen,

¹⁾ Später wurde derselbe zum Aufziehen eingerichtet.

konnte doch die Bildung von Kristallen in Lösungen nur mit großem Zeitverlust studiert werden, da die sehr geringe Menge Flüssigkeit zwischen Objektträger und Deckglas (namentlich beim Heizen) in kurzer Zeit verdunstete. Dieser Übelstand brachte mich auf den Gedanken, an Stelle der gewöhnlichen ebenen Deckgläser flache Uhrgläser zu verwenden mit der konkaven Seite nach oben aufgelegt, wie Fig. 2 zeigt.

Fig. 2.



Bringt man einen Flüssigkeitstropfen unter ein solches Uhrglas, so zieht er sich durch Kapillarwirkung von selbst in die Mitte und behält am Rande relativ große Dicke, so daß die Verdunstung die Erscheinungen in der Mitte, wo man beobachtet, nicht beeinflußt. Indem man geschmolzenes Kolophonium mit Leinöl herumfließen läßt, kann man sogar die Verdunstung völlig hindern und flüssige Dauerpräparate herstellen.

Besondere Schwierigkeiten machte noch die Beobachtung im polarisierten Licht. Eine Drehscheibe mit Abzugslöchern für die Flammengase ließ sich zwar leicht in die Öffnung des Objektisches einsetzen, und das analysierende Nicolsche Prisma konnte einfach auf das Okular aufgesetzt werden; einen Polarisator unterzuschieben, war aber des heizenden Flämmchens wegen nicht ohne weiteres möglich. Ein Ausweg wurde gefunden in der Verwendung eines reflektierenden Glassatzes (mit gewöhnlichem Spiegel) als Polarisator. Ein solcher wirkt zwar nicht gleich vollkommen wie ein Nicolsches Prisma, doch waren die Leistungen befriedigend und der Preis, ein für mich ebenfalls wichtiger Punkt, bei weitem geringer.

Mit diesem einfachen Mikroskop arbeitete ich hauptsächlich in Offenburg und später in Straßburg und Freiburg i. B. in den

Jahren 1872 bis 1876. Die Ergebnisse sind in aller Kürze zusammengestellt in den Abhandlungen: Über physikalische Isomerie. Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 97, 1877 (34 S., 1 Tafel mit 15 Fig.) und Über das Wachstum der Kristalle, a. a. O. 1, 433, 1877 (43 S., 4 Tafeln mit 84 Fig.), welche ursprünglich zu einem Ganzen vereinigt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Straßburg 1876 als Doktor-Dissertation eingereicht wurden¹⁾.

II. Klarstellung der Verschiedenheit von Kristall und Glas.

Kristall, ein griechisches Wort, bedeutete bekanntlich ursprünglich Eis. Im Laufe der Zeit wurde es auch zur Bezeichnung anderer durchsichtiger fester Stoffe verwendet, so schon im Altertum für Bergkristall, welchen man als versteinertes Eis betrachtete. Aus solchen Quarzkristallen wurden Schalen, Trinkgefäße und Schmucksachen aller Art geschliffen, die sich durch ihren Glanz und die Klarheit vor gewöhnlichen Glasgegenständen hervorragend auszeichneten. Mit der Zeit lernte man aber auch Glassorten herstellen (sogenanntes Kristallglas), die mindestens ebenso schön aussahen, aber weit leichter zu erhalten und zu verarbeiten waren, und heute gibt es gar Quarzglas, welches nichts anderes ist als geschmolzener und amorph erstarrter Bergkristall.

Natürlich sind solche Gläser keine Kristalle; worin besteht aber, präzise ausgedrückt, der Unterschied? Wie kann man erkennen, ob ein durchsichtiger Splitter ein Stück Kristall oder ein Stück Glas ist?

Im allgemeinen ist die Unterscheidung mit Leichtigkeit möglich mit Hilfe des Polarisationsmikroskops. Man bringe den Splitter in das dunkle Gesichtsfeld gekreuzter Nicols und drehe das Objektstüchchen, auf welchem derselbe aufliegt. Besteht er aus Glas, so bleibt er in jeder Stellung dunkel, denn ein Glas

¹⁾ Die kleine vorangehende Notiz: Über Dimorphie des Hydrochions und Paranitrophenols, a. a. O. 1, 43 (6 S., ohne Abb.), war auf Wunsch von P. Groth geschrieben, der die Anregung zu dieser Untersuchung gegeben, sowie auch die beiden Substanzen zur Verfügung gestellt hatte. Die Aufgabe konnte natürlich mittels des Kristallisationsmikroskops leicht gelöst werden. Auch verschiedene andere dimorphe Substanzen und Literaturhinweise verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer, doch fand ich nach und nach, daß die Polymorphie keineswegs eine so seltene Erscheinung ist, wie man damals allgemein annahm. Immerhin förderte die Beihilfe Groths besonders durch Beschaffung von Präparaten meine Arbeit sehr.

ist isotrop, in ihm ist keine Richtung vor der anderen bevorzugt. Anders verhält sich ein Kristall; ein solcher wird, wenigstens im allgemeinen, bei jeder vollständigen Drehung viermal hell und dunkel. Ein gefärbtes Glas, einfach im polarisierten Lichte betrachtet, ändert bei Drehung seine Farbe nicht. Ein gefärbter Kristall erscheint im allgemeinen nach jeder halben Drehung in anderer Farbe, er ist dichroitisch. Entsprechendes gilt auch für andere Eigenschaften. Man kann also sagen: Die Eigenschaften eines Kristalls oder eines beliebigen Bruchstückes eines solchen, auch einer Kugel, welche daraus geschliffen ist, sind nach verschiedenen Richtungen verschieden, der Kristall ist anisotrop, während das Glas isotrop ist. Alle Stellen eines Kristalls und alle parallelen Richtungen verhalten sich gleich, er ist homogen, wenigstens nach der bisherigen Annahme, und er könnte dies nicht sein, wenn er nicht starr wäre. Ein bildsamer plastischer Kristall würde, wenn auch ursprünglich homogen, seine Homogenität verlieren, wenn man ihn im rechten Winkel umbiegen oder um seine Achse drillen würde, parallele Richtungen könnten dann nicht mehr gleichwertig sein.

Demgemäß findet man in den Lehrbüchern (z. B. in Groths Physikalischer Kristallographie) die Definition: „Ein Kristall ist ein homogener, anisotroper, fester Körper“. Ein Glas ist immer isotrop.

Andere Lehrbücher legen besonderes Gewicht darauf, daß sich ein Kristall in ebenflächig-polyedrischen Formen bildet, doch kann man einwenden, dieses Merkmal sei in der vorigen Definition enthalten, insofern es eben nichts anderes bedeutet, als Anisotropie bezüglich des Wachstums.

Meine Untersuchungen, die, wie bemerkt, sich vor allem auf das Wachstum erstreckten, während der Mineraloge den fertigen Kristall zu untersuchen pflegt, führten nun ganz naturgemäß zu einer anderen Präzisierung des Unterschiedes von Kristall und Glas, nämlich: „Ein Kristall kann wachsen, ein Glas nicht“.

Um dieselbe Zeit, als ich mit meinen Untersuchungen beschäftigt war, führte der Amerikaner W. Gibbs auf Grund thermodynamischer Betrachtungen den Phasenbegriff ein¹⁾. Unter Anwendung desselben könnte man auch sagen: „Ein Kristall ist eine Phase, ein Glas nicht.“

¹⁾ W. Gibbs, Thermodynamische Studien, deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892, W. Engelmann, S. 115.

Auf die Untersuchungen von W. Gibbs in erster Linie baute sich die sogenannte physikalische Chemie, die Anwendung der Thermodynamik in der Chemie auf. Wie wenig aber diese Forschungsrichtung an den von mir mittels des Kristallisationsmikroskops gefundenen Unterschied von Kristall und Glas dachte, zeigt der Umstand, daß noch im Jahre 1904 mein Ergebnis von Hauptvertretern der physikalischen Chemie bestritten wurde. So sagt z. B. K. Schaum¹⁾: „Ganz unzutreffend aber ist es, wenn von den amorphen Körpern behauptet wird, daß sie in ihrer Lösung auch nicht unter den günstigsten Bedingungen weiter zu wachsen vermöchten. Es gibt keinen zureichenden Grund, welcher der Bildung einer in bezug auf eine amorphe Substanz übersättigten Lösung entgegenstände; in einer solchen muß aber die amorphe Substanz unbedingt weiter wachsen!“ Auch W. Ostwald²⁾ spricht sich in gleicher Weise aus: „Letztere Eigenschaft (d. h. die Eigenschaft, in übersättigter Lösung zu wachsen) kommt jedem Stoff zu, der mit seiner übersättigten Lösung heterogen ist, d. h. derselben gegenüber eine Begrenzungsfläche zeigt.“

Diese Äußerungen lassen erkennen, daß das Kristallisationsmikroskop etwas Neues zutage gefördert hatte, einen Unterschied von Kristall und Glas, dessen man sich bis dahin noch nicht bewußt war.

Im Jahre 1888 wurde mir von dem Leiter des chemischen Laboratoriums in Dresden eine Substanz übergeben³⁾, mit dem Ersuchen, festzustellen, ob dieselbe kristallinisch oder amorph sei. Die Aufgabe erledigte sich mittels des Kristallisationsmikroskops ohne weiteres. Beim Erwärmen mit Wasser konnten alle Übergänge von der dünnflüssigsten Lösung bis zum festen Zustand erhalten werden, so daß ein Splitter auf der mit Wasser behandelten Seite die Grenze völlig verlor und nicht wie ein Kristall allmählich bei stets scharf bleibender Grenzfläche kleiner wurde, und nie konnte in der Lösung ein Splitter zum Fortwachsen gebracht werden. Die Substanz war also amorph.

Wachstum eines Körpers setzt übersättigte Lösung, also Löslichkeit voraus. Schon 1873 hatte ich durch Untersuchung von Niederschlägen, wie sie zu analytischen Zwecken im chemi-

¹⁾ K. Schaum, Habilitationsschrift, Marburg 1904, S. 35.

²⁾ W. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie 2 (2), 202, 1899.

³⁾ O. Lehmann, Kristallanalyse, Leipzig 1891, W. Engelmann, S. 82.

schon Laboratorium erzeugt werden, gefunden, daß solche nur dann kristallinisch ausfallen, wenn die sich ausscheidende Substanz in dem einen Reagens etwas löslich ist und beim Vermischen beider Reagentien diese Löslichkeit sich vermindert. Aus den stärker übersättigten Teilen der Lösung diffundiert beim Wachsen eines Kristalls die kristallisierbare gelöste Substanz gegen den Kristall hin, entsprechend dem Konzentrationsgefälle, getrieben durch den osmotischen Druck. In der Tat hatte schon Graham erkannt: „Kristalloide sind diffusionsfähig, Kolloide nicht.“ Diffusionsfähigkeit im gelösten Zustande ist also ebenfalls ein Charakteristikum von Kristallen.

Damit war auch die Ursache der skelettartigen Ausbildung von Kristallen bei raschem Wachstum gefunden. Den Diffusionsgesetzen gemäß muß den Ecken und Kanten des wachsenden Kristalls das Material in derselben Zeit reichlicher zuströmen als den Flächen, sie müssen demgemäß gegen letztere hervortreten, es bildet sich ein Kristallskelett¹⁾.

Welche Vorstellung man sich bis dahin von der Ursache dieser Mißbildung der Kristalle gemacht hatte, ist zu entnehmen aus einer kurz zuvor erschienenen Monographie des damaligen Karlsruher Mineralogen A. Knop²⁾, welcher zufolge jedem Kristall ein (von seinem zufälligen Habitus unabhängiges) System von Wachstumsachsen zukommen sollte, in deren Richtung die Anlagerung der Stoffteilchen vom Kristall mit stärkerer Kraft erzwungen wird.

Mittels des Kristallisationsmikroskops konnte ich leicht nachweisen, daß dies nicht zutrifft, daß keine festen Wachstumsachsen existieren, vielmehr die Wachstumsrichtungen ganz von dem zufälligen Habitus abhängen und sich mit diesem ändern.

Zu der Vorstellung der Existenz von Wachstumsachsen und einer attraktiven Fernwirkung des wachsenden Kristalls auf das kristallisierbare Material hatten namentlich die einige Jahre zuvor erschienenen Schriften von H. Vogelsang³⁾ Anregung gegeben, die sich selbst wieder an ältere Untersuchungen von

¹⁾ In gleicher Weise wirkt das stärkere Abströmen der Kristallisationswärme von Ecken und Kanten.

²⁾ A. Knop, Molekularconstitution und Wachstum der Kristalle. Leipzig 1867.

³⁾ H. Vogelsang, Pogg. Ann. **121**, 113, 1864; vgl. ferner Anm. 4 a. f. S.

C. G. Ehrenberg¹⁾, H. F. Link²⁾, F. Zirkel³⁾ u. a. anschlossen, zu welchen die alte Frage, ob zwischen (niedrigsten) Lebewesen und Kristallen ein Übergang bestehe (man denke an die Kristallisation des Homunkulus in Goethes Faust II), Anlaß gegeben hatte.

Nach Vogelsangs Ansicht⁴⁾ sollte ein Kristall ähnlich wie ein Lebewesen eine Art Entwicklung aus einem Embryonalzustand durchmachen, er sollte im ersten Moment der Entstehung ein Flüssigkeitströpfchen sein, das erst allmählich erhärtet und dabei anisotrope Struktur annimmt. Er nennt solche embryonalen Kristalle Globuliten und sagt bezüglich derselben: „Die Globuliten sind homogene, kugelige oder ellipsoidische, ursprünglich flüssige Körper (Tropfen) mit einem gewissen Vorrat von regelmäßig verteilter oder angehäufter Molekularbewegung (Kristallisationskraft) ausgestattet, welche sie befähigt, einander anzuziehen, sich regelmäßig zu gruppieren, zu vereinigen oder umzugestalten... Wird eine vollkommen polyedrische Gestaltung noch durch den äußeren Widerstand verhindert, so entstehen die Übergangsformen und regelmäßigen Aggregate, welche unter der Bezeichnung «Kristalliten» zusammengefaßt werden.“

Groth, welchem ich meine Pläne über Aufklärung der Beziehungen zwischen niedrigsten Lebewesen und Kristallen mitgeteilt hatte, machte mich auf die Schriften Vogelsangs aufmerksam und äußerte seine Bedenken hinsichtlich dieser Globuliten- und Kristallitentheorie. Es gelang mir in der Tat bald, die Unrichtigkeit von Vogelsangs Ansichten mittels des Kristallisationsmikroskops nachzuweisen, und dieser Nachweis bildet einen erheblichen Teil meiner obenerwähnten ersten Publikationen. Eigentümlich berührt es, wenn in einem neu erschienenen Werk von Wo. Ostwald⁵⁾ ohne Berücksichtigung dieser Widerlegung die Globulitentheorie noch heute als zu Recht bestehend betrachtet wird.

Die Globuliten haben sich nämlich einfach als Tröpfchen übersättigter Lösungen erwiesen, die allerdings bei allmählicher

¹⁾ C. G. Ehrenberg, Pogg. Ann. 39, 102, 1836.

²⁾ H. F. Link, ebenda 46, 262, 1839.

³⁾ F. Zirkel, ebenda 119, 295, 1863.

⁴⁾ Vgl. auch H. Vogelsang, Sur les cristallites. Arch. néerland. V, 1870; Philosophie d. Geologie 139, 1867; Die Kristalliten, 1875 u. O. Lehmanns Molekularphysik I, 730, 1888.

⁵⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchemie, Dresden 1909, S. 122.

Entziehung des Lösungsmittels stetig fester werden können, aber dabei nicht die Eigenschaften von Kristallen annehmen, sondern isotrop bleiben und die Fähigkeit zu wachsen, welche sie hatten, solange sie flüssig waren, allmählich verlieren.

Kristallskelette oder Kristalliten entstehen keineswegs durch polare Kräfte in Erstarrung befindlicher Globuliten, sondern, wie bemerkt, mindestens teilweise durch die von selbst auftretenden Ungleichmäßigkeiten der Konzentration und der Temperaturverteilung in der Nähe der Kristalloberfläche.

III. **Nutzanwendung zur Kristallanalyse.**

Hieraus zog ich zunächst eine praktische Nutzenwendung. Bekanntlich bestimmt der Mineraloge die natürlich vorkommenden chemischen Verbindungen ohne weiteres durch Betrachtung der Kristallform. Der Chemiker kann sich für seine Analysen nicht desselben einfachen Hilfsmittels bedienen, weil er nicht große, langsam im Laufe von Jahrtausenden in regelmäßiger Form gebildete Kristalle zur Verfügung hat, sondern nur mikroskopisch kleine Individuen, die infolge ihrer raschen Bildung skelettartig mißgebildet sind und überdies, weil festgewachsen, nicht von allen Seiten betrachtet werden können. Waren nun die Mißbildungen durch Konzentrationsverschiedenheiten bedingt, so mußten sie sich vermeiden lassen, indem man die Lösung während der Kristallisation in Strömung versetzte, wodurch auch Erkennung der Form erleichtert wurde, indem das Hin- und Herrollen der Kriställchen deren Anwachsen an den Glasflächen verhinderte. Beides ließ sich mittels des Kristallisationsmikroskops bei Anwendung der uhrglasförmigen Deckgläser leicht erreichen, da man diese durch wechselnden Fingerdruck an gegenüberstehenden Stellen der Ränder ohne weiteres in schaukelnde Bewegung bringen kann. Erwärmt man, nachdem die eingebrachten Kristallkörner durch Zerreiben mittels des Uhrglases, das man wie ein Pistill handhabt, in der Flüssigkeit in kleine Bruchstücke zertrümmert waren, bis nur noch winzige Reste übrig sind, und läßt nun erkalten, während man das Uhrglas in schaukelnder Bewegung hält, so ergänzen sich die kleinen Reste bald zu ringsum vollkommenen Kristallen, welche man durch Aufhalten während des Rollens in beliebige Lage bringen und so von allen Seiten betrachten kann.

So vermochte ich zunächst Beiträge zur chemischen Kristallographie zu liefern, indem ich für eine Reihe neu dargestellter Stoffe, deren Kristallform noch nicht oder nur in geringem Maße bekannt war, dieselbe mikroskopisch ermittelte¹⁾. Um nadelförmige Kriställchen in aufrechter Lage festzuhalten, wurde dabei zuweilen der Lösung ein gummi- oder harzartiges Verdickungsmittel beigemischt.

Bei der unübersehbaren Zahl chemischer Verbindungen und der häufig großen Ähnlichkeit der Kristallformen verschiedenartiger Stoffe war immerhin auch auf solchem Wege die Erkennung eines Stoffes lediglich nach seiner Kristallform, die „Kristallanalyse“²⁾, ein nicht ohne weiteres anwendbares Verfahren der chemischen Analyse; ganz abgesehen davon, daß sie ein erhebliches Maß von Übung im Bestimmen von Kristallformen voraussetzt, über welches der Chemiker im allgemeinen nicht verfügt.

Nichtsdestoweniger erweist sie sich häufig von großem Nutzen, nämlich durch unmittelbaren Vergleich der Eigenschaften zweier Substanzen, welches Verfahren ich als „vergleichende Kristallanalyse“³⁾ bezeichnete.

Wüßte ich doch sicher, ob das gewonnene Produkt in der Tat identisch ist mit der Substanz, welche der Erfinder des Verfahrens darzustellen beabsichtigte! Könnte das scheinbar verschiedene Aussehen nicht einfach dadurch bedingt sein, daß eine polymorphe Modifikation entstanden ist? Sind vielleicht die mangelhaften Resultate der quantitativen Analyse bedingt durch die Anwesenheit einer Verunreinigung, und welche mag dies wohl sein? Ja, hätte ich gewußt, daß das verarbeitete Material das Isomere des nötigen war, wieviel Zeit und Mühe hätte ich sparen können! Solche Fragen und Klagen hören wir öfters im organischen chemischen Laboratorium, und doch wäre es gar oft eine höchst einfache Sache, die scheinbar unüberwindlichen Schwierigkeiten zu beseitigen, wenn man das von mir als vergleichende Kristallanalyse bezeichnete Verfahren der Untersuchung mittels des Kristallisationsmikroskops zur

¹⁾ Eine Zusammenstellung der Ergebnisse enthält mein Buch *Molekularphysik*, 2, 541 ff. Leipzig 1889, W. Engelmann.

²⁾ O. Lehmann, *Über Kristallanalyse*, *Wied. Ann.* **13**, 506, 1881.

³⁾ O. Lehmann, *Kristallanalyse, oder die chemische Analyse durch Beobachtung der Kristallbildung mit Hilfe des Mikroskops*. Leipzig 1891, W. Engelmann.

Anwendung bringen wollte, welches nicht einmal besondere kristallographische Vorkenntnisse erfordert.

Das Charakteristische dieser Methode besteht darin, daß die beiden zu vergleichenden Substanzen in der Weise untersucht werden, daß sie sich nebeneinander oder durcheinander aus derselben Flüssigkeit ausscheiden, mag diese nun ein Schmelzfluß oder gewöhnliche Lösung sein.

Ist der eine der beiden Stoffe nur durch Verunreinigung verschieden vom anderen, so wird sich bei der Verflüssigung die Verunreinigung gleichmäßig zwischen beiden verteilen und beim Wiedererstarren können nicht mehr zwei verschiedenartige feste Körper entstehen. Ebenso werden polymorphe Modifikationen, wenigstens die gewöhnlich in Betracht kommenden (enantiotrope und monotrope), durch Schmelzen zerstört, so daß auch in diesem Falle das neue Produkt einheitlich sein wird.

Soll darüber entschieden werden, ob zwei auf verschiedenem Wege gewonnene Stoffe identisch oder chemisch verschieden sind, was natürlich nur dann in Frage kommen kann, wenn ihre Schmelzpunkte nicht wesentlich verschieden sind, so ent-

Fig. 3.

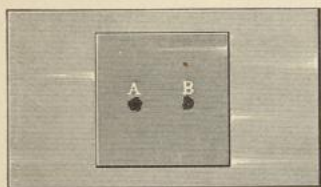
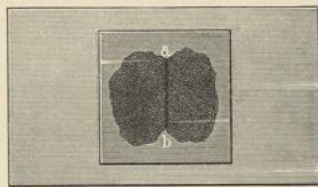


Fig. 4.



scheidet häufig in einfachster Weise die „Schmelzprobe“. Man bringt je ein Körnchen *A, B* (Fig. 3) der einen und anderen Substanz in einiger Entfernung voneinander auf einen Objektträger, bedeckt mit Deckglas und erwärmt nun, bis die entstehenden Schmelzen sich ausbreiten und längs einer Linie *ab* (Fig. 4) in Berührung kommen. Erweisen sich die Schmelzen als nicht mischbar, so kann von Identität selbstverständlich keine Rede sein. Sind sie aber unbeschränkt mischbar und wachsen die beim Erstarren auf der einen Seite entstehenden Kristalle unverändert durch die Grenze in das andere Gebiet hinein, so ist die Identität zweifellos. Wachsen von beiden Seiten Kristalle nur bis zum Grenzgebiet und bleibt dieses selbst noch länger flüssig und erstarrt schließlich plötzlich in

seiner ganzen Ausdehnung zu einem feinkörnigen Aggregat (Eutektikum), so sind die Substanzen verschieden. Enthält etwa *A* eine Verunreinigung, *B* nicht, so schließen sich die Kristalle in *A* nicht dicht aneinander, sondern bleiben durch die Verunreinigung getrennt, falls diese nicht etwa Mischkristalle mit der reinen Substanz bildet, was selten vorkommt.

Sind die Schmelzpunkte beider Stoffe erheblich verschieden, so wird zweckmäßig zunächst nur ein Körnchen *A* aufgebracht und geschmolzen (Fig. 5). Seine Masse muß so gering sein,

Fig. 5.

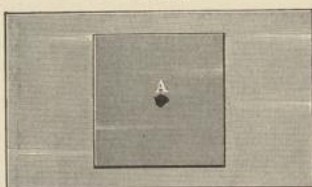
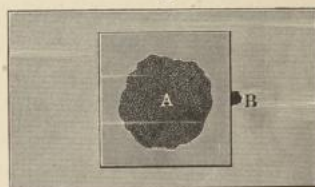


Fig. 6.



daß der Schmelzfluß nur einen Teil des kapillaren Raumes zwischen Objektträger und Deckglas einnimmt. Nun wird das zweite Körnchen *B* an den Rand des Deckglases gebracht (Fig. 6) und abermals erwärmt, bis auch dieses schmilzt und sich in den kapillaren Raum bis zur Berührung mit der Schmelze von *A* hineinzieht. Man kann so leicht eine Substanz zugleich mit vier anderen vergleichen (wenn nur das Deckglas im Verhältnis zur Menge von *A* groß genug ist), indem man alle vier Seiten des Deckglases in beschriebener Weise ausnutzt. Dabei werden nicht alle vier Substanzen gleichzeitig, sondern eine nach der anderen aufgebracht und geschmolzen. Gewöhnlich verwende ich Deckgläser von 25 mm Seitenlänge.

Ein wesentlicher Punkt ist der, daß die beim Erstarren sich bildenden Kristalle in der Mischzone hinreichend groß sind, um sie bei der für die Versuche bequemen Vergrößerung (60- bis 100fach) gut beobachten zu können. Dies wird dadurch erreicht, daß man die Schmelze so langsam wie möglich abkühlen läßt. Man bringt deshalb das vorgewärmte Präparat auf den Objektisch des Mikroskops, setzt die kleine Heizflamme unter und reguliert dieselbe zunächst so, daß eben Erstarrung eintritt, stellt sie dann wieder ein wenig höher, so daß die Substanzen abermals schmelzen und bewirkt die Bildung der Kristalle mit Hilfe des abkühlenden Luftstroms, dessen Stärke man durch

Drehen des Hahns leicht so bemessen kann, daß das Wachstum der Kristalle sich mit der gewünschten Schnelligkeit vollzieht.

Tritt bei einer der Substanzen, wie es häufig geschieht, die Kristallbildung nicht von selbst ein, so genügt es, eine Spur derselben im ursprünglichen kristallisierten Zustande am Rande des Deckglases (eventuell unter Beihilfe einer Präpariernadel, eines Federmessers oder dgl.) damit in Berührung zu bringen, um sofort die Bildung von Kristallen zu veranlassen, welche dann rasch bis zur Mischzone fortwachsen. Ist die Abkühlung schon soweit vorgeschritten, daß die Masse zähflüssig, harzartig geworden ist, so muß man wieder etwas erwärmen, wobei häufig die Kriställchen schon von selbst zum Vorschein kommen.

In manchen Fällen ist es zweckmäßiger, zur Vergleichung der beiden Substanzen die Kristallisation aus Lösungen, die „Lösungsprobe“ zu verwenden, z. B. dann, wenn die Schmelzpunkte sehr hoch liegen, oder die Substanz bei starker Erwärmung sich chemisch verändert.

Man löst in diesem Falle die eine Substanz unter uhrglasförmigem Deckglas in solcher Menge, daß auch bei Siedhitze noch einige Körnchen ungelöst bleiben (Fig. 7). Nun bringt

Fig. 7.

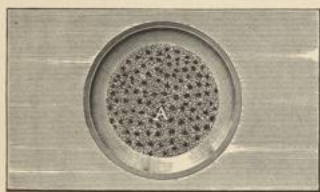
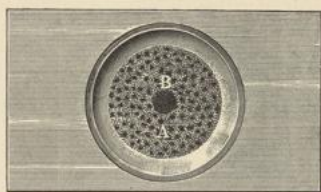


Fig. 8.

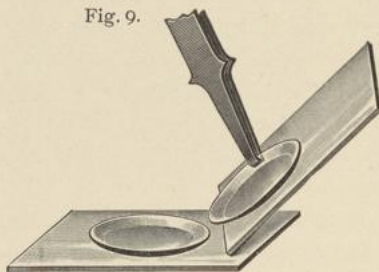


man ein Körnchen der zweiten Substanz *B* entweder an den Rand der Lösung oder besser nach Aufheben des Deckglases mitten hinein (Fig. 8), setzt das Deckglas drückend auf, und zwar so, daß die entstehenden Splitter des Körnchens *B* an eine gut sichtbare Stelle zu liegen kommen, erwärmt nun unter dem Mikroskop, bis nahezu die vorige Temperatur wieder erreicht ist und beobachtet die Kristallisation bei der Abkühlung nach gänzlicher Entfernung des Heizflämmchens. Wachsen die Kristalle zu rasch, so schiebt man das etwas kleiner gestellte Flämmchen zeitweise je nach Bedarf abermals unter.

In manchen Fällen löst sich das eingebrachte Teilchen der Substanz *B* so rasch auf, daß beim Wiederaufsetzen des Deck-

glases durch die erzeugte Strömung sofort innige Mischung der Flüssigkeiten erfolgt und die Beobachtung unmöglich wird. Man verfährt dann besser in folgender Weise. Auf einem zweiten Objektträger wird ganz in derselben Art wie zuvor bei *A* eine Lösung der Substanz *B* mit einigen ungelösten Resten hergestellt. Nun hebt man dieses Präparat auf und bringt es in die in Fig. 9 gezeichnete Lage zum ersten, faßt mittels einer Pinzette das Uhrglas, schiebt es bis zur Berührung an das des ersten Präparates heran, und schiebt alsdann den Objektträger nach oben hin ab. Die Lösung sammelt sich in Form eines

Fig. 9.



Tropfens am unteren Rande des Uhrglases, fließt aber alsbald unter das Uhrglas des ersten Präparates und zieht sich dort infolge von Kapillarkwirkung in Form eines Ringes um das erste Präparat herum. Diese Operation, die bei einiger Übung sehr leicht und sicher gelingt, muß natürlich ausge-

führt werden, solange die zweite Lösung noch hinreichend heiß und nicht durch Ausscheidung von Kristallen breiartig geworden ist. Das kombinierte Präparat wird nun wieder nahe bis zum Siedepunkt erhitzt, doch mit der Vorsicht, daß nicht wirklich Sieden eintritt, da die entstehenden Dampfblasen die Anordnung der beiden Lösungen stören würden. Dann wird es unter das Mikroskop gebracht.

Wird die Beobachtung gestört durch Effloreszenz von Kristallen über den Rand des Uhrglases weg, so genügt es, diesen schwach einzufetten, um die Störung zu beseitigen. Wachsen die Kristalle der einen Substanz ungeändert durch die Mischzone hindurch in die Lösung der zweiten, so kann man als sicher annehmen, daß die Stoffe identisch sind, wie im Falle der Schmelzprobe.

Bezüglich weiterer Einzelheiten und wegen anderer Fälle chemischer Untersuchungen, in welchen das Kristallisationsmikroskop Verwendung finden kann (z. B. die Entstehung chemischer Reaktionen bei Berührung zweier Schmelzen oder Lösungen), sei auf die bereits zitierte Schrift „Kristallanalyse“ verwiesen, welcher am Schlusse eine Zusammenstellung von Beispielen bei-

gefügt ist, in welchen das Verfahren mit Nutzen Anwendung gefunden hat.

Leider haben die Chemiker bis jetzt der Kristallanalyse nur wenig Beachtung geschenkt. W. Ostwald¹⁾ bemerkt in einer Besprechung der Schrift von H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse (1895): „Auffällig erscheint dem Referenten, daß der Name Lehmanns, dem auch dieses Gebiet eine Unzahl einzelner Beobachtungen verdankt, nicht genannt wird.“ K. Schaum²⁾ schreibt: „Ein vorzügliches Hilfsmittel für derartige Studien besitzen wir in dem Lehmannschen Kristallisationsmikroskop, welches den großen Vorzug besitzt, in einfacher Weise eine Erwärmung und Abkühlung des Präparates zu gestatten. Man ist, wie aus dem Gesagten hervorgeht, imstande, mit Hilfe des Lehmannschen Kristallisationsmikroskops innerhalb kurzer Zeit und unter Anwendung ganz geringer Substanzmengen den Charakter der Isomerie zweier Körper zu erforschen, eine Aufgabe, welche sich auf makroskopischem Wege nur unter großem Zeit- und Materialaufwand lösen läßt. Da das Lehmannsche Mikroskop außerdem zu einer sehr großen Anzahl physikalischer und chemischer Untersuchungen mit Vorteil verwendbar ist (man sehe darüber Lehmanns Molekularphysik und Kristallanalyse), so erweist es sich als ein äußerst nützlichem Hilfsmittel für den Chemiker.“ D. Vorländer³⁾ äußert sich: „Von all den vorstehend beschriebenen festen und flüssigen Modifikationen und ihren Übergängen ist bei der üblichen Methode der Schmelzpunktsbestimmung nichts wahrzunehmen. Ich halte es daher bei chemischen Untersuchungen für unerlässlich, daß eine kleine Probe jeder Substanz auf einem Uhrglase geschmolzen und die Schmelze unter einem gewöhnlichen Mikroskop zum Kristallisieren gebracht wird. Man erkennt dabei nicht nur Verunreinigungen, sondern gewinnt auch ein oft unentbehrliches Merkmal für Identifizierung und Unterscheidung der Substanzen. Bei jeder, auch noch so geringfügigen Anomalie beim Schmelzen und Erstarren kann sich dann an die Vorprobe die genauere Untersuchung mit Objektträger, Deckgläschen und mit dem heizbaren Polarisationsmikroskop anschließen, dessen Gebrauch zwar vor mehr als 15 Jahren von O. Lehmann empfohlen wurde,

¹⁾ W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 691, 1895.

²⁾ K. Schaum, Sitzgsber. d. Ges. z. Bef. d. g. Naturw. **5**, 9, Marburg 1898.

³⁾ D. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1429, 1907.

Lehmann, Kristallisationsmikroskop.

dem Chemiker aber fremd blieb. Vielleicht ist die Zeit nicht allzufern, wo das Mikroskop, das der wissenschaftlichen Chemie bisher kaum einen Fortschritt gebracht hat, zur Anerkennung kommt und zahllose neue Isomere zutage fördert.“

IV. Die Entdeckung der Umwandlungstemperatur.

In dem Bestreben, die Kristallanalyse auch dem gewöhnlichen Gange der qualitativen chemischen Analyse anzupassen, welche in der Regel damit beginnt, daß die Stoffe in Nitate und Chloride verwandelt werden, suchte ich mir zunächst die Form der mikroskopischen Kristalle der einfachsten dieser Verbindungen genau einzuprägen. So wurde ich gleich zu Anfang meiner Arbeiten zu eingehender Untersuchung der Kristallisation des Ammoniumnitrats, des Salpeters und des Salmiaks veranlaßt. War nun aber die Arbeit bei den beiden letzteren Stoffen eine verhältnismäßig einfache, so wollte sie dagegen beim Ammoniumnitrat durchaus nicht gelingen. Bald glichen dessen Kristalle den Skeletten des Salmiaks, bald wieder den gewöhnlichen Salpeterkristallen und wenn ich glaubte, eine Form genau bestimmt und abgezeichnet zu haben, und die Zeichnung mit dem Original verglich, so hatte dies inzwischen wieder eine ganz andere Form angenommen. Dazu kam, daß ich noch nicht auf den Gedanken gekommen war, uhrglasförmige Deckgläser zu verwenden, weshalb jedes Präparat immer nur kurze Zeit hindurch beobachtet werden konnte, zumal der Kosten wegen nur kleine Deckgläschen benutzt wurden. Wer heute mit einem wohl-eingerichteten Kristallisationsmikroskop mit Polarisationsvorrichtung (die mir damals ebenfalls noch nicht zur Verfügung stand) die Versuche wiederholt, wird nicht begreifen können, inwiefern denn diese Untersuchungen so sehr große Schwierigkeiten darboten, wie monatelange fleißige Arbeit dazu nötig war, endlich in bezug auf die kristallographischen Verhältnisse des Ammoniumnitrats ins Klare zu kommen.

Daß eine Substanz in zweierlei Kristallformen auftreten, dimorph sein kann — nach Mitscherlichs Theorie — war mir bekannt, doch galt dieser Fall als seltene Ausnahme und die dimorphen Modifikationen schienen verhältnismäßig große Beständigkeit zu haben. Man konnte gelbes Quecksilberjodid oder frisch erstarrten Schwefel lange aufbewahren, ohne daß Um-

wandlung eintrat, zu deren Auslösung eine mechanische Einwirkung, etwa Ritzen mit einem harten Körper, hinzukommen mußte, anscheinend um den der Umwandlung entgegenstehenden beträchtlichen Widerstand der inneren Reibung zu brechen. Daß mit großer Leichtigkeit eine solche polymorphe Umwandlung bei derselben Temperatur vorwärts und rückwärts gehen könne, wie z. B. Zersetzung und Rückbildung einer Substanz bei der Dissoziationstemperatur, wußte man damals noch nicht, und W. Gibbs¹⁾, welcher sich, wie bereits bemerkt, zu gleicher Zeit mit thermodynamischen Betrachtungen über Dissoziationsvorgänge und Aggregatzustandsänderungen befaßte, sagt: „Es ist ... vorausgesetzt, daß die Änderungen im Zustande des Körpers ... solche seien, die umkehrbar durch Ausdehnung oder Zusammenrückung, oder durch Zu- und Abfuhr von Wärme hervorgerufen werden können. Wenn daher der Körper aus Anteilen in verschiedenen Zuständen besteht, so ist erforderlich, daß diese Zustände ineinander ohne endliche Änderung des Druckes oder der Temperatur übergehen können.... Sind aber beide fest, so fehlt die nötige Beweglichkeit der Anteile. Es muß daher beachtet werden, daß die nachfolgende Untersuchung zusammengesetzter Zustände nicht ohne Einschränkung auf den Ausnahmefall anzuwenden ist, daß wir zwei verschiedene feste Zustände desselben Stoffes bei derselben Temperatur und demselben Druck haben. Es kann hinzugefügt werden, daß das thermodynamische Gleichgewicht zwischen zwei solchen festen Zuständen von dem, wenn einer der Zustände der flüssige ist, etwa in der Art sich unterscheidet, wie in der Statik ein durch Reibung bedingtes Gleichgewicht von dem einer reibungslosen Maschine, in welcher die wirkenden Kräfte sich so im Gleichgewicht halten, daß die kleinste Änderung derselben eine Bewegung in entsprechender Richtung hervorbringen wird.“

Tatsächlich glaubten Mitscherlich und Frankenheim, welche eingehende Versuche über polymorphe Umwandlungen ausgeführt hatten, die Umwandlung trete erst ein bei Überschreitung einer gewissen Grenztemperatur, welche natürlich für Vor- und Rückumwandlung eine verschiedene ist, da erst nach Erreichung einer inneren Spannung, welche imstande ist, die innere Reibung zu überwinden, die molekulare Umlagerung erfolgen kann.

¹⁾ W. Gibbs, Thermodynamische Studien, 1876; deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892, S. 43, Anmerk. 1.

Der Zufall wollte, daß ich in dem salpetersauren Ammoniak eine Substanz in die Hände bekommen hatte, bei welcher die Verhältnisse ganz besonders kompliziert sind, insofern ihm fünf feste Modifikationen eigen sind ¹⁾. Neueren Messungen zufolge sind die Umwandlungstemperaturen folgende: 161° (Übergang der Schmelze in die reguläre Modifikation und umgekehrt), 125,6° (Übergang der regulären in die tetragonale Modifikation und umgekehrt), 82,8° (Übergang der tetragonalen in die monokline Modifikation und umgekehrt), 32,4° (Übergang der monoklinen Modifikation in die rhombische und umgekehrt), -16° (Übergang der rhombischen in eine zweite — härtere — tetragonale Modifikation und umgekehrt).

Daß es mir gelang, die Existenz solcher Umwandlungstemperaturen zu entdecken, ist der Einrichtung meines Kristallisationsmikroskops zuzuschreiben, mittels dessen es nicht nur möglich ist, die Temperatur rasch auf die gewünschte Höhe einzustellen und auf dieser konstant zu halten, sondern auch ein Temperaturgefälle im Gesichtsfeld des Mikroskops herzustellen, derart, daß auf der einen Seite der Linie (Isotherme), auf welcher gerade die Umwandlungstemperatur herrscht, die eine Modifikation vorhanden ist und auf der anderen Seite die andere, während auf der Grenze sich beide Modifikationen berühren. Dieser Umstand ist außerordentlich wichtig, denn nur bei Berührung der beiden in Frage kommenden Modifikationen kann man eine Umwandlungstemperatur konstatieren; schon eine sehr geringe Fuge zwischen beiden macht dies unmöglich und man gelangt dann zu „Grenztemperaturen“ (wie sie Mitscherlich und Frankenheim beobachtet hatten), welche für Vor- und Rückumwandlung verschieden sind. Die Entdeckung der Umwandlungstemperatur polymorpher oder richtiger enantiotroper Modifikationen, wie ich solche später zum Unterschied von den monotropen nannte, bei welchen Rückumwandlung auch bei Berührung nicht möglich ist, muß deshalb als eine Frucht des eingehenden Studiums der Umwandlungsvorgänge des Ammoniumnitrats mittels des Kristallisationsmikroskops bezeichnet werden.

Anfänglich wurde meine Entdeckung aufs lebhafteste, namentlich von seiten der Chemiker, bestritten. Man sagte, der Um-

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 97, 1877 und Ann. d. Phys. 21, 181, 1906.

stand, daß bei chemischen Niederschlägen die gelbe oder rote Modifikation des Quecksilberjodids bei derselben Temperatur je nach den angewandten Reagentien entstehe, bewiese doch ganz schlagend, daß es sich hier um Erleichterung der Zusammenlagerung der Moleküle zu diesem oder jenem Raumgitter handle, daß die Temperatur ja wohl auch von Einfluß sei, aber nicht die präzise Wirkung haben könne, wie ich sie beobachtet haben wollte. Selbst van 't Hoff, dem häufig die Entdeckung der Umwandlungstemperatur zugeschrieben wird, obschon seine diesbezügliche Abhandlung erst zehn Jahre nach meinen Arbeiten veröffentlicht wurde, schrieb mir noch am 25. Mai 1882: „In der Zeitschrift für Kristallographie, Bd. I, finde ich den Auszug Ihrer interessanten Doktordissertation, die ich vergeblich versuchte, von der Buchhandlung zu beziehen. Vielleicht würden Sie gütigst ein Exemplar mir zusenden können oder anweisen, wie dasselbe zu erhalten. Besonders interessiert mich die gegenseitige Umwandlung der Schwefelmodifikationen, da ich beim Einhalten Ihres Verfahrens den Übergangspunkt nicht genau anzugeben vermag, da in dessen Nähe bis zu 5° unter- und oberhalb die Umwandlung äußerst langsam vonstatten geht . . .“

Ich hatte, wie beschrieben, die Umwandlungstemperatur bei Ammoniumnitrat entdeckt und zwar bei den in höherer Temperatur sich bildenden weichen Modifikationen, bei welchen keine Sprünge auftreten können, so daß die Berührung der beiden Modifikationen immer eine innige ist. Bei dem relativ starren Schwefel sind natürlich solche Sprünge weit häufiger. Dies mag einer der Gründe der beobachteten Verzögerungen sein. Außerdem waren meine Versuche meist mit feuchtem Ammoniumnitrat ausgeführt, da sich Zersetzung durch Wärme und Wasserbildung kaum vermeiden läßt, so daß etwaige Sprünge sich alsbald mit gesättigter Lösung ausfüllen mußten, in welcher die Kristalle bis zu vollkommener Berührung mit der anderen Modifikation weiter wachsen mußten, da, wie schon Frankenheim erkannt hatte, durch Berührung der labilen Modifikation mit dem Lösungsmittel eine Lösung entsteht, die in bezug auf die stabile Modifikation übersättigt ist. Auf diesem Wege, d. h. durch Beifügung eines Lösungsmittels, gelang es dann bald van 't Hoff¹⁾, die Umwandlungstemperatur auch bei Schwefel

¹⁾ J. H. van 't Hoff, *Études de dynamique chimique*, Amsterdam 1884.

nachzuweisen, und bald darauf konstatierten M. Bellati und R. Romanese¹⁾ unter Anwendung eines Koppschen Dilatometers (wie van 't Hoff) die Richtigkeit meiner Beobachtungen bei Ammoniumnitrat.

Die Fortsetzung der Untersuchungen mittels des Kristallisationsmikroskops ergab, daß Polymorphie keineswegs eine seltene Ausnahme, sondern eine weit verbreitete Erscheinung ist. Bereits in meiner Molekularphysik konnte ich eine erhebliche Zahl solcher Fälle zusammenstellen (I, 153 ff., 1888) und heute bildet die Behandlung der Umwandlungstemperatur eines der wichtigsten Kapitel der physikalischen Chemie²⁾.

Zum genaueren und bequemeren Studium der Kristallisations- und Umwandlungsvorgänge mußte das Kristallisationsmikroskop abgeändert werden. Schon die kristallanalytischen Arbeiten ließen wünschenswert erscheinen, auch andere Eigenschaften der Stoffe mittels des gleichen Instruments bestimmen zu können, das Verhalten beim Durchgang elektrischer Ströme, die Oberflächenspannung, die Dampftension und anderes. So faßte ich den Plan, eine Art Universalinstrument zu konstruieren, natürlich keinen teuren Präzisionsapparat, sondern eine einfache mit den mir zugänglichen Mitteln herzustellende und meinen Zwecken dienliche Apparatur. Es entstand das große Kristallisationsmikroskop, welches in den Fig. 10 bis 14

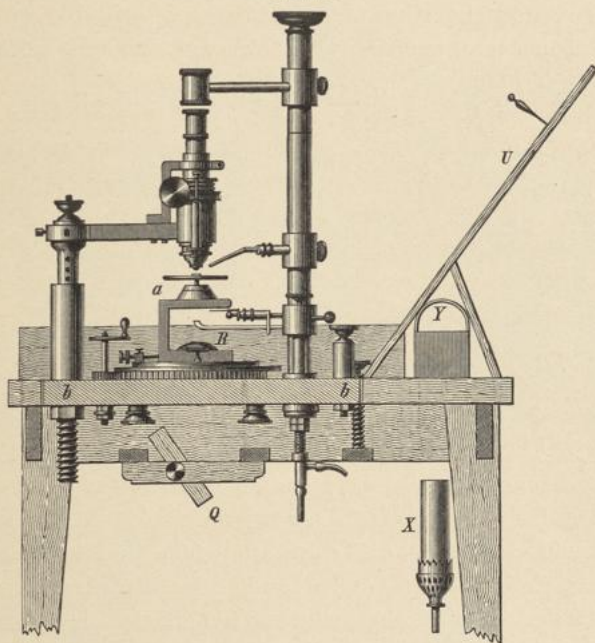
¹⁾ M. Bellati u. R. Romanese, Atti Ist. Ven. 6, 4, 1886.

²⁾ Vgl. auch mein Buch „Flüssige Kristalle“, Leipzig 1904, S. 184 ff. ferner die noch unter der Presse befindliche Schrift „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“, Leipzig 1910, Akadem. Verlagsges. In W. Nernsts Theoret. Chem., 4. Aufl., 1903, wird unter der Aufschrift Polymorphie die Tatsache erwähnt und kurzer Hand bemerkt: „Der Punkt, in welchem die beiden (polymorphen) Modifikationen koexistent sind, heißt Umwandlungstemperatur.“ Auf S. 618 wird angegeben, ich hätte verschiedene Beispiele zu van 't Hoffs Theorie in meiner Molekularphysik zusammengestellt. Diese zehn Jahre später aufgestellte „Theorie“ besagt aber nur (in Form der bekannten Clapeyron-Thomsonschen Schreibweise des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik) in mathematischen Zeichen dasselbe, was ich schon früher in Worten gesagt hatte, daß sich nämlich der Umwandlungspunkt ganz so wie der Schmelzpunkt mit dem Druck ändern müsse. Als ich mich gegen diese Verdrehung historischer Daten verwahrte, ist in der fünften und sechsten Auflage mein Name überhaupt weggelassen worden, obschon sonst auch bei Kleinigkeiten die Autoren zitiert werden. Hierdurch muß der Anfänger den Eindruck gewinnen, die Umwandlungstemperatur sei von den Vertretern der Thermodynamik Nernst und van 't Hoff entdeckt worden. Tatsächlich konnte aber auf thermodynamischem Wege die Umwandlungstemperatur überhaupt nicht entdeckt werden; die Thermodynamik gibt nur zahlenmäßige Beziehungen, wenn die Existenz der Umwandlungstemperatur vorausgesetzt wird, worauf schon Gibbs aufmerksam machte.

abgebildet ist und hauptsächlich in den Jahren 1876 bis 1883 (in Mülhausen i. E.) in Gebrauch war¹⁾.

Da ich nicht dabei stehen bleiben wollte, leicht schmelzbare Körper zu untersuchen, die Beobachtungen vielmehr auch auf Glühtemperaturen ausgedehnt und deshalb entsprechend große Brenner verwendet werden sollten, mußte unterhalb des Objektisches zwischen diesem und dem Polarisator genügend Raum ausgespart werden, ohne daß das Instrument für die Beobachtung unbequem hoch wurde. So kam ich auf die Idee, den Spiegel und Polarisator unter die Tischfläche zu verlegen und somit das Instrument mit dem Tische gewissermaßen zu einem Ganzen zu verbinden (Fig. 10).

Fig. 10.



Da das Aufsetzen des Analysators auf das Okular unnötig Zeit beanspruchte, wurde dasselbe an einem beweglichen Arm an einem in die schwere gußeiserne Grundplatte (37 × 37 cm) des Mikroskops eingeschraubten Ständer angebracht. Der mittlere Teil dieser Grundplatte, welcher den Objektisch trug, war

¹⁾ O. Lehmann, Wied. Ann. 13, 506, 1881.

durch Zahnrad und Trieb drehbar und eine unten angebrachte Skala, welche vermittelt eines Spiegels durch eine Öffnung der Grundplatte von oben abgelesen werden konnte, ermöglichte, die Drehung zu messen¹⁾. Der Tubus war an einem leicht abzuschraubenden Arm eines starken Eisenstabes angebracht, welcher je nach Bedarf in verschiedener Höhe in einer in die Fußplatte eingeschraubten Hülse festgestellt werden konnte (vgl. Molekularphysik I, 127). Bei der älteren Form (Fig. 10) konnte die Temperatur noch durch ein über die Heizflamme zu schiebendes Glimmerblatt reguliert werden, was gleichzeitig den Vorteil hatte, ein Temperaturgefälle im Gesichtsfeld herzustellen, derart, daß auf Seite des Glimmerblattes die Temperatur niedriger war. Später wurde die Regulierung dadurch bewirkt, daß der Brenner vermittelt eines Auszugrohres, wie in Fig. 11 angedeutet, höher und tiefer gestellt werden konnte; auch war

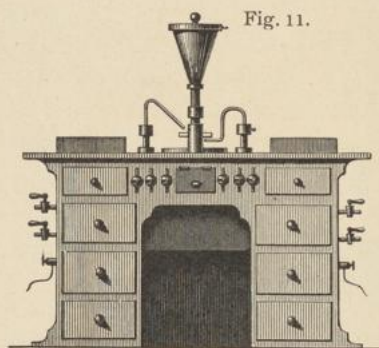


Fig. 11.

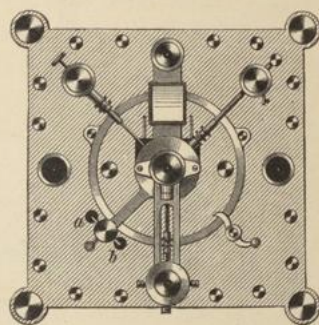


Fig. 12.

dieses Auszugrohr noch mit einem fein einzustellenden Regulierhahn versehen. Bei genauer Zentrierung stellt sich dann im Gesichtsfeld ein derartiges Temperaturgefälle her, daß die Mitte am heißesten ist. Die Grenze zweier Modifikationen, welche den Ort der Umwandlungstemperatur darstellt, ist ein Kreis, nicht eine gerade Linie, wie im vorigen Falle.

Die den Brenner tragende drehbare Säule ist mit einer Arretierung versehen, durch welche der Brenner angehalten wird, wenn er sich im Zentrum befindet. Der Objektisch kann durch Schlittenführung auf der Drehscheibe in der Mitte der Fußplatte

¹⁾ In Fig. 10, welche die erste Form des Mikroskops darstellt, sind Zahnrad, Trieb und Teilung noch auf der oberen Seite angebracht. Fig. 11 stellt die spätere Form des Tisches dar.

nach zwei zueinander senkrechten Richtungen verschoben werden, um Zentrierung herbeizuführen. Solche kann aber auch mittels der Regulierschrauben an dem den Tubus tragenden Arm bewirkt werden. Bei Anwendung besonders hoher Temperaturen wird in den drehbaren Aufsatz des Objektisches ein kleines Objektischchen auf hohen dünnen Säulen eingeschoben, so daß die Wärmeableitung auf ein Minimum reduziert wird. Zum

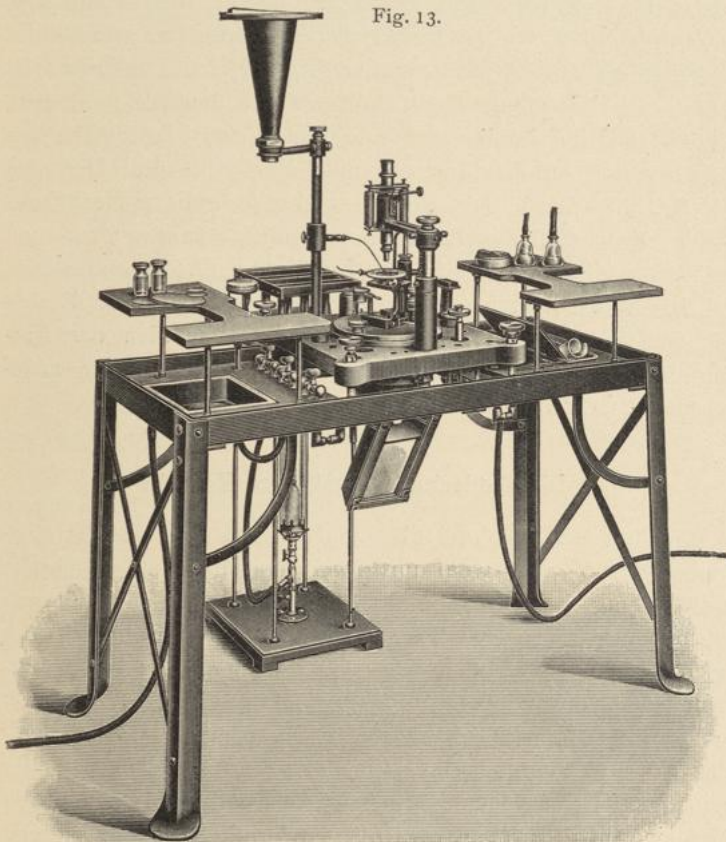


Fig. 13.

Schutze des Objektivs gegen zu starke Erwärmung wird dann eine dicke Kupferplatte zwischen Objekt und Objektiv eingeschoben, oder ein doppelwandiger Schirm, welcher von Wasser durchflossen ist. Die Röhren *a* und *b* in Fig. 12 stellen Zu- und Abfluß des Wassers dar. Die verschiedenen kleinen runden Deckel, welche in die Fußplatte eingelassen sind, verdecken Löcher

mit Schraubengewinde, in welche Stativstäbe zu verschiedenen Zwecken nach Bedarf eingesetzt werden können, auch Zuleitungsdrähte für elektrischen Strom usw. Die Luftzuführung geschieht durch die den Analysator tragende Säule, in welche seitlich, wie aus Fig. 10 zu erkennen, das gegen das Präparat gerichtete, auswechselbare Blasrohr mit Schraubhahn eingesetzt ist. *Y* ist ein Kamin für die Beleuchtungslampe *X*, *Q* der polarisierende Glasaufsatz, *U* ein Zeichenbrett für Benutzung des Zeichenprismas. Der hölzerne Tisch wurde der Feuersicherheit und größeren Stabilität wegen später durch einen eisernen (Fig. 13) ersetzt. Dieser ist ebenso wie der hölzerne mit Auflagen für die Arme versehen, so daß sich die Hände gerade in der Höhe des Objektisches befinden und so die Anstrengung beim Hin- und Herrollen der Kristalle durch Bewegung des uhrglasförmigen Deckglases — ein sehr wesentlicher Punkt, wie oben (S. 11) angegeben — auf das geringste Maß reduziert wird. Unter diesen Auflagen befinden sich Blechschachteln mit den nötigen kleinen Utensilien. Bezüglich weiterer Einzelheiten, insbesondere hinsichtlich der Ausführung der feinen Einstellung des Tubus, sei auf die angegebenen Beschreibungen verwiesen.

V. Die Entdeckung plastischer Kristalle.

Während Mitscherlichs und Frankenheims „Grenztemperaturen“ recht wohl mit ihrer Ansicht, die polymorphe Umwandlung bestehe in einer Umlagerung der Moleküle zu einem anders gearteten Raumgitter, unter Überwindung der inneren Reibung vereinbar war, stand dagegen die von mir aufgefundene „Umwandlungstemperatur“ damit in offenbarem Widerspruch. Bei dieser Temperatur erfolgte nämlich die Umwandlung sowohl im einen wie im anderen Sinne mit größter Leichtigkeit; von einem Widerstand der inneren Reibung, der eben eine obere und untere Grenztemperatur der Umwandlung bedingt hätte, war nichts zu bemerken.

Noch ein zweiter Umstand gab zu denken! Nach Mitscherlichs Theorie des Polymorphismus sollten die Eigenschaften zweier polymorphen Modifikationen deshalb verschieden sein, weil die Raumgitteranordnung der Moleküle eine verschiedene war; die Moleküle selbst konnten sich bei der Umwandlung nicht geändert haben, denn der Stoff war ja derselbe

geblieben. Demnach war zu schließen, jede Änderung des Raumgitters müsse eine entsprechende Änderung der Eigenschaften, der Farbe, der Dichte, der Löslichkeit, des Schmelzpunkts usw. zur Folge haben. An eine Prüfung dieser Folgerung dachte man nicht; wie schon eingangs (S. 7) bemerkt, war man eben auf Grund reicher Erfahrung allgemein der Ansicht, ein Kristall müsse ein homogener anisotroper fester Körper sein. Eine lokale Störung des Raumgitters war unmöglich, denn dann wäre ja die Homogenität gestört gewesen. Trat überhaupt eine Änderung des Raumgitters z. B. durch Ritzen, Drücken usw. ein, so mußte sich auch das ganze Raumgitter ändern, ähnlich wie beim Anstoßen eines Kartenhauses gleich das Ganze umklappt, es mußte der (labile) Kristall in eine (stabile) polymorphe Form sich umwandeln.

Bei Versuchen an klaren Gipskristallen in Groths Laboratorium war mir nun bereits aufgefallen, daß sich solche ohne Beeinträchtigung ihrer Klarheit biegen ließen. Auf meine Anfrage, ob anzunehmen sei, daß sich hierbei das Raumgitter ändere, erklärte mir Groth, dies sei unmöglich; man müsse vielmehr annehmen, der Kristall zerfalle bei der Biegung in unzählige äußerst feine Trümmer, die durch Adhäsion verbunden bleiben; die auftretenden Spalten seien nur ihrer ungemein geringen Dimensionen wegen nicht wahrnehmbar; die Auslöschungsrichtungen zwischen gekreuzten Nicols ließen die Stellung der einzelnen Trümmer deutlich an jeder Stelle konstatieren.

Durch diese Aufklärung ließ ich mich zunächst beruhigen; aber bald begegneten mir beim Ammoniumnitrat neue verbogene Kristalle und zwar bei den in höherer Temperatur stabilen Modifikationen, die so weich sind, daß mir das Auftreten von Sprüngen ganz unannehmbar schien. Selbst unter dem Mikroskop und bei starken Biegungen ließen sich keine Sprünge erkennen. Trat aber wirklich infolge zu rascher Biegung ein Sprung auf, so setzte er sich sofort quer durch den ganzen Kristall fort, so daß dieser in zwei Teile zerfiel¹⁾. Die Auslöschungsrichtungen in einem verbogenen Kristall änderten sich entsprechend stetig von Ort zu Ort; die Trümmer konnten demnach höchstens einzelne Moleküle sein, d. h. es handelte sich nicht um Zertrümmerung des Kristalls, sondern

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 110, 1877.

um wirkliche Störung der Raumgitteranordnung der Moleküle welche nach der Theorie der Polymorphie mit Änderung der Eigenschaften hätte verbunden sein müssen. Eine solche konnte ich aber nicht beobachten. Ein gekrümmter Kristall war mit seiner gesättigten Lösung ebenso im Gleichgewicht, wie ein normaler, und selbst kräftiges Ausschmieden auf dem Ambos¹⁾ änderte hieran nichts. Mindestens die Löslichkeit konnte also nicht im geringsten geändert sein, und gerade diese ist es, welche bei polymorphen Modifikationen stets beträchtliche Verschiedenheiten aufweist, so daß zwei solche Modifikationen (abgesehen von der Umwandlungstemperatur) nicht nebeneinander in derselben Lösung bestehen können. Die labile Modifikation erweist sich stets als leichter löslich und erzeugt eine Lösung, welche übersättigt ist in bezug auf die stabile. Nach und nach wird deshalb die labile Modifikation unter Vermittelung des Lösungsmittels von der stabilen aufgezehrt.

Mitscherlichs Theorie des Polymorphismus konnte also nicht richtig sein, die polymorphe Umwandlung konnte nicht einfach in einer Änderung der Raumgitteranordnung bestehen. Die Änderung der Eigenschaften erscheint vielmehr als Beweis, daß sich die Moleküle selbst ändern, wodurch selbstverständlich auch eine Änderung ihrer Raumgitteranordnung hervorgebracht werden muß. So kam ich zu dem Ergebnis²⁾: „Kein Körper besitzt mehr als eine Kristallform oder, zeigen zwei Körper verschiedene Kristallformen, so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistische oder molekulare Verbindungen“, d. h. es gibt keine Polymorphie im Sinne Mitscherlichs, es gibt nur chemisch isomere und physikalisch isomere Körper.

Diese Konsequenz stimmte sehr gut zu anderen Erfahrungen, die ich mittels des Kristallisationsmikroskops gemacht hatte, nämlich zu der Ähnlichkeit der Umwandlungserscheinungen bei polymorphen Modifikationen mit denjenigen bei Dissoziation sogenannter Molekülverbindungen, wie es z. B. kristallwasserhaltige Salze und Doppelsalze sind. Die von mir entdeckte Umwandlungstemperatur konnte nichts anderes sein als eine Art „Dissoziationstemperatur“. In dieser Hinsicht fand ich sogar die Zustimmung von van 't Hoff, welcher nunmehr die Dissoziationstemperatur atomistischer chemischer Verbindungen, meinem Vor-

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 467, 1889.

²⁾ Derselbe, Molekularphysik 2, 413, 1889.

schlag entsprechend, ebenfalls als Umwandlungstemperatur bezeichnete¹⁾).

Die Übereinstimmung ist um so wertvoller, als gerade die van 't Hoff'schen Untersuchungen über die Molekulargewichte der verschiedenen Modifikationen im allgemeinen zu dem gegenteiligen Ergebnis geführt haben, daß nämlich die Moleküle polymorpher Modifikationen identisch sein sollen. Der Grund dieser Nichtübereinstimmung ist darin zu suchen, daß sich die Molekulargewichtsbestimmungen auf das Avogadro'sche Gesetz stützen, welches aber, wie ich neuerdings ausführlich dargelegt habe²⁾, auf lockere Verbindungen, wie es die Molekularverbindungen sind, nicht angewendet werden kann.

VI. Die Entdeckung der anomalen Mischkristalle.

Oben (S. 10) wurde erwähnt, es sei mir gelungen, mittels des Kristallisationsmikroskops die Vogelsangsche Globulitentheorie zu widerlegen und die Entstehung der Kristallskelette in anderer Weise zu erklären. Zu den „Kristalliten“ Vogelsangs gehörten indes nicht nur Kristallskelette, sondern auch die von F. Zirkel³⁾ in Laven und von Vogelsang selbst⁴⁾ in Hochofenschlacken beobachteten kleinen und dünnen gekrümmten Kristalle, die sogenannten Trichiten. Nach der bestehenden Kristalldefinition, welche Homogenität verlangte, konnten sie keine einfachen Kri-

¹⁾ Er schrieb mir am 1. Juli 1886: „Hierdurch möchte ich Ihren Rat erbiten bezüglich Wahl eines passenden Namens für eine Erscheinung, deren Mitteilung ich im Begriff bin, der chemischen Gesellschaft in Berlin zu machen. Ich habe nämlich jetzt mehrere Fälle eingehend studieren können, wo eine chemische Umwandlung bei einer bestimmten Temperatur die Richtung, worin sie vor sich geht, abändert. Es sind also Fälle, die den von Ihnen beschriebenen Umwandlungen vollkommen analog sind, nur daß es dabei tiefgehende chemische Zersetzungen gibt . . . Im Holländischen könnte man diese Temperatur als »Übergangspunkt« bezeichnen, im Französischen als »Point de transition«. Für passende Wahl eines deutschen Wortes sind Sie der angezeigte Mann und in Ihren Arbeiten haben Sie vielleicht schon eine bestimmte Benennung gewählt. Gern möchte ich wissen, was Ihnen am geeignetsten erscheint. »Kritische Temperatur« ist offenbar unrichtig, da es sich auf physikalischem Gebiet auf ganz andere Erscheinungen bezieht. »Umwandlungstemperatur« wäre vielleicht gut; was ist Ihre Meinung?“ Die hier in erster Linie in Frage stehende Dissoziationserscheinung war die Dissoziation des Kupfercalciumacetats, auf welche H. Kopp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1114, 1884, hingewiesen hatte, in der Meinung, dadurch meine Auffassung widerlegen zu können (vgl. auch O. Lehmann, Molekularphysik 2, 1733, 1889).

²⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 71, 355, 1910.

³⁾ F. Zirkel, Pogg. Ann. 119, 295, 1863.

⁴⁾ H. Vogelsang, ebenda 121, 113, 1864.

stalle sein, sie mußten als Aggregate zahlreicher kleinerer Individuen betrachtet werden, ebenso wie man mechanisch gebogene Kristalle bis dahin als Aggregate sehr kleiner Trümmer betrachtet hatte, und diese kleinen Individuen konnten eben nach Vogel-sangs Ansicht nichts anderes sein, als die Globuliten. Nachdem nun letztere als Phantasiegebilde erwiesen waren, mußte eine andere Erklärung der gekrümmten Trichiten gesucht werden.

Anfänglich war ich der Meinung, es könnten infolge von Kontaktbewegung dünn ausgebildete Kriställchen sein, die, durch Flüssigkeitsströmungen während der Entstehung verbogen, beim Weiterwachsen die verbogene Form behielten, oder es handle sich um Verbiegung infolge des Drucks der Oberflächenspannung, welcher an den am meisten zugeschärften Stellen am größten sein muß¹⁾. Fortgesetzte Beobachtungen mittels des Kristallisationsmikroskops führten aber zu anderem Ergebnis.

Der weitere Ausbau der Kristallanalyse erforderte Feststellung, inwieweit die Kristallisation einer Substanz durch das Vorhandensein anderer beeinflusst wird. Schon bei meinen ersten Versuchen über die mikroskopische Kristallform der Chloride traf ich nun auf die eigentümliche Erscheinung, daß manche Stoffe, z. B. Salmiak und Kupferchloridchlorammonium oder dieses und Kupferchlorid, in sehr inniger Weise regelmäßig orientiert miteinander verwachsen. Am Schlusse der betreffenden Arbeit²⁾ sagte ich: „Im letzteren Falle (d. h. bei Aufnahme einer fremden Substanz) wird häufig die fremde Substanz in Form kleiner Partikelchen oder in feinsten Verteilung zwischen die Moleküle des wachsenden Kristalls aufgenommen.“ Eigentlich wollte ich statt in feinsten Verteilung sagen: „in Moleküle zerteilt“, doch konnte ich letzteres nicht direkt beweisen und die herrschende Theorie erklärte Aufnahme fremder Moleküle in einen Kristall schon lediglich vom logischen Standpunkte für unmöglich, ganz abgesehen davon, daß die Erfahrung des gewöhnlichen Lebens, die Reinigung von Substanzen durch „Umkristallisieren“ das althergebrachte „Gesetz der getrennten Kristallisation“ vollkommen zu bestätigen schien. Wie sollte denn ein regelmäßiges Raumgitter der Moleküle, ein Kristall, zustande kommen können, wenn die einzelnen Bausteine nicht gleichartig waren? Freilich hatte Mitscherlich bereits entdeckt, daß chemisch

¹⁾ O. Lehmann, *Molekularphysik* 1, 354—392, 1888.

²⁾ Derselbe, *Zeitschr. f. Kristallogr.* 1, 489 und 494, 1877.

ähnliche und in gleicher Form kristallisierende Stoffe tatsächlich Mischkristalle bilden können; doch in diesem Falle konnte man annehmen, die Mischung finde innerhalb der Kristallmoleküle statt (die man sich, um die scheinbar stetige Reihe der Mischungsverhältnisse zu begreifen, aus sehr vielen chemischen Molekülen bestehend dachte), so daß doch alle einzelnen Kristallmoleküle unter sich identisch sein mußten.

Die fortgesetzten Untersuchungen mittels des Kristallisationsmikroskops förderten nun aber bald Mischkristalle zutage, die Mitscherlichs Gesetz des Isomorphismus durchaus nicht entsprachen, bei welchen nichtsdestoweniger zweifellos war, daß es sich um molekulare Mischungen handelte, ganz ebenso wie beim Auflösen eines Körpers in einer Flüssigkeit oder beim Vermischen zweier Gase.

Das erste Beispiel dieser Art, welches ich fand, waren Mischkristalle von Salmiak mit Eisenchlorid¹⁾. Ich erhielt dilut gelb gefärbte Würfel von Salmiak in allen möglichen Farbentönungen, vom dunklen Rotgelb bis zur völligen Farblosigkeit (je nach der Menge des zugesetzten Eisenchlorids), und stets färbten sich die Kristalle bedeutend dunkler als die Lösung, so daß nicht etwa Einschlüsse von Mutterlauge in Betracht kommen konnten.

Die betreffende Stelle meiner Arbeit (a. a. O. S. 433, 1883) lautet: „Die Färbung würde also einer Art Mischung (Legierung) der beiden kristallisierbaren Substanzen entsprechen, welche mit dem Vorgang der Mischung zweier Flüssigkeiten sogar in der Hinsicht eine Ähnlichkeit zeigt, als ein bestimmter Sättigungspunkt eintritt, von welchem an die Salmiakkristalle kein weiteres Eisenchlorid mehr aufzunehmen instande sind. Wäre nämlich ein solcher Sättigungspunkt nicht vorhanden, so müßte es möglich sein, durch immer mehr vergrößerten Zusatz von Eisenchlorid den relativen Gehalt an letzterem in den Kristallen so sehr zu steigern, daß schließlich auch die äußere Form nicht mehr mit der des Salmiaks übereinstimmt, sondern sich der des Eisenchlorids näherte. In Wirklichkeit hört aber bei allzu großem Gehalt an Eisenchlorid das Wachstum der Salmiakkristalle auf, und das Doppelsalz kristallisiert für sich besonders und scheint gar keine Fähigkeit zu haben, reine Salmiaksubstanz in sich aufzunehmen“.

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 8, 438, 1883.

Die aus sehr heißer Lösung entstehenden Würfel der (von mir aufgefundenen) labilen Modifikation des Salmiaks färbten sich nicht, wurden aber plötzlich gelb, nachdem Umwandlung in die gewöhnliche Modifikation eingetreten war. Merkwürdigerweise erwies sich Salmiak als unfähig, die isomorphen Chloride von Kalium und Natrium aufzunehmen, im Widerspruch zu dem Gesetz der Isomorphie.

Diesen ersten Beobachtungen folgten bald ähnliche nach, doch fanden sie keine Zustimmung, wurden vielmehr zunächst energisch bestritten¹⁾, bei welcher Gelegenheit übrigens die jetzt allgemein üblich gewordenen Worte Misch- und Schichtkristalle geprägt wurden²⁾.

Eine vortreffliche Bestätigung ergab sich durch weitere Untersuchung der von F. Herrmann aufgefundenen Mischkristalle von Chinondihydroparadicarbonsäureester und Succinylornstein-säureester sowie verwandter Stoffe³⁾, welche abermals Anlaß gab, die Bildung von Mischkristallen mit der unbeschränkten und beschränkten Mischbarkeit von Flüssigkeiten in Parallele zu stellen⁴⁾. Am leichtesten mußte natürlich die Entstehung von Mischkristallen zwischen farblosen und farbigen Stoffen nachzuweisen sein, und so gelang es mir allmählich, etwa 300 Fälle anomaler Mischkristalle zu konstatieren⁵⁾.

In Anbetracht der Wichtigkeit der Mitscherlichschen Lehre vom Isomorphismus für die Systematik der Mineralogie, sowie für die Molekulargewichtsbestimmungen der Chemiker suchte man dieselbe (ungeachtet der sich häufenden entgegenstehenden Beobachtungen) aufrecht zu erhalten, und von Retgers

¹⁾ H. Kopp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1114, 1884, sowie O. Lehmann, ebenda, 1733 und Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, S. 155.

²⁾ Von A. Brügelmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 8, 523, 1883.

³⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 22, 1887.

⁴⁾ Um jene Zeit hatte ich Gelegenheit, Herrn J. H. van 't Hoff die Bildung der anomalen Mischkristalle in Aachen mittels des Projektionsmikroskops vorzuführen. Drei Jahre später erschien seine Arbeit über „feste Lösungen“ (Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 325, 1890), in welcher er ausdrücklich auf meine Versuche Bezug nimmt, aber über meine Annahmen hinausgeht, indem er nicht nur Aufnahme fremder Moleküle in einen Kristall voraussetzt, sondern denselben auch die Fähigkeit zuschreibt, in der festen Masse zu diffundieren und einen osmotischen Druck auszuüben, was dann natürlich ermöglicht, die für flüssige Lösungen gefundenen quantitativen Beziehungen auf Mischkristalle zu übertragen. (Vgl. O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, S. 170.)

⁵⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 543, 1891 und Wied. Ann. 51, 47, 1894.

wurde aus diesem Grunde das Wort „anomale Mischkristalle“ eingeführt, um anzudeuten, diese Mischkristalle seien prinzipiell von den isomorphen Mischkristallen verschieden; doch konnte er nicht mit Sicherheit angeben, worin eigentlich der Unterschied bestehen soll, und heute bezweifelt wohl niemand mehr, daß ein solcher überhaupt nicht vorhanden ist.

Demnach muß also auf Grund meiner Versuchsergebnisse mittels des Kristallisationsmikroskops zugegeben werden, daß die alte Definition des Kristallbegriffs, welcher zur Folge ein Kristall notwendig homogen ist, sich nicht aufrecht erhalten läßt. Die Existenz plastischer Kristalle beweist die Möglichkeit physikalischer Inhomogenität, die Existenz anomaler Mischkristalle die Möglichkeit chemischer Inhomogenität.

Damit fallen nun aber auch die Bedenken, welche Anlaß gegeben hatten, Zirkels und Vogelsangs gekrümmte Trichiten nicht als einheitliche Kristalle, sondern als Aggregate aufzufassen. Die letzte Stütze der Globulitentheorie fiel; zugleich war aber auch die Erklärung gefunden, welche Ursache die Krümmung und Verzweigung dieser eigentümlichen Gebilde veranlaßt, die bis zu völliger Zerspaltung in radial nach allen Seiten gleichmäßig ausstrahlende Nadeln, d. h. zur Bildung eines Sphärokristalls fortschreiten kann. Diese Ursache war die Aufnahme fremder Stoffe, und es gelang mir in zahlreichen Fällen, durch derartige fremde Zusätze die Mißbildungen in gleicher Weise künstlich hervorzurufen¹⁾, insbesondere bei Färbung von Mekonsäure und Phtalsäure mit Anilinfarbstoffen.

Daß Sphärokristalle als Kristallindividuen aufzufassen sind, hatte ich bereits früher durch Beobachtung ihrer Entstehungsweise gefunden, indes wurde meine Auffassung von Cohen bestritten (s. Flüssige Kristalle, S. 126). Die künstliche Erzeugung lehrte dagegen, daß meine früheren Ergebnisse richtig waren.

Krümmung und Verzweigung der Kristalle waren übrigens nicht die einzigen Wirkungen fremder Beimischungen auf wachsende Kristalle, welche ich auffand. Ein anderer, nicht minder wichtiger Einfluß besteht in der Beeinträchtigung der Wachstumsgeschwindigkeit und der maximalen Größe der Individuen. Salmiak wächst in reiner Lösung sehr rasch und bildet große Kristallskelette; schon ein geringer Zusatz von

¹⁾ O. Lehmann, Wied. Ann. 51, 70 (Fig. 1—4), 1894.

Lehmann, Kristallisationsmikroskop.

Eisenchlorid beeinträchtigt aber die Geschwindigkeit, und bereits bei mäßigem Gehalt an diesem Fremdkörper entstehen nur noch kleine (natürlich zahlreiche) sehr langsam wachsende Würfelchen an Stelle weniger großer Kristalle.

Man kann auch gleichzeitig mehrere Fremdstoffe einkristallisieren lassen und so schließlich die Wachstumsgeschwindigkeit auf Null reduzieren. Durch fortgesetzte Erhöhung der Konzentration resultiert dann eine harzige oder glasartige amorphe Masse, die Anordnung der Moleküle zu einem Raumgitter wird unmöglich, die Masse verhält sich isotrop.

Daß die Isotropie amorpher Massen durch regellose Lagerung der Moleküle zu erklären ist, wußte man; daß aber in allen Fällen nur eingelagerte fremde Moleküle die regelmäßige Anordnung stören, daß gleichartige Moleküle stets ein Raumgitter bilden, ist ein Ergebnis meiner mikroskopischen Versuche.

VII. Die molekulare Verschiedenheit der Aggregatzustände.

Wie bereits (S. 20) beschrieben, hatte die Untersuchung des Ammoniumnitrats mittels des Kristallisationsmikroskops ergeben, diese Substanz weise fünf feste Modifikationen auf. Kühlt man sie zunächst (etwa mit flüssiger Luft) stark ab, so ist sie tetragonal. Läßt man die Temperatur auf -16° steigen, so wird sie plötzlich rhombisch. Diese gewöhnliche Modifikation geht bei $32,4^{\circ}$ über in die monokline. Wird die Temperatur weiter gesteigert auf $82,8^{\circ}$, so wandelt sich diese wieder in eine tetragonale Modifikation um und bei $125,6^{\circ}$ erfolgt abermalige Umwandlung in eine neue Modifikation, die reguläre. Bei 161° schmilzt diese.

Die festen Modifikationen sind um so weicher, je höher die Temperaturgrenzen ihres Existenzgebietes liegen. Sollte nicht die beim Überschreiten von 161° entstehende Flüssigkeit ebenfalls nur eine polymorphe Modifikation sein, welche eben wegen ihrer Weichheit nur Tropfen, nicht polyedrische Kristalle bilden kann, welche aber molekular von der regulären Modifikation, aus welcher sie entsteht, ebenso verschieden ist, wie diese von der tetragonalen, aus welcher sie hervorgegangen ist?

Sollte umgekehrt die Erstarrung der flüssigen Modifikation zur regulären festen nichts anderes als ein Auskristallisieren der letzteren aus der Lösung in der flüssigen sein? Das flüssige, salpetersaure Ammoniak mischt sich unbeschränkt mit Wasser,

man kann also schon durch Beifügen einer Spur von Wasser das Recht ableiten, den Vorgang der Erstarrung als Kristallisation aus einer (wässerigen) Lösung (allerdings von sehr hoher Konzentration) zu bezeichnen.

Erhitzt man die flüssige Masse weiter, so kommt sie schließlich zum Sieden, sie verwandelt sich in Gas. Ist nicht auch dieser Dampf eine neue Modifikation; die sich molekular von der flüssigen unterscheidet?

Die bisherige Molekulartheorie der sogenannten drei Aggregatzustände eines Stoffes antwortete hierauf, sich stützend auf die Erfahrungen der Chemiker und auf das Avogadro'sche Gesetz, mit einem entschiedenen Nein. In allen Lehrbüchern findet man Darstellungen ähnlich der folgenden¹⁾: „Alle jene Veränderungen eines Körpers, wobei sein Stoff derselbe bleibt, bezeichnet man als physikalische, wird dagegen die Substanz eine andere, so findet eine chemische Veränderung statt... In allen drei Formen (Eis, Wasser, Dampf) ist es dieselbe Substanz, die nur verschiedene Zustände, sogenannte Aggregatzustände angenommen hat. Wir können das feste Wasser durch Wärmezufuhr wieder in das gewöhnliche flüssige verwandeln und ebenso den Wasserdampf durch Abkühlen.“ Indem derartige Glaubenssätze immer und immer wieder (schon im elementaren Unterricht) vorgetragen werden, erzeugen sie schließlich eine suggestive Wirkung, und auch der selbständig denkende Physiker vermag sich schwer ihrem Banne zu entziehen.

Die fortgesetzten Beobachtungen mittels des Kristallisationsmikroskops waren für mich ein wirksames Gegenmittel. In manchen Fällen ließ sich gewissermaßen direkt sehen, daß die feste Substanz vor der Ausscheidung in der flüssigen gelöst ist. Die Schmelze des farblosen Dichlorhydrochinondikarbonesters ist deutlich blaßgrün²⁾, entsprechend der grünen Farbe der sich zunächst ausscheidenden labilen Modifikation. Gleiches gilt für Metanitroparacetoluid³⁾, wenn man statt grün gelb setzt. Seit langem ist bekannt, daß sich Wasser beim Abkühlen in der Nähe des Gefrierpunkts ausdehnt. Dies entspricht der geringeren

¹⁾ Aus A. Lipp, Lehrb. der Chemie und Mineralogie, Stuttgart 1908, S. 1.

²⁾ O. Lehmann, Molekularphysik 1, 688, 1888.

³⁾ Derselbe, Zeitschr. f. Kristallogr. 18, 465, 1890.

Dichte des darin gelöst anzunehmenden Eises. In gleicher Weise erklärt sich die Zunahme der spezifischen Wärme gegen den Gefrierpunkt hin, sowie die der Kompressibilität, der Oberflächenspannung usw. Umgekehrt wäre die starke Zunahme der Plastizität des Eises zu deuten als Folge des zunehmenden Gehaltes an Wassermolekülen. In der Nähe des Schmelzpunkts wären somit die Eiskristalle Mischkristalle der festen und der flüssigen Modifikation des Wasserstoffoxyds. Ganz ähnlich wird jede polymorphe Umwandlung als Kristallisationsprozeß aufzufassen sein, derart, daß die auskristallisierende Modifikation in der anderen in Mischung (um nicht zu sagen, in fester Lösung) enthalten ist. Natürlich braucht in allen diesen Fällen die Konzentration nur eine sehr geringe zu sein, da sich für jedes ausscheidende Molekül alsbald ein neues bildet, weil der Gleichgewichtszustand zwischen den verschiedenen Molekülarten, wie bei anderen Dissoziationsvorgängen, nur von der Temperatur abhängt.

Überkühlte Schmelzen entsprechen ganz den übersättigten Lösungen, nur wird mit sinkender Temperatur deren Gehalt an Molekülen der festen Modifikationen immer größer, der an der flüssigen Modifikation geringer. Jedenfalls sind aber in einer solchen überkühlten Schmelze verschiedene Molekülarten gemischt. Dieselben zeigen Neigung Mischkristalle zu bilden, so daß nach dem Gesagten Sphärokristalle sich bilden müssen. Bei Benzoin oder Triphenylguanidin kann man solche von zwei verschiedenen Modifikationen bekommen, namentlich wenn man noch etwas Kolophonium zusetzt.

Bei Mischung zu vieler Molekülarten muß die Wachstumsfähigkeit ganz aufhören, man erhält in der Tat ein Harz oder Glas. Damit ist nun die Natur der amorphen Körper (Gläser) aufgeklärt. Solche sind immer, auch bei reinen Substanzen, Gemische verschiedener Modifikationen; die frühere Deutung, sie seien lediglich unregelmäßige Aggregate derselben Moleküle, aus welchen Kristalle bestehen, ist unzutreffend. Gleichartige Moleküle fügen sich immer zu einem Raumgitter zusammen, unregelmäßige Aggregation ist nur bei Einlagerung fremder Moleküle möglich. Die Unmöglichkeit, durch Ausschmieden eines Kristalls zu einem amorphen Körper zu gelangen, wie ich mittels des Kristallisationsmikroskops fand, bestätigt dies.

Auch auf die dampfförmige Modifikation lassen sich die Betrachtungen übertragen, man kann die „kritische Temperatur“ als diejenige betrachten, bei welcher das Mischungsverhältnis von flüssiger und gasförmiger Modifikation in der Flüssigkeit und im Dampf dasselbe ist. Die Anomalien der Ausdehnung und anderer Eigenschaften der Flüssigkeit in der Nähe des Siedepunktes wären dann der gelösten dampfförmigen Modifikation zuzuschreiben, umgekehrt die Anomalien des Dampfes in der Nähe des Kondensationspunktes der gelösten flüssigen Modifikation. Der Einwand, daß sich hierdurch Widersprüche gegen das Avogadro'sche Gesetz ergeben müßten, ist nicht stichhaltig, weil eben dieses Gesetz für lockere, leicht zerfallende Verbindungen nicht gelten kann¹⁾. Leider ist quantitative Ermittlung der Mischungsverhältnisse zurzeit nicht möglich; es kann nur darauf hingewiesen werden, wie weittragende Konsequenzen sich aus den scheinbar auf ein fernliegendes Gebiet beschränkten mikroskopischen Beobachtungen ergeben können.

VIII. Ionenwanderung in Jodsilberkristallen.

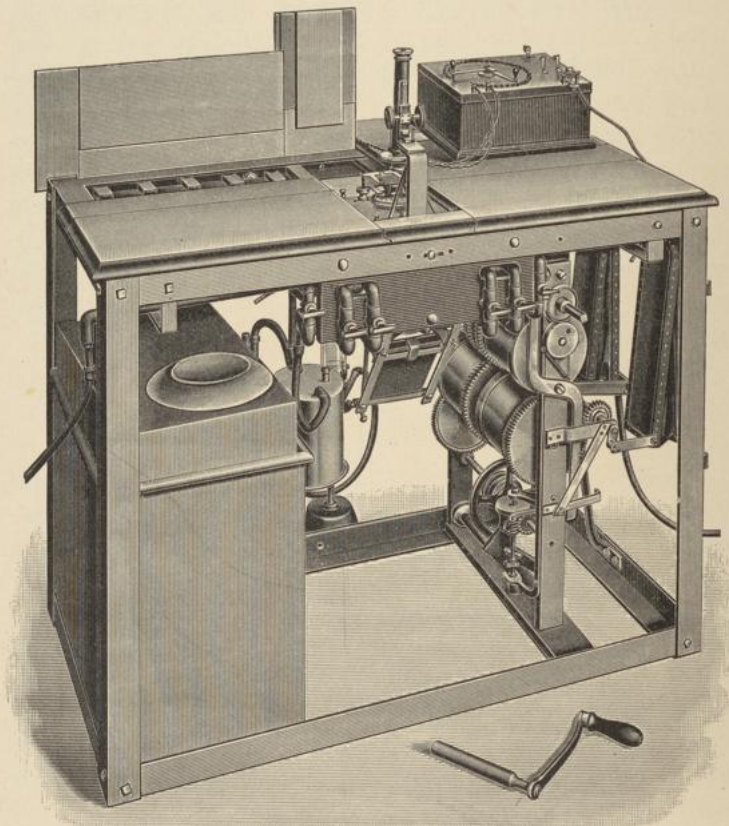
Der Kristalldefinition gemäß (S. 7) ist ein Kristall ein fester Körper, d. h. ein Körper, dem eine bestimmte Elastizitätsgrenze zukommt, der eine elastische Spannung dauernd ertragen kann ohne seine Form zu ändern. Gibt der Körper schon unter dem kleinsten Zwange nach, so ist er, wenn auch sehr zähe, eine Flüssigkeit. Das Nachgeben kann nur gedeutet werden durch ein Wandern der Moleküle unter Einfluß der Kräfte, weil eben die mit der Zeit fortschreitende Deformation solches voraussetzt. In einem festen Kristall ist ein Wandern der Moleküle nicht möglich, sofern nicht die Elastizitätsgrenze überschritten wird.

Bezieht sich diese Folgerung zunächst auch nur auf die eigenen Moleküle des Kristalls, so wird man doch auch eine Diffusion fremder Moleküle nicht ohne experimentellen Nachweis zugestehen wollen. In diesem Sinne habe ich die Deutung der Mischkristalle als fester Lösungen oben (S. 32) bestritten. Immerhin wäre denkbar, sehr kleine und andersgeartete Moleküle

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 355, 1910.

könnten in einem Kristall aus großen Molekülen doch wandern. Einen derartigen Fall, auf welchen auch van 't Hoff bei Aufstellung seiner Theorie der festen Lösungen Bezug nimmt, glaubte ich bei Jodsilber beobachtet zu haben, insofern damals die fraglichen Kristalle, obschon sie sehr weich sind, der Kristalldefinition gemäß als fest bezeichnet werden mußten.

Fig. 14.

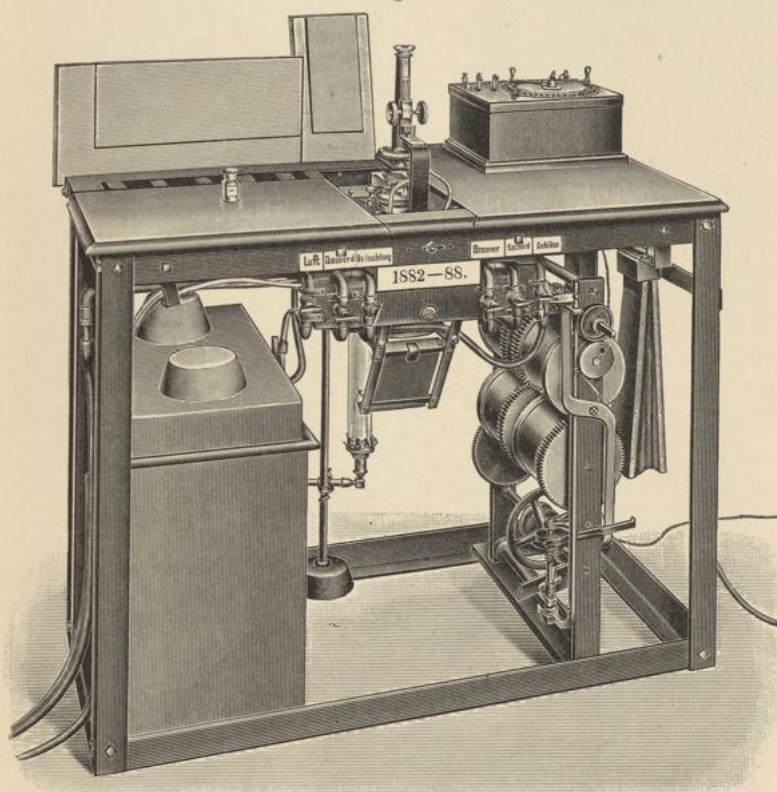


Anfänglich wurden die Untersuchungen mit dem früher beschriebenen großen Mikroskop ausgeführt, ich ging indes bald dazu über, ein neues, für diese Versuche handlicheres (Fig. 14 u. 15) zu bauen¹⁾, mit welchem namentlich in den Jahren 1883 bis

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 4, 369, 1884. Die Fig. 15 läßt die Einrichtung der Beleuchtung deutlicher erkennen, da der zur Er-

1888 (in Aachen) beobachtet wurde. Das eigentliche Mikroskop ist in Fig. 16 (a. f. S.) dargestellt. *aa* ist die eiserne Grundplatte, auf welcher der Tubusträger befestigt ist. *op* ist der Objektisch, welcher mittels des Griffes *y* gedreht werden kann. Letzterer ist so niedrig, daß auch große Objektträger aufgelegt werden können. *z* ist eine geteilte Kreisscheibe, welche durch das Fenster *w* abgelesen werden kann. Der Analysator *n* war in

Fig. 15.

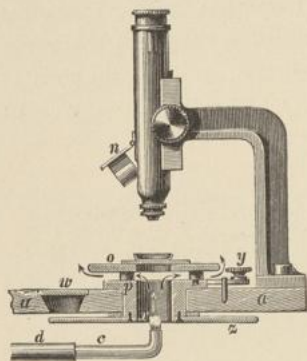


Wirklichkeit um ein Scharnier drehbar am oberen Ende des Tubus befestigt, so daß er rasch über das Okular geschoben und wieder entfernt werden konnte. Der Brenner *dc* wurde mit einem Gemisch von Leuchtgas und Luft gespeist. Zur Er-

zeugung des Luftgases als Petroleumäther dienende Zylinder weggelassen ist. Auf der rechten Seite ist der den Blasebalg treibende Mechanismus nebst einem Balg entfernt.

zeugung des auch zur Abkühlung mittels des Blasrohrs (Fig. 17) nötigen Luftstroms diente ein rechts unten befindlicher Feder-

Fig. 16.



motor, welcher zwei kleine Blasbälge betätigte, die die Luft in den links unten befindlichen viereckigen Glockengasometer beförderten. *r* ist die Beleuchtungsanlage, *s* ein gewöhnlicher Spiegel, *w* ein als Polarisator dienendes großes Nicolsches Prisma, welches mittels des Griffes *m* zur Seite geschoben werden kann; *ii* sind Wasserzu- und -abfluß für die Wasserkühlung des Objektivs (eine doppelwandige Hülse, die über das Objektiv geschoben und durch Federn festgehalten wird); *k k'* sind Kästen für Utensilien, *h* Vorwärmer für die Präparate, wie in

Fig. 17.

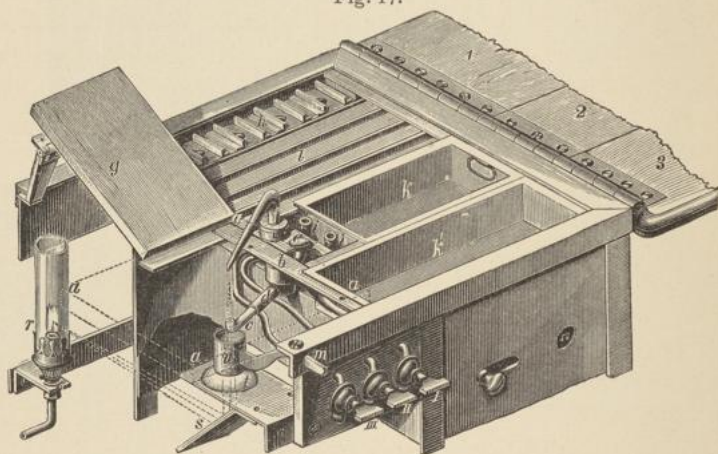
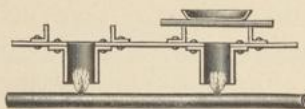


Fig. 18.



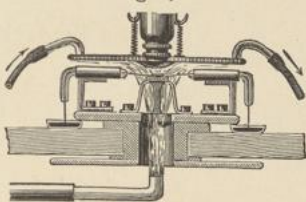
Objektträger dienten quadratische dünne Glasplättchen von 12 mm Seitenlänge mit Deckglas von 10 × 10 mm, welche auf vier hohe, auf einer in der Mitte mit Öffnung versehenen Messingplatte

Fig. 18 gesondert dargestellt, und *l* ein Rost zum Ablegen warmer Präparate. Die Platte *g* konnte als Zeichenbrett bei Gebrauch des Zeichenprismas benutzt werden. Als

befestigte Spitzen aufgelegt wurden, um die Wärmeableitung tunlichst zu vermindern. Die Messingplatte war mittels zweier Griffe wie ein Objektträger auf dem Objektisch verschiebbar.

Mittels dieses Instruments untersuchte ich besonders die Elektrolyse der zähflüssigen Modifikation des Jodsilbers, welche, wie ich schon früher gefunden hatte¹⁾, in regulären Kristallen auftritt. Zur Einleitung des Stromes dienten zwei Platinelektroden, welche mit den herabgebogenen freien Enden in zwei Quecksilbernapfe eintauchten, wie Fig. 19 zeigt. Diese Napfe waren genügend groß, um die Messingplatte in der ganzen Ausdehnung des Präparates ohne Unterbrechung des Stromes hin und her schieben zu können.

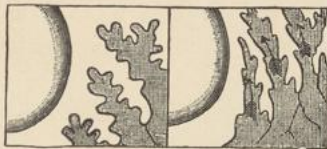
Fig. 19.



Die Beobachtungen ergaben das interessante Resultat, daß, während in dem flüssigen Jodsilber beide Ionenarten wandern, in den gleich gut leitenden regulären Kristallen nur die Silberionen beweglich sind, während die Jodionen das feste Gerippe des Raumgitters bilden. Ein in flüssigem Jodsilber befindlicher regulärer Jodsilberkristall scheint sich deshalb beim Stromdurchgang zu verschieben, indem er am einen Ende wächst, am anderen sich auflöst, er kann sich sogar (infolge der vergrößerten Stromdichte) an einer verengten Stelle durch rascheres Wachsen an dem betreffenden Ende zu einem Faden umgestalten und nach dem Passieren der engen Stelle (bei anomaler Stromdichte) wieder seine frühere Form annehmen.

Fig. 20.

a. b.



Ehe ich die richtige Erklärung dieser eigentümlichen Formänderungen beim Stromdurchgang fand, war ich aber auf Grund der früheren Ergebnisse, daß die regulären Jodsilberkristalle fast als flüssig bezeichnet werden könnten, zu einer anderen Deutung gekommen, daß nämlich hier ganz eigenartige, der Kristalldefinition widersprechende Kristalle (vielleicht Misch-

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **1**, 120 und 492 Anm., 1877.

kristalle mit einem Bestandteil des Glases) vorlägen, welche (obschon fest) wie Öl fließen können und durch die elektrostatische Kraft ganz wie Öltröpfen am Konduktor einer Elektrifiziermaschine gezwungen würden, beim Stromdurchgang ihre Gestalt zu ändern¹⁾ (Fig. 20a und b²⁾).

IX. Die Entdeckung der flüssigen Kristalle.

Durch die besprochenen Versuche war nachgewiesen, daß die Homogenität kein notwendiges Attribut eines Kristalls ist, und damit war auch zweifelhaft geworden, ob das Attribut „fest“ noch in der Kristalldefinition beizubehalten sei, da es eben ursprünglich deshalb aufgenommen war, weil homogene anisotrope Struktur einer Flüssigkeit bei deren Beweglichkeit vollkommen ausgeschlossen schien. War sie auch in einem bestimmten Moment vorhanden, so mußte sie im nächsten Moment infolge des wimmelnden Bewegungszustandes der Moleküle, der auch durch die Brownsche Bewegung zur Anschauung kommt, vernichtet sein. Theoretisch waren somit flüssige Kristalle unmöglich; es war aber nicht zu leugnen, daß sie in den zähflüssigen Jodsilberkristallen wirklich vorlagen (ganz abgesehen von den scheinbar öllartig fließenden Mischkristallen), denn eine „Elastizitätsgrenze“ der regulären Modifikation des Jodsilbers, das Charakteristikum des festen Zustandes, war nicht nachzuweisen.

Wer mit meinem Ideengang und mit meiner mikroskopischen Arbeitsweise, die, wie eingangs bemerkt, von biologischen Untersuchungen ihren Ausgang nahm, nicht vertraut ist, wird gar nicht begreifen, weshalb ich in der Entscheidung der Frage, ob Kristalle flüssig sein können, eines der wichtigsten Probleme der Physik sah und derselben außerordentlich viel Zeit und Mühe widmete. Tatsächlich ist es vom rein physikalischen Standpunkt ziemlich nebensächlich, ob wir die regulären Jodsilberkristalle als sehr weiche feste Körper oder als sehr zähflüssig bezeichnen. Aber außer der leblosen Welt, welche die Physik allein berücksichtigt, gibt es ein Reich der Lebewesen, in welchem dieselben Stoffe und Kräfte tätig sind, wie in der

¹⁾ O. Lehmann, Wied. Ann. 24, 26, 1885; 38, 398, 1889.

²⁾ Auf der linken Seite der Figuren befindet sich eine Luftblase, auf der rechten geschmolzenes Jodsilber mit regulären Kristallen. Bei b sind letztere in der Richtung der Pfeile, d. h. der Strom- oder Kraftlinien gestreckt.

anorganischen Natur, ohne daß wir uns hier von ihrer Wirkungsweise genügend Rechenschaft geben könnten. Dem Ingenieur, der lediglich nach exakten Formeln für seine aus Eisen und Stahl bestehenden Maschinen forscht, mag die Beschäftigung mit den aus weichen und flüssigen Stoffen bestehenden Mechanismen, welchen wir auf biologischem Gebiete begegnen, als etwas recht Überflüssiges erscheinen; nicht so dem Physiker, der die ganze Natur zu erforschen und zu beherrschen strebt, um dem Techniker schließlich Maschinen zur Verfügung stellen zu können, welche nach gleichem Prinzip arbeiten, wie die menschlichen und tierischen Muskeln, mit weit größerem Wirkungsgrad als die Maschinen aus Stahl und Eisen.

Wie eingangs bemerkt (S. 10), ist der Gedanke, das Wachstum der Lebewesen sei vergleichbar dem Wachstum der Kristalle, sehr alt; aber nähere Überlegung ergibt schon rein äußerliche beträchtliche Unterschiede. Die Lebewesen bestehen aus sehr weichen und flüssigen Stoffen, ein Kristall ist definitionsgemäß fest und kann nach der herkömmlichen Definition unmöglich flüssig sein, weil homogene anisotrope Struktur mit inneren Strömungen, wie sie in einer Flüssigkeit auftreten können, nicht verträglich ist. Ein Kristall wächst ferner aus einer Lösung; die Materien, aus welchen Organismen bestehen, zeichnen sich aber geradezu durch völlige Unlöslichkeit aus, und das Wachstum erfolgt häufig durch Vereinigung feinsten unsichtbarer kolloidaler Partikelchen, der Mizellen, zu gallertartigen, schwammigen Massen, die durchaus nicht als homogene Körper bezeichnet werden können wie Kristalle.

Über diese fundamentalen Unterschiede konnte die bisherige Physik, welche sich nicht des Mikroskops bediente, nicht hinwegkommen. Die Kluft schien eine unüberbrückbare! Ob sie es aber wirklich ist? Das Problem ist nach meiner Auffassung das Wichtigste der ganzen Wissenschaft!

Mein Gedankengang war nun der. Die Organismen können als Aggregate kleinerer Einheiten, der Zellen, betrachtet werden, welche übereinstimmend mikroskopische Dimensionen haben. Wollen wir zu Analogien auf physikalischem Gebiete gelangen, so müssen wir auch hier zu mikroskopischen Dimensionen herabgehen, wir müssen den dimensional Eigenschaften der Materie Beachtung schenken, von welchen die gewöhnliche Physik schon dadurch absieht, daß sie alle Größen gleichmäßig

mit Buchstaben bezeichnet, in der stillschweigenden Voraussetzung, diesen Buchstaben könnten beliebig große und beliebig kleine Werte beigelegt werden. Dann gäbe es freilich keinen Unterschied zwischen Physik und Mikrophysik, es wäre zwecklos, das Mikroskop zu physikalischen Arbeiten beizuziehen.

Daß dem in der Tat nicht so ist, haben bereits die bisher besprochenen Entdeckungen mittels des Kristallisationsmikroskops gelehrt.

Wir haben gesehen, daß physikalische und chemische Homogenität kein notwendiges Attribut eines Kristalls ist, daß somit auch fraglich ist, ob ein Kristall fest sein müsse. In dem regulären Jodsilber war bereits eine kristallinische Substanz gefunden, deren Konsistenz sich der der Lebewesen nähert.

Der Zufall fügte nun, daß zu gleicher Zeit, als ich mich mit Aufklärung der Frage, ob diese Kristalle als flüssig zu bezeichnen wären, beschäftigte, eine Substanz in meine Hände kam, welche, wie die späteren Untersuchungen mittels des Kristallisationsmikroskops lehrten, wirklich in vollkommen öllartig fließenden Kristallen auftreten kann, genau so, wie ich sie beim Stromdurchgang durch reguläres Jodsilber bereits beobachtet zu haben glaubte¹⁾.

Fr. Reinitzer in Prag sandte mir nämlich auf Anregung des bekannten Kristallographen v. Zepharovich, mit welchem er zusammen arbeitete, eine Probe von Cholesterylbenzoat, welche trotz aller Bemühungen, sie zu reinigen, beim Erhitzen zunächst zu einer trüben, zwischen gekreuzten Nicols Aggregatpolarisation zeigenden Flüssigkeit schmolz, die also eine breiartige Masse feiner, fester doppelbrechender Kriställchen und einer isotropen Flüssigkeit zu sein schien. Da an eine chemische Veränderung nicht gedacht werden konnte, blieb nichts übrig, als anzunehmen, es handle sich um einen Fall von physikalischer Isomerie, die vermeintlichen festen Kriställchen in der isotropen Schmelze seien eine dimorphe Modifikation.

Obwohl ich nun damals bereits überall flüssigen Kristallen, wie ich sie beim Jodsilber beobachtet zu haben glaubte, nachforschte, konnte ich sie bei diesem Präparat zunächst nicht

¹⁾ Nach H. Stoltzenberg und M. E. Huth, Zeitschr. f. phys. Chem. 71, 641, 1910, zeigen Jodthallium sowie die Bromide und Chloride von Thallium und Silber leichtflüssige Kristalle. (Die Beobachtung scheint mir nach der Beschreibung nicht ganz sicher. O. L.)

auffinden, weil tatsächlich eine isotrope, zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheinende Flüssigkeit beigemischt schien¹⁾ und die (kaum erkennbaren, winzigen) an den Glasflächen haftenden Kristalle den Eindruck von breitartigen Tröpfchen machten, wie sie Quincke und ich selbst (a. a. O., 1, 523, 1888) bei Ammoniumoleat gesehen zu haben meinten. Erst nach vielen umständlichen Versuchen wurde ich darauf aufmerksam, daß jene Flüssigkeit keineswegs von den Kristallen verschieden, sondern, obwohl scheinbar isotrop, stofflich damit identisch ist. (Später fand ich, daß sie optisch einachsigt ist, derart, daß überall die optische Achse senkrecht zur Glasfläche steht²⁾, und nannte sie pseudoisotrop, da sie wegen Mangels tetragonaler oder hexagonaler Symmetrie nicht als einachsiger Kristall betrachtet werden konnte.) Nun erst stellte ich die „Vermutung“ auf, die Masse bestehe aus fließenden Kristallen, wie reguläres Jodsilber³⁾.

D. Vorländer⁴⁾, welcher sich mit Erfolg bemüht hat, auf Grund chemischer Analogien andere Stoffe mit flüssig-kristallinen Modifikationen aufzusuchen, sagt: „Es läßt sich schwer entscheiden, wem das größere Verdienst an dieser Erkenntnis (daß Cholesterinbenzoat und Jodsilber „fließende Kristalle“ geben) gebührt, Lehmann oder Reinitzer. Deshalb scheint es mir recht und billig zu sein, wenn Lehmann und Reinitzer als Entdecker angeführt werden.“ Da Reinitzer weder über Jodsilber, noch über flüssige Kristalle irgend etwas publiziert hat und trotz Beihilfe des hervorragenden Kristallographen v. Zepharovich in den 1½ Jahren von Übersendung des Präparats bis zu meiner Publikation⁵⁾ gar nicht auf den Gedanken kam, es könnten hier flüssige Kristalle vorliegen, kann die Bemerkung wohl nur so verstanden werden, ich hätte leichtflüssige Kristalle ohne Beihilfe Reinitzers nicht gefunden. Doch da ich schon

¹⁾ O. Lehmann, Molekularphysik 2, 588—592, 1888.

²⁾ Nach Dorn und Lohmann, Ann. d. Phys. 29, 562, 1909 und F. Giesel, Phys. Zeitschr. 11, 192, 1910, wäre Vorländer der Entdecker bzw. der Urheber der Erklärung der Pseudoisotropie!! Dies trifft seiner eigenen Angabe zufolge (Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1972, 1907 und Kristallinisch-flüssige Substanzen S. 22, 1908) nicht zu. Siehe auch O. Lehmann, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3781, 1908.

³⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 462, 1889.

⁴⁾ D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen. Stuttgart 1908, Ferd. Enke, S. 3.

⁵⁾ Sie erfolgte mit seiner ausdrücklichen Zustimmung, s. a. O. Lehmann, Ann. d. Phys. 25, 852, 27, 1099, 1908 u. Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3774, 1908.

damals mich mit den Myelinformen des Ammoniumoleats beschäftigt hatte, ist dies ausgeschlossen, ich hätte eben hier zuerst „leichtfließende“ Kristalle gefunden, während Reinitzer unmöglich die flüssigen Kristalle des Cholesterylbenzoats hätte entdecken können, schon weil ihm ein Kristallisationsmikroskop fehlte. Auch der Besitz eines solchen Instruments allein hätte noch nicht zugereicht, wie z. B. daraus ersichtlich ist, daß ein in subtilen Arbeiten sehr gewandter Beobachter, Herr F. M. Jäger, trotzdem ihm ein Kristallisationsmikroskop zur Verfügung stand, sich lange nicht von der Existenz der flüssigen Kristalle bei Cholesterylbenzoat usw. überzeugen konnte. Derselbe schrieb mir noch im Januar 1907 nach langem Briefwechsel: „Nein, wirklich, die Sache ist mir noch ganz so rätselhaft wie vorher und ich kann auch in Ihrer Auffassung keine Verdeutlichung des Phänomens finden.“

Irregeleitet durch eine erst im Jahre 1908 erschienene Abhandlung Reinitzers (der ersten, worin dieser von flüssigen Kristallen spricht), welche aus einzelnen Stellen meiner Briefe aus dem Jahre 1888 zu beweisen sucht, der Begriff fließender Kristalle könne mir damals noch nicht geläufig gewesen sein, da es mir nicht gelungen sei, die von ihm beobachteten Erscheinungen bei Cholesterylbenzoat zu erklären, spricht Vorländer neuerdings von dem „prächtigen Farbenschildern, welches am Cholesterylbenzoat den Anlaß zur Entdeckung der anisotropen flüssigen Kristalle durch F. Reinitzer im Jahre 1888 gegeben hat“ (!!)¹⁾, obschon Reinitzer selbst nur sagt, ich sei durch seine Beobachtungen zur Entdeckung der flüssigen Kristalle geführt worden. Reinitzer hat darin durchaus recht, daß ich zunächst gar nicht daran dachte, die von ihm beobachteten Erscheinungen durch fließende Kristalle zu erklären (obschon ich solche bereits bei Jodsilber beobachtet hatte), denn einesteils war es mir nie gelungen, ein einheitliches, klardurchsichtiges, fließendes Kristallindividuum bei Cholesterylbenzoat zu beobachten (auch Reinitzer selbst spricht immer nur von festen Kristalllamellen, die abbröckeln, angeätzt werden, in der Flüssigkeit schwimmen usw.), andernteils, weil die vier genannten Erscheinungen (trübe Schmelze, Farbenschilder, ölige Streifen und pseudoisotrope Flüssigkeit) die Annahme notwendig zu machen schienen,

¹⁾ D. Vorländer und H. Hauswaldt, Abh. d. Kaiserl. Leop.-Carol. deutsch. Akad. d. Naturforscher, Halle, Nova acta 90, 111, 1909.

daß es sich, genau wie bei dem optisch sich ähnlich verhaltenden Ammoniumoleat, um einen Brei fester Kriställchen in einer isotropen Flüssigkeit handle. Bei Jodsilber hatte ich nämlich keine trübe Schmelze beobachtet, weil dessen flüssige Kristalle dem regulären System angehören; dasselbe zeigte keinen Farbenschiller, weil ein solcher nur auftreten kann, wie ich später fand¹⁾, wenn die Substanz (wie Cholesterylbenzoat) zwei flüssig-kristallinische Modifikationen aufweist, die sich in einem von der Temperatur abhängigen Verhältnis miteinander mischen. Das Jodsilber zeigte auch keine „öiligen Streifen“, welche wirkliche Streifen einer öiligen Flüssigkeit (Verunreinigung) sind, die infolge des von mir entdeckten Selbstreinigungsvermögens der flüssigen Kristalle²⁾ beim Übergang der isotropen Schmelze in den flüssig-kristallinischen Zustand ausgeschieden wird; endlich war naturgemäß von einer pseudoisotropen Flüssigkeit keine Rede, eines Aggregatzustandes, über dessen Natur ich erst bei Untersuchung des Ammoniumoleats³⁾ ins Klare kam.

Nur die (wie sich später herausstellte, irrige) Hypothese, die scheinbar isotrope Flüssigkeit sei ein unregelmäßiges Aggregat derselben Moleküle, welche zu einem Raumgitter geordnet die Kristalle bilden⁴⁾, ermöglichte mir nach sehr langen eingehenden Studien mittels des Kristallisationsmikroskops die Vermutung auszusprechen, die trübe Schmelze sei nicht (wie Reinitzer und anfänglich auch ich selbst und andere meinten) ein Brei oder eine Emulsion aus verschiedenen, teils festen, teils flüssigen, physikalisch- oder chemisch-isomeren Modifikationen, sondern ein einheitliches Aggregat von fließenden Kristallen, welche allerdings nicht wie die des Jodsilbers dem regulären System angehören, somit doppelbrechend sein müssen.

Wie wenig man lediglich auf Grund der Kenntnis der Existenz flüssiger Kristalle zur Erklärung der von Reinitzer gemachten Beobachtungen gelangen konnte, wird am besten bewiesen dadurch, daß selbst nach Feststellung der Eigenschaften doppelbrechender flüssiger Kristalle am Ammoniumoleat und an zahlreichen anderen Substanzen, wie schon oben (S. 46) bemerkt, F. M. Jäger noch 1907 meine Erklärungsweise nicht gelten lassen

¹⁾ O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 7, 578, 1906.

²⁾ Derselbe, ebenda 11, 44, 1910.

³⁾ Derselbe, Ann. d. Phys. 56, 786 (Fig. 19), 1895.

⁴⁾ Derselbe, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 462, 1889.

wollte, daß noch heute Forscher wie Quincke, Tammann, Nernst u. a. an der Brei- oder Emulsionstheorie festhalten. Wenn Reinitzer sagt, auch von ihm selbst sei ein gutes Stück Arbeit zur „Entdeckung der flüssigen Kristalle“ geleistet worden, so sollte richtiger gesagt werden, zur „Aufklärung der von ihm beobachteten Farbenerscheinungen usw.“, insofern er das im Handel bezogene Cholesterylbenzoat durch Umkristallisieren usw. reinigte. Lediglich vom Standpunkt der Emulsionshypothese konnte solche Reinigung allerdings von Interesse sein, sie war aber nicht imstande, die Emulsionshypothese zu widerlegen, da eben physikalische oder chemische Isomere in Frage kommen konnten. Für meine Erklärungsweise war die Reinigung unwesentlich, denn zum Studium von Kristallen sind nicht reine Präparate, sondern Lösungen erforderlich, aus welchen dieselben auskristallisieren. Es ist ganz gleichgültig, welches die Natur des Lösungsmittels ist, es kann auch eine Substanz sein, welche der Chemiker als „Verunreinigung“ bezeichnet, und nicht nur die Lösungen können Gemenge sein, sondern auch die Kristalle selbst. Auch die mittels eines gewöhnlichen Mikroskops angestellten Beobachtungen Reinitzers über die Struktur der trüben Schmelze¹⁾ haben nicht zur Aufklärung der Erscheinungen geführt, wie ja sehr klar daraus hervorgeht, daß er sich genötigt sah, meine Hilfe in Anspruch zu nehmen, obschon er, wie er sagt, „bereits genau alle Einzelheiten festgestellt hatte“ (Ann. d. Phys. 27, 217, 1908) und daß er auch in der langen Zeit, die meine Untersuchung erforderte (vom 14. März 1888 bis 30. August 1889), keinen weiteren Erfolg erzielte, weder bezüglich der Aufklärung der Trübung, noch des Farbenschillers, der öligen Streifen oder der Pseudoisotropie. Das was er mittels seines einfachen Mikroskops sah, hatte ich mit dem meinigen viel besser sehen können, seine Mitteilungen, abgesehen von der eines Lösungsmittels für die Kristalle, waren mir gar nichts Neues. Die Publikation meiner Ergebnisse hatte er mir ausdrücklich ganz anheimgestellt.

Wenn man von Reinitzerschen trüben Schmelzen, Reinitzerschen Schillerfarben und Reinitzerschen öligen Streifen sprechen will, so ist dies berechtigt, von Reinitzerschen „flüssigen Kristallen“ zu reden hat aber keinen Sinn, weil er seiner eigenen Erklärung gemäß²⁾ an die Existenz solcher Kri-

¹⁾ Fr. Reinitzer, Wien. Sitzungsber. 94 (2), 719, 97 (1), 167, 1888.

²⁾ O. Lehmann, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 41, 3782, 1908.

stalle gar nicht gedacht hat, obschon diesbezügliche Publikationen für Jodsilber von meiner Seite schon vorlagen, außerdem deshalb, weil ein direkter Zusammenhang von Schillerfarben, öligen Streifen, trüben Schmelzen und pseudoisotropen Massen mit flüssigen Kristallen gar nicht besteht. Viele flüssig-kristallinische Stoffe zeigen diese Erscheinungen nicht, vor allem nicht den Farbenshiller, der auf der Existenz von zwei flüssig-kristallinen Modifikationen beruht.

Veranlaßt durch meine Publikationen über Jodsilber und Cholesterylbenzoat sandte mir sodann L. Gattermann am 14. Februar 1890 zwei neue Präparate, welche trübe Schmelzen lieferten, das Paraazoxyanisol und -phenetol, bei welchen ich ähnlich konstatieren konnte, daß vermutlich flüssig-kristallinische Modifikationen vorliegen, welche so leicht fließen wie Wasser.

Gegen diese Deutung der Erscheinungen, welche mit der fundamentalen Definition der Kristallographie in direktem Widerspruch stand, erhob sich nun allgemeiner Widerspruch¹⁾.

Zunächst betonte G. Quincke, er habe bei Schmierseife ganz ähnliche optische Eigenschaften beobachtet, welche vollkommen durch breiartige Struktur derselben zu erklären seien.

Diese Substanz war mir keineswegs unbekannt, da ich mich früher ebenfalls damit beschäftigt hatte²⁾, zu einer Zeit, als ich noch (ebenso wie Quincke) der Meinung war, sie sei eine heterogene breiartige Masse, aus einer isotropen Flüssigkeit und feinen festen Kriställchen bestehend. Auch für mich war die Erinnerung an diese Untersuchungen ein wesentliches Moment gewesen, die sich ähnlich verhaltenden trüben Schmelzen von Reinitzer zunächst als breiartige Massen zu deuten³⁾. Nachdem ich nun aber auf Grund sehr eingehender und langwieriger Beobachtungen die Überzeugung gewonnen hatte, die trüben Schmelzen seien nicht heterogen, sondern homogen und müßten

¹⁾ G. Quincke, Wied. Ann. **53**, 632, 1894 (vgl. **56**, 771); G. Tammann, Ann. d. Phys. **4**, 524, 1901 (vgl. **5**, 236) und **8**, 106, 1902 (vgl. **8**, 908); ferner Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 955, 1905; W. Nernst, Diskussion, ebenda **12**, 431, 1906 (vgl. Physik. Zeitschr. **8**, 45, 1906); Theoret. Chem., 5. Aufl., S. 633, 1907 u. 6. Aufl., S. 637, 1909 (vgl. Vierteljahrsber. d. Wien. Ver. z. Förd. d. phys. u. chem. Unterr. **12**, 250, 1907); E. Bose, Physik. Zeitschr. **8**, 347, 513, 1907; **9**, 169, 708, 1908; **10**, 32, 230, 1909; G. Wulff, Zeitschr. f. Kristallogr. **45**, 209, 1908; Wo. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie, Dresden 1909, S. 93, 123 u. a.

²⁾ O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 522, 1888.

³⁾ Derselbe, ebenda **2**, 588, 1889.

Lehmann, Kristallisationsmikroskop.

notwendig aus fließenden Kristallen, wie reguläres Jodsilber, bestehen, lag natürlich der Schluß nahe, auch bei der Schmierseife habe ein Irrtum vorgelegen, auch hier handle es sich nicht um einen Brei (eine Suspension oder Emulsion), sondern um ein einheitliches Aggregat fließender Kristalle. In der Tat gelang es mir leicht, insbesondere bei der sirupartigen Modifikation des Ammoniumoleats, diesen Schluß zu beweisen; ja noch mehr, hier konnte ich zum erstenmal anisotrope flüssige Kristallindividuen wirklich sehen, zeichnen und photographieren, ihre Form und ihr System bestimmen, ihr Verhalten bei beliebiger mechanischer Deformation und beim Zusammenfließen ermitteln, ja sogar die Entstehung pseudoisotroper Massen in aller Bequemlichkeit verfolgen und deren Verhalten studieren, da die Kristalle auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und sich beliebig lange halten, wenn die äußere (kohlen säurehaltige) Luft abgeschlossen wird.

Streng genommen ist somit von dieser Untersuchung an die Entdeckung der anisotropen flüssigen Kristalle zu datieren¹⁾.

Vor allem entdeckte ich bei dem Ammoniumoleat die Haupteigenschaft der flüssigen Kristalle, welche ich als Homöotropie bezeichnete, das Bestreben ihrer Moleküle, sich tunlichst parallel zu richten oder zu einem normalen Raumgitter zu ordnen, wie man auch ihre Anordnung durch Deformation oder Zusammenfließen lassen stören mag. Ganz gelingt dies allerdings nicht immer. Unter Umständen, z. B. bei zu starker Biegung eines Kristalls, tritt Knickung²⁾ auf, welche zur Zwillingsbildung führt, wovon natürlich bei gewöhnlichen isotropen Flüssigkeiten keine Rede sein kann. Die Anisotropie der Expansivkraft äußert sich als Gestaltungskraft, die normale polyedrische Form zu erzeugen strebt, wie man auch die Form durch Drücken, Zerschneiden oder Vereinigung mehrerer Stücke zu zerstören trachtet, genau so, wie ein freischwebender Wasser- oder Öltropfen von selbst immer wieder Kugelform annimmt, wie man ihn auch verzerren mag.

¹⁾ In der Naturw. Wochenschr. 8, 587, 1909 wird dies kurz dahin ausgesprochen, die flüssig-kristallinische Natur des Ammoniumoleats sei von Quincke entdeckt worden!

²⁾ Vorländer und Hauswaldt erwähnen a. a. O. nichts davon, daß das Auftreten von Knickungen bei flüssigen Kristallen von mir entdeckt ist, obschon sie sich sehr eingehend damit befassen. Deshalb sei verwiesen auf O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 94, 1895; Wied. Ann. 56, 785 (Fig. 13 a u. b), 1895; Ann. d. Phys. 19, 413 (Fig. 20 a bis c), 1906 usw.

Beim Zusammenfließen zweier freischwebender Schmierseifekristalle stellt die molekulare Richtkraft alsbald gleichmäßige Struktur her, so daß bei Drehung zwischen gekreuzten Nicols das Ganze einheitlich auslöscht, wenn auch die Komponenten sich in schiefer Richtung begegneten, also nicht einheitlich auslöschten. Die Gestaltungskraft stellt die normale Form wieder her, die einer schlanken hexagonalen Pyramide. Sucht man die kristallinische Struktur der Schmierseife etwa durch Zerreiben zwischen zwei Glasplatten zu zerstören, so erreicht man gerade das Gegenteil, die Struktur wird einheitlich (erzwungene Homöotropie), indem sich die Moleküle gewissermaßen wie kleine Walzen verhalten, die sich alle quer zur Verschiebungsrichtung stellen¹⁾. An der Flüssigkeitsoberfläche, insbesondere bei Berührung mit Luftblasen, suchen sich die Molekülachsen senkrecht zur Oberfläche zu stellen, es entsteht bei ebener Oberfläche eine pseudoisotrope Masse, bei einer Luftblase ein hohler Sphärokristall. Bei Berührung mit einer Kristalloberfläche kann regelmäßige Orientierung gegen diese eintreten, auch können sich kleine feste Kriställchen (z. B. von Cholesterin) regelmäßig orientiert in flüssige Schmierseifekristalle einlagern. Sowie die flüssigen Kristalle zu einheitlichen Individuen oder Zwillingen mit solchen anderer Oleate zusammenfließen können, ist eine Vereinigung zu Schicht- oder Mischkristallen auch mit flüssigen Kristallen fremder Stoffe, z. B. von Lecithin, möglich. Durch Magdalarot werden die flüssigen Schmierseifekristalle dichroitisch gefärbt, ein Beweis dafür, daß sich die Farbstoffmoleküle regelmäßig orientiert einlagern. Im allgemeinen zeigen aber die flüssigen Kristalle (ebenso wie feste) wenig Neigung, fremde Stoffe aufzunehmen, falls diese nicht isomorph kristallinisch sind und, läßt man die Kristalle in einer unreinen Lösung sich bilden, so stoßen sie während ihrer Bildung alle Unreinigkeiten ab, sie scheiden sich rein aus. Dieses Selbstreinigungsvermögen erstreckt sich nicht nur auf gelöste, sondern auch auf suspendierte fremde Partikelchen. Versuche, die Verschiedenheit der Molekulargeschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen (von Bose Schwarmbildung genannt), wie sie zur Erklärung der Gestaltungskraft der flüssigen Kristalle angenommen werden muß, mittels der Brownschen Molekularbewegung nach-

¹⁾ Über die Bedeutung dieser Erscheinung für die mechanische Technologie siehe O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 8, 386, 1907.

zuweisen, hatten deshalb keinen Erfolg¹⁾, es erwies sich unmöglich, eine „kristallinische kolloidale Lösung“ herzustellen²⁾.

Außer den flüssigen Kristallen, welche freischwebend polyedrische Form annehmen, also Gestaltungskraft besitzen wie die des Ammoniumoleats, gibt es auch solche, welche nur in vollkommen kugeligen Tropfen auftreten, wie eine gewöhnliche Flüssigkeit. Daß diesen Tropfen („Kristalltropfen“) dennoch eine Struktur zukommt, verrät sich durch das Auftreten regelmäßiger Schlieren im Innern, sowie durch ihr Verhalten im polarisierten Licht, da sie eine Doppelbrechung aufweisen, welche häufig der fester Kristalle nicht nachsteht. Auch bei solchen leichtflüssigen Kristallen kann man homogene Individuen, d. h. solche mit parallelen Molekülen (mit einheitlicher Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols) erhalten, wenn man sie durch Erhitzen aus festen Kristallen erzeugt, welche zwischen Objektträger und Deckglas durch Erstarren der Schmelze entstanden sind. Offenbar bleibt eine dünne Molekülschicht der festen Kristalle am Glase haften, welche nunmehr orientierend auf die Moleküle der flüssigen Kristalle einwirkt, so daß diese die Formen der festen Kristalle nachahmen³⁾. Macht man den Versuch mit einer Linse als Deckglas, so erhält man die Newtonschen Farbenringe, ein Beweis, daß der Gangunterschied der Strahlen der Dicke proportional, die Struktur also wirklich eine einheitliche ist.

Durch Zusammenmischen zweier solcher kristallinischer Flüssigkeiten können höchst eigenartige Flüssigkeiten mit lamellarer Struktur entstehen, bei welchen jede Lamelle ein Kristallindividuum darstellt, welches der Verunreinigung wegen trotz der molekularen Richtkraft nicht mit den angrenzenden zu einer homogenen Masse verschmelzen kann. Alle Lamellen nehmen dabei gleiche Dicke an⁴⁾ und behalten dieselbe, wie man

¹⁾ O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **11**, 44, 1910.

²⁾ Nach W. Spring, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **6**, 11, 109, 164, 1910 beruht dagegen die Waschwirkung der Seifen auf Adsorptionsverbindung zwischen der Seife und der Verunreinigung.

³⁾ O. Lehmann, Wied. Ann. **41**, 529, 1890.

⁴⁾ Vermutlich wegen Verdrehung der Struktur infolge der ungleichen Beschaffenheit der Moleküle, welche gewissermaßen „Schwebungen der Homöotropie“ bedingt, indem dieselben bald so zusammentreffen, daß sie annähernd parallel sind, bald gar nicht. Auch bei festen Kristallen habe ich regelmäßige Verdrehungen beobachtet (s. Molekularphysik **1**, 375, Fig. 184, 1888). Vgl. ferner Fr. Wallerant, Compt. rend. **143**, 555, 1906; P. Gaubert, Bull. soc. min. **32**, 9. dec. 1909; Beibl. **32**, 943, 1907 und **34**, 531, 1909.

auch die Flüssigkeit in Strömung versetzen mag. Die Lamellen können so dünn sein, daß die stärkste mikroskopische Vergrößerung kaum ausreicht, ihr Vorhandensein nachzuweisen.

Manchen Stoffen sind zwei flüssig-kristallinische Modifikationen eigen, also im ganzen drei flüssige Zustände. Den ersten Fall dieser Art beobachtete ich bei dem mir von Herrn F. M. Jaeger zur Untersuchung zugesandten Cholesterylkaprinat¹⁾. Dabei ergab sich als wahrscheinliche Erklärung für den eigentümlichen Farbenschiller, welcher in der Nähe der Umwandelungstemperatur der beiden flüssig-kristallinischen Modifikationen auftritt, namentlich wenn man dieselben durch Andrücken des Deckglases pseudoisotrop gemacht hat, daß die beiden Modifikationen in beschränktem Maße miteinander mischbar sind. Dies entspricht ganz dem oben (S. 36) dargelegten früheren Ergebnis bezüglich der Konstitution der sogenannten Aggregatzustände²⁾.

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 750, 1906. Herr Jaeger, der damals noch nicht recht an die Existenz flüssiger Kristalle glauben wollte, war schwer davon zu überzeugen, daß meine Entdeckung richtig ist, wie aus einem langen Briefwechsel hervorgeht. Fräulein Ada Prins, welche seine Präparate sodann sehr ausführlich untersuchte (Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 717, 1909), kam ebenfalls zu dem Ergebnis, mein Ergebnis sei sehr problematisch, wahrscheinlich unrichtig. R. Schenck, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **6**, 595, 1910, schreibt dagegen: „Den ersten Fall der Dimorphie im flüssigen Zustande konstatierte F. M. Jaeger am Cholesterinkaprinat, welches daraufhin von O. Lehmann einer genaueren Untersuchung unterworfen wurde“!!

²⁾ Ada Prins (l. c.) ist allerdings der Meinung, es liege hierin ein Widerspruch gegen die Phasenlehre. Diese Äußerung fällt umso mehr ins Gewicht, als sie dem Laboratorium entstammt, in welchem die Phasenlehre hauptsächlich ausgebildet wurde. Wenn dem wirklich so ist, wird man eben die Phasenlehre entsprechend ändern müssen.

R. Schenck, a. a. O., S. 608 sagt: „Auch Lehmann, der früher schon diesen Farbenercheinungen (bei Cholesterylbenzoat, siehe S. 44) seine Aufmerksamkeit zugewandt hatte, hat ihnen im Anschluß an die Entdeckung der Dimorphie flüssiger Kristalle beim Cholesterinkaprinat durch Jaeger (!!!) eine Abhandlung gewidmet. Seiner Meinung nach ist die Erscheinung bedingt durch gleichzeitige Anwesenheit der beiden kristallinisch-flüssigen Modifikationen, durch Einlagerung von stärker doppelbrechender Substanz gleicher Orientierung in eine optisch einachsige zur Achse senkrechte Platte. Es würde ein solches System eine gewisse Ähnlichkeit besitzen mit den Monochromen Christiansens“ (ähnlich F. Giesel, Physik. Zeitschr. **11**, 192, 1910). Hierzu ist zu bemerken, daß ich letztere Auffassung nur hatte, so lange ich die trüben Schmelzen Reinitzers noch für breiartige Massen hielt (Molekularphysik **2**, 591 Anm., 1889); neuerdings habe ich dagegen die Erscheinung auf „Störung der Homöotropie durch die eingelagerten fremden Moleküle“ zurückgeführt (Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens, 2. Aufl., S. 45, 1908). Die pseudoisotrope Masse besteht infolgedessen aus übereinandergeschichteten sehr dünnen Lamellen mit schraubenförmiger Anordnung der Moleküle (vgl. S. 52) derart, daß in der Mitte die eine Modifikation vorwiegt, auf den beiden Grenzflächen (infolge des Selbstreinigungsvermögens der flüssigen Kristalle) die andere. Beim Durchgang des Lichtes durch eine solche Lamelle entstehen

Alle die zahlreichen merkwürdigen Erscheinungen, welche man bei flüssigen Kristallen beobachtet, die Rotation und Verdrehung der Kristalltropfen, die ungemein starke Drehung der Polarisationssebene, die Einstellung der Moleküle in die Richtung magnetischer Kraftlinien usw. hier näher zu beschreiben, ist unmöglich. Es sei dieserhalb auf meine Abhandlungen¹⁾ und andere Schriften²⁾ verwiesen.

In neuerer Zeit hat sich eine erhebliche Literatur über die flüssigen Kristalle, speziell bezüglich der quantitativen Verhältnisse, entwickelt; prinzipiell Neues hat sich dabei aber nicht ergeben.

nach E. Mallard (Zeitschr. f. Krist. 6, 612, 1882) im allgemeinen zwei entgegengesetzte zirkulare Strahlen, von welchen beim Übergang auf die nächste Lamelle, infolge der Verschiedenheit des Brechungsquotienten, der eine vorwiegend reflektiert, der andere vorwiegend durchgelassen wird. Durch Summation der an den zahllosen dünnen Lamellen reflektierten Strahlen entsteht ein kräftiges zirkular-polarisiertes Reflexlicht, und zwar wie bei den Zenkerschen Blättchen (Farbenphotographie) nur für eine bestimmte Farbe, welche durch das Mischungsverhältnis der beiden Modifikationen bestimmt ist. Die zugehörigen durchgehenden Strahlen werden wie bei Farben dünner Blättchen infolge des Phasensprungs bei der Reflexion der Strahlen, mit welchen sie interferieren, vernichtet. Umgekehrt werden die infolge von Interferenz nicht reflektierten Strahlen durchgelassen und vereinigen sich zu der Komplementärfarbe, welche infolge der Beimischung des entgegengesetzt zirkularen weißen Strahles ungesättigt erscheint. Ist die reflektierte Farbe z. B. grün, so erscheint deshalb das Präparat in Durchsicht rötlich. Durch Einschalten eines Viertelundulationsglimmerblattes und eines Nicols kann entweder das rote Licht ausgelöscht werden, so daß die Färbung verschwindet, wie Giesel a. a. O. wirklich beobachtete, oder aber das entgegengesetzt zirkulare weiße Licht, so daß das Rot gesättigt erscheint.

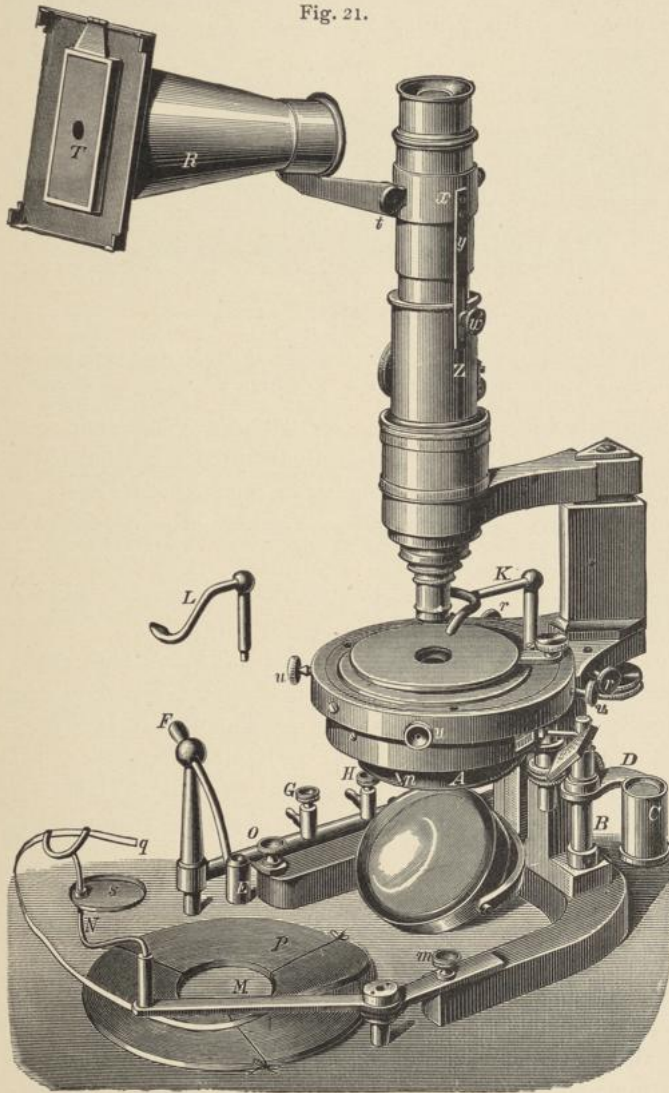
¹⁾ Eine Zusammenstellung derselben findet sich in J. Fricks phys. Technik, 7. Aufl., 2 (2), 2067, 1909.

²⁾ O. L e h m a n n, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, W. Engelmann; Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens, 2. Aufl., Leipzig 1908, J. A. Barth; Die scheinbar lebenden Kristalle (mit etwa 100 farbigen Figuren im Text), Eßlingen a. N. 1907, J. F. Schreiber; Die neue Welt der flüssigen Kristalle, Entdeckung, Eigenschaften und Bedeutung der flüssigen Kristalle für Physik, Chemie, Technik u. Biologie, Leipzig 1910, Akad. Verlagsges. — Leicht zugängliche Artikel finden sich ferner in Meyers gr. Konversationslexikon, 6. Aufl., Bd. II, 708 und Bd. XXI, 562. Eine Anleitung zur Herstellung der wichtigsten Präparate ist gegeben in Physik. Zeitschr. 10, 533, 1909. Die physikalischen Konstanten der flüssigen Kristalle hat namentlich R. S c h e n c k gemessen; siehe dessen Schrift: „Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle“, Leipzig 1905, W. Engelmann, und die Literaturnachträge dazu in dem Jahrb. f. Radioakt. und Elektronik 6, 572, 1910. — Eine große Menge von Stoffen, welche in flüssigen Kristallen auftreten, hat D. Vorländer auf Grund chemischer Analogien aufgefunden und zusammengestellt in der Schrift: „Kristallinisch-flüssige Substanzen“, Stuttgart 1908, Enke (vgl. auch die von ihm gemeinschaftlich mit H. Hauswaldt ausgeführte Arbeit: „Achsenbilder flüssiger Kristalle“ (richtiger: pseudoisotroper kristallinischer Flüssigkeiten. O. L.) in den Abb. d. Kaiserl. Leop.-Carol. deutsch. Akad. d. Naturforscher, Halle, Nova acta 90, 107, 1909; ferner H. Stoltzenberg und M. E. Huth, Zeitschr. f. phys. Chem. 71, 641, 1910.

X. Die neueren Formen des Kristallisationsmikroskops.

Platzschwierigkeiten, die teilweise durch den Übertritt in andere Stellungen bedingt wären, und Wünsche von solchen,

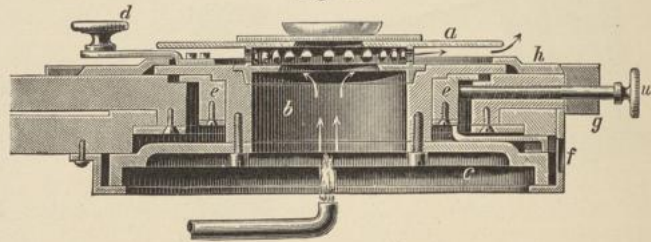
Fig. 21.



welche sich ein möglichst einfaches Kristallisationsmikroskop beschaffen wollten, veranlaßten mich (während der Untersuchungen

über flüssige Kristalle), ein gewöhnliches Merzsches Mikroskop, dasselbe, welches zu den Beobachtungen meines Vaters gedient hatte, in ein Kristallisationsmikroskop umzuwandeln, soweit dies ohne erhebliche Änderungen möglich war. So entstand das in Fig. 21 dargestellte Instrument. Der Objektstisch mit den Zentrierschrauben *u* ist in Fig. 22 im Durchschnitt dargestellt. *R* ist

Fig. 22.



eine photographische Camera, welche mittels des Scharniers zur Seite geklappt, im passenden Momente aber rasch über das Okular gebracht werden kann. Auch die Visierscheibe *T* mit durchsichtigem Fleck zur Feinstellung mit Lupe kann leicht zur Seite geklappt und durch eine leichte metallene Kassette ersetzt werden. Das Magnesiumband *g*, welches in dem Halter *N* mit Aschenteller *s* an dem mit Arretierung versehenen drehbaren Arm *M* eingeklemmt ist, ermöglicht eine Art Momentanbeleuchtung herzustellen, ohne an der Einstellung des Spiegels etwas zu ändern. *K* und *L* sind Blasrohre. Die Skala des Objektstisches befindet sich seitlich und wird durch einen daneben befindlichen schrägen Spiegel (bei *D*) abgelesen. Der drehbare Arm *D* trägt den Polarisator *C*. *E* ist der aus einer unten mit Glas verschlossenen Hülse bestehende Brenner, welcher mittels des Griffes *F* bewegt werden kann. *G* ist der Regulierhahn für Gas, *H* der für Luftzuführung, um die Flamme nichtleuchtend zu machen, da ihr Licht bei Beobachtungen zwischen gekreuzten Nicols stören würde. Das analysierende Nicolsche Prisma ist im Tubus über dem Objektiv angebracht, an einem an das Okular angesetzten konischen Tubus, auch kann ein Okular mit eingesetztem (allerdings das Gesichtsfeld beschränkenden) Nicol gebraucht werden. Das Instrument hat in dieser Form längere Zeit (namentlich 1888—89) gute Dienste geleistet, doch war die Entfernung des Analysators zu umständlich und ebenso die Handhabung der photographischen Einrichtung. Speziell für

leicht bewegliche flüssige Kristalle war die Dauer der Einstellung und der Exposition nicht hinreichend kurz.

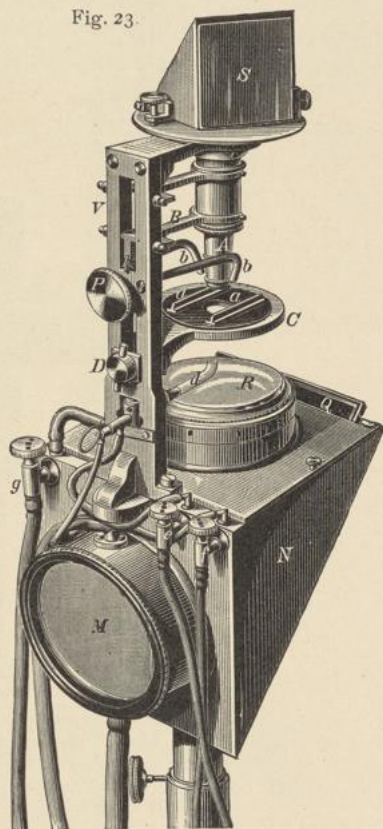
Das Bedürfnis, die Erscheinungen auch einer größeren Zahl von Personen gleichzeitig zeigen zu können, veranlaßte ferner die Konstruktion eines Projektionskristallisationsmikroskops.

Die erste Form desselben, welche nach meinen Vorschlägen von dem Mechaniker E. Feldhausen am Physikalischen Institut in Aachen ausgeführt wurde, ist in Fig. 23 dargestellt¹⁾.

Die durch die Linse *M* einfallenden Strahlen der elektrischen Lampe durchdringen die in *N* enthaltene Wassermasse, werden von dem verstellbaren Spiegel *Q* zurückgeworfen und durch die Linse *R* auf die Öffnung *a* des Objektisches konzentriert. Da sowohl die Linsen²⁾ wie der Spiegel mit dem Wasser in Kontakt sind, wird die Lichtschwächung an den Grenzflächen erheblich vermindert. Das total reflektierende Prisma aus starkbrechendem Glase bringt die Strahlen, nachdem sie das Objektiv *A* durchdrungen haben, wieder in horizontale Richtung. Das Objekt wurde einfach auf die Schienen *aa* aufgelegt. *bb*

sind die Blasröhren, welche zur Seite geklappt werden können, *d* der drehbare Brenner mit Luftzuführung. Die Regulierhähne für Gas und Luft sind *e* und *f*. Ein weiterer Hahn *g* ermöglicht Luftblasen im Wasser vor der Linse *M* aufsteigen zu lassen, um dieselbe von angesetzten Bläschen zu befreien.

Fig. 23.

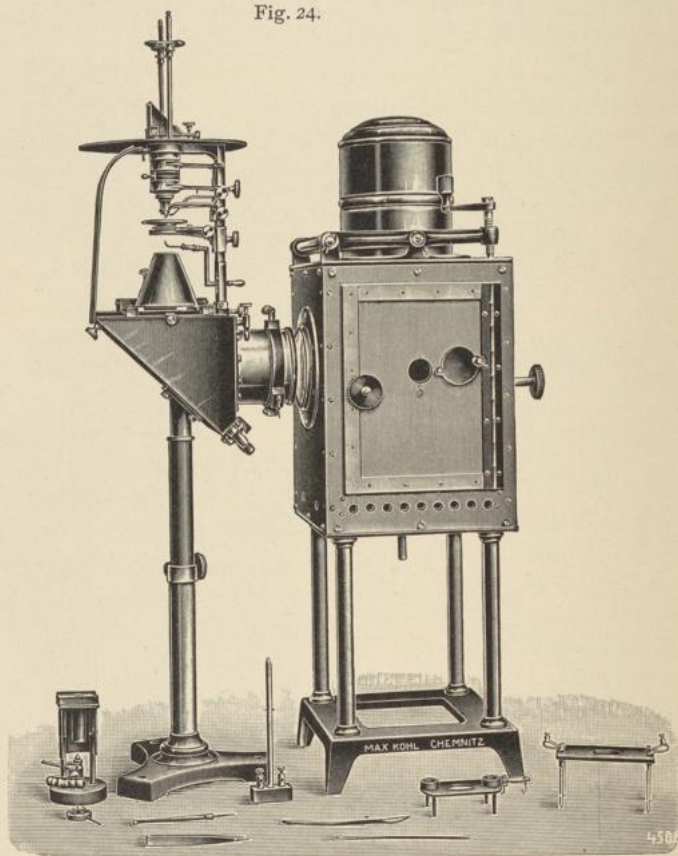


¹⁾ Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 10, 322, 1885.

²⁾ Beide Linsen kehren die konvexe Seite nach außen, die plane Fläche nach innen.

Bei späteren Konstruktionen konnte *S* um ein Scharnier umgeklappt werden, so daß es möglich war, einen an Schienen laufenden drehbaren Analysator von oben über das Objektiv einzuführen (Fig. 24). Neuerdings ist, wie gewöhnlich, ein

Fig. 24.



Schlitten zur seitlichen Einführung über *A* angebracht. Der Polarisator kann ebenso durch eine seitliche Öffnung mittels Schlittenführung in einen über der Linse *R* angebrachten konischen Tubus eingeschoben und darin gedreht werden. Zwischen den Blasröhrchen *bb* befindet sich ein drittes, welches dicht unter dem Objektiv *A* angebracht ist und mit diesem auf- und absteigt, um die Unterseite der Linse von kondensierten Dämpfen zu befreien. Ferner sind Wasserzuleitungs- bzw. Ableitungsröhren vorhanden, um eine das Objektiv umgebende Kühlvor-

richtung zu speisen. Zum Auflegen des Objektisches ist ein Drehtischchen mit Zuglöchern angebracht, welches mit Hilfe von Zahnrädern gedreht werden kann, ohne an das daraufliegende Präparat anzustoßen. Zur besseren Kühlung des letzteren sind in den Objektisch noch drei Blaströhrchen eingelassen, mittels deren ein Luftstrom von unten gegen das Präparat gerichtet werden kann. Der Brenner *d* besteht nicht mehr aus einem Glasrohr *d*, sondern aus drei Stahlkapillaren, welche drei nichtleuchtende kleine Flämmchen erzeugen, die gegen die Mitte konvergieren. Durch dieselben kann das Licht ungehindert hindurchgehen. An Stelle der luft- und gaszuführenden Schläuche, welche von den Hähnen *e* und *f* ausgehen, sind Kanäle in den Metallteilen des Stativs getreten. Das destillierte Wasser, welches in *N* enthalten ist, kann durch eine darin befindliche Kühl- schlange, welche sich an den Wänden hinzieht und von kaltem Wasser durchflossen wird, gekühlt werden. Zum Ablassen des Wassers aus *N* sind Hähne angebracht.

Ein im wesentlichen mit diesen Verbesserungen nach meinen Vorschlägen ausgeführtes Projektionsmikroskop nach Fig. 24¹⁾ wird von der Firma Max Kohl in Chemnitz in den Handel gebracht. Man sieht daneben abgebildet noch kleinere von mir konstruierte Apparate, nämlich links einen Mikrogasbrenner zum Vorwärmen der Präparate, darauffolgend einen Stiel mit zwei Quecksilbernäpfen (auf letzteren stehend), welcher seitlich an

Fig. 25.

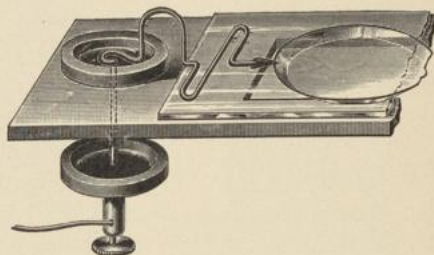


das Wassergefäß *N* angeschraubt werden kann, zum Zuleiten des Stromes bei elektrolytischen Versuchen. Darauf folgt die für solche Versuche nötige Auflageplatte (*D*, Fig. 25) für den Objektisch (*C*) mit zwei Quecksilbernäpfen (*BB*), welche mit Stiften (*aa*) versehen sind, die in die vorerwähnten Quecksilbernäpfe (*AA*) eintauchen. Diese Platte, auf welcher das Präparat liegt, kann also ohne Unterbrechung des Stromes leicht hin und her geschoben werden. Die Einrichtung der in die Quecksilbernäpfe einzusetzenden Elektroden, welche aus dickem Platin-

¹⁾ Siehe J. Frick, Physikal. Technik, 7. Aufl., 2 (2), 1194 (Fig. 2278), 1909.

draht bestehen, ist in Fig. 26 dargestellt¹⁾. Die in Fig. 23 am weitesten rechts stehende, mit zwei unter Federn geklemmten Elektroden aus Schablonenkupfer versehene, von vier Füßen getragene Ebonitplatte dient zur Demonstration der Ionenwande-

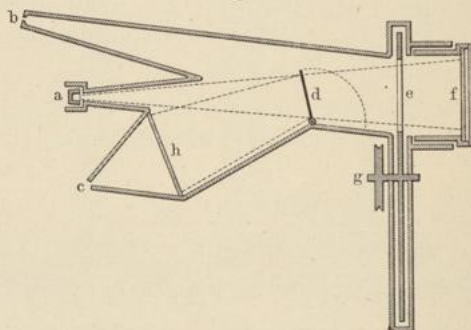
Fig. 26.



rung in sehr schlecht leitenden gefärbten Lösungen, welche die von mir mittels des Kristallisationsmikroskops aufgefundenen, als „elektrische Diffusion“ bezeichneten Phänomene²⁾ hervorruft.

Mit Hilfe eines solchen Projektionsmikroskops wurden auch die ersten Photographien flüssiger Kristalle hergestellt, indem

Fig. 27.



die Kassette mit der empfindlichen Platte einfach an die abzubildende Stelle auf den Projektionsschirm gehalten und nach Öffnen derselben ein in den Strahlengang gehaltener Schieber

¹⁾ S. J. Frick, Physikal. Technik, 7. Aufl., 2 (1), 161 (Fig. 270 u. 271), 1907.

²⁾ O. Lehmann, Wied. Ann. 52, 455, 1894 und J. Frick, a. a. O. S. 264. Über andere elektrolytische Erscheinungen, welche mittels dieses Mikroskops demonstriert werden können und in dieser Form zuerst von mir beschrieben wurden, siehe a. a. O. S. 162, § 72 (Bildung von Sekundärelektroden oder Metallzerstäubung durch Elektrolyse), S. 270, § 157 (elektrische Konvektion), S. 273, § 158 (elektrische Sedimentation), S. 279, § 166 (Elektrolyse gemischter Lösungen), S. 280, § 167 (Bildung allotroper Modifikationen durch Elektrolyse) usw.

für einen Moment weggezogen wurde. Diese Methode hatte den großen Vorteil, daß fast während der subjektiven Beobachtung photographiert werden konnte, so daß man sicher war, die gewünschte Erscheinung auf die Platte zu bekommen. Da es sich aber nötig erwies, eine Serie von Bildern rasch nacheinander aufzunehmen, wurde die Methode weiter verbessert, wie Fig. 27 andeutet¹⁾. a ist das total reflektierende Prisma, von welchem die Strahlen auf die empfindliche Platte f in einer Wechsellkassette gelangen können, wenn die um die Achse g drehbare, bei e geschlitzte weiße Scheibe solche Stellung hat, daß e gegenüber f zu stehen kommt und wenn außerdem der drehbare Spiegel d anders steht, wie in der Figur, wobei er die Strahlen auf die Visierscheibe h wirft, die durch die Öffnung c beobachtet werden kann. Man stellt bei Herstellung einer Aufnahme die Drehscheibe zunächst so, daß e nicht vor f steht, stellt nun auf der Visierscheibe durch Drehen der Mikrometerschraube des Mikroskops scharf ein, legt den Spiegel um, betrachtet durch die Öffnung b das (nicht ganz scharfe) Bild auf der weißen Scheibe und drückt dann, wenn ein passendes Objekt erscheint, auf einen bei b befindlichen elektrischen Kontakt, worauf sich die durch ein Gewicht betriebene Scheibe rasch einmal umdreht (oder $\frac{1}{2}$ mal). Die Aufnahme ist dann fertig, man kann nun, nachdem eine neue Platte in der Wechsellkassette vorgeschoben ist, sofort eine zweite Photographie, dann eine dritte usw. machen²⁾. Die Fig. 28 zeigt die Vorrichtung nach der Natur photographiert in Verbindung mit einem großen Elektromagneten, welcher ermöglicht, die Einwirkung eines Magnetfeldes auf flüssige Kristalle photographisch zu fixieren (s. J. Frick, a. a. O. 2(1), 346).

Die Unvollkommenheit des (S. 56) erwähnten alten Merzschens Mikroskops namentlich bezüglich der Verwendung höherer

¹⁾ J. Frick, a. a. O. 1(1), 619 (Fig. 1993), 1904.

²⁾ Versuche zu kinematographischen Aufnahmen habe ich ebenfalls anfänglich unter Anwendung kleiner auf eine Drehscheibe aufgesetzter Platten, dann mit einer Rollkassette gemacht. Die Ergebnisse waren nicht befriedigend. Da zu jener Zeit die Kinematographen bedeutend vervollkommen wurden, habe ich die Versuche verschoben, bis ich in den Besitz eines solchen gelangen und Zeit zur Einübung finden würde. Inzwischen ist die Aufgabe von Prof. E. Sommerfeldt in Tübingen in Verbindung mit Dr. H. Siedentopf in Jena bereits gelöst worden unter Verwendung des nachstehend beschriebenen (auf meine Veranlassung gebauten) Projektionsmikroskops und meiner Präparate (s. Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 325, 1907).

Temperaturen, d. h. größerer Heizflammen, veranlaßte mich, der Firma C. Zeiss die Ausführung einer verbesserten Konstruktion vorzuschlagen¹⁾, welche auch ausgeführt wurde, wobei als Polarisator ein System von zwei Glassätzen Anwendung fand, wie

Fig. 28.

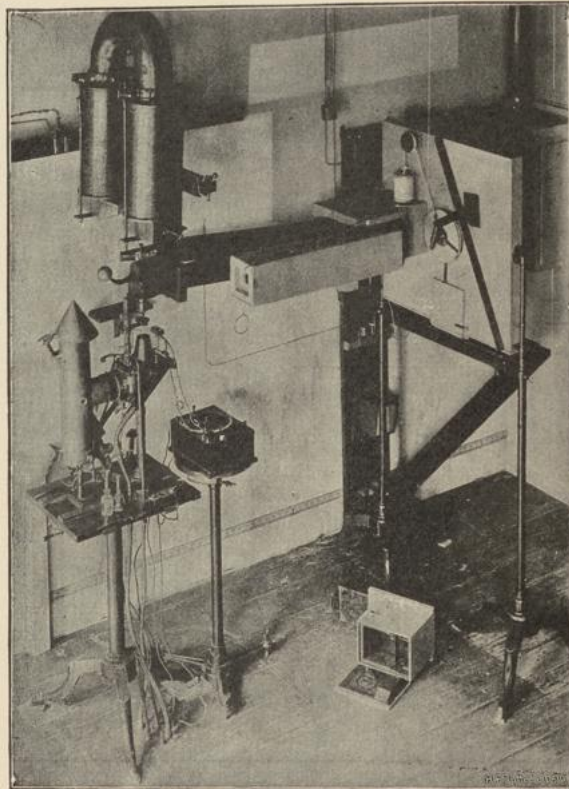


Fig. 29 zeigt. Auch das Merzsche Mikroskop stattete ich mit zwei solchen Glassätzen aus, wie Fig. 30 andeutet. Zweckmäßiger erwies sich indes eine andere Konstruktion, die ich der Firma Voigt u. Hochgesang (R. Brunnée) in Göttingen in Vorschlag brachte, die aus eigenem Antrieb die Fabrikation von Kristallisationsmikroskopen in Angriff genommen hatte²⁾. Sie ist in Fig. 31 dargestellt, die Einrichtung eines

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. 10, 202, 1890.

²⁾ S. Zeitschr. f. Instrumentenk., a. a. O. Heute sind diese Instrumente von der Firma Dr. Steeg u. Reuter in Homburg v. d. Höhe zu beziehen.

Brenners für niedere Temperaturen in Fig. 32, die eines solchen für höhere Temperaturen in Fig. 33. Besser als der letztere hat sich die Anwendung von zwei (oder drei um die Mitte gruppierten) getrennten Flämmchen (Fig. 34) bewährt. Ein

Fig. 29.

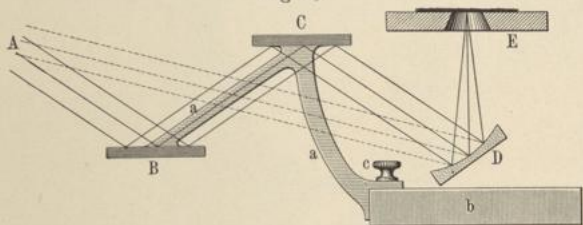


Fig. 30.

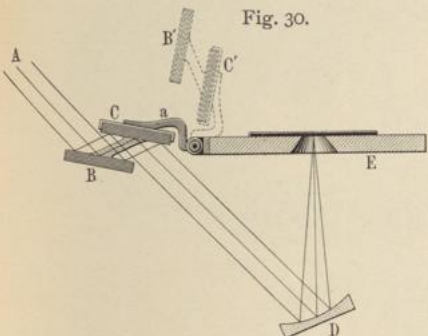
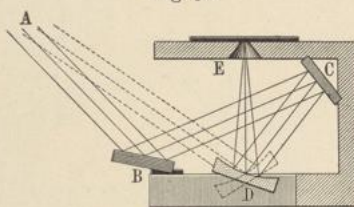


Fig. 31.



derartiges Kristallisationsmikroskop ist in Fig. 35 dargestellt. *a* ist der polarisierende Glassatz, *b* ein mit Silber belegter Planspiegel, *c* der gewöhnliche Mikroskopspiegel. Um gewöhnliches Licht an Stelle von polarisiertem zu bekommen, genügt es, ihn bis zu einem Anschlag umzulegen (Fig. 31). *e* ist der Brenner, *o* die Gas-, *p* die Luftzuführung, *f* das die Kühlung bewirkende einfache oder gegabelte Blasrohr, *g* der zugehörige Regulierhahn.

Fig. 32.

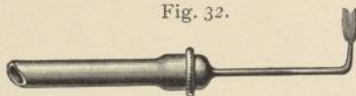
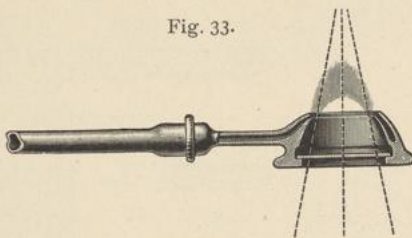


Fig. 33.



Neuerdings sind alle Hähne mit langem Hebel und vertikaler Skala versehen. *u* sind Zentrierschrauben für das Objektiv, *n* ist ein Schieber mit blauem Glas zur Dämpfung des Lichtes, wenn keine Polarisation gebraucht wird, *d* der einschiebbare

Polarisator, welcher sich bei neueren Instrumenten zugleich um 90° drehen läßt. Wirkt der Polarisator nicht genügend voll-

Fig. 34.



Fig. 35.

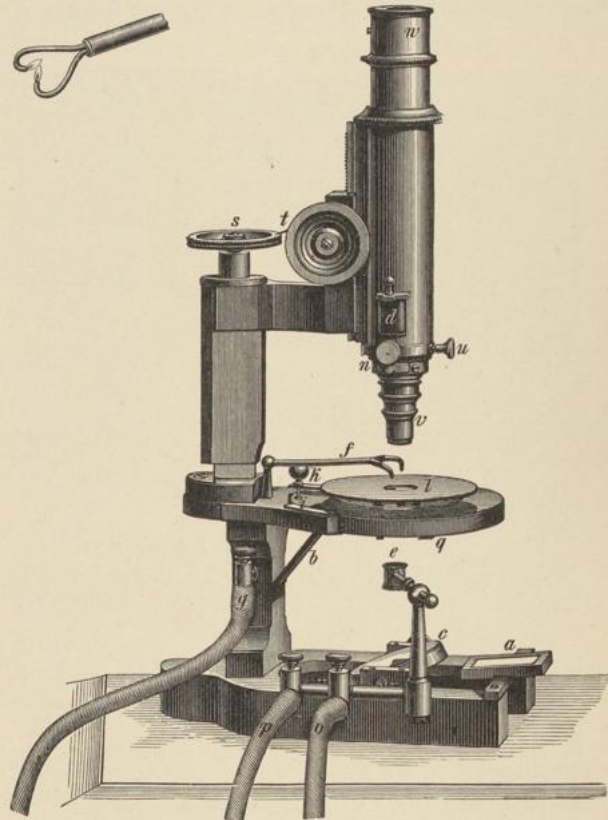
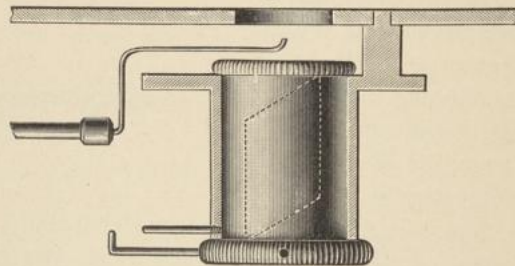


Fig. 36.



kommen, so kann (wenigstens bei Verwendung relativ niedriger Temperaturen) ein Schlitten mit drehbarem Nicol unter den

Objektstisch eingeschoben werden, wobei dann gebogene Brenner verwendet werden, wie aus Fig. 36 zu ersehen. Das Okular w kann durch ein solches mit Nicol (Fig. 37) ersetzt werden, falls es nötig ist, einen Gipskeil zur Erzeugung von Additions- und Subtraktionsfarben, ein Viertelundulationsglimmerblättchen zur Verwandlung von zirkular-polarisiertem Licht in geradlinig-polari-

Fig. 37.

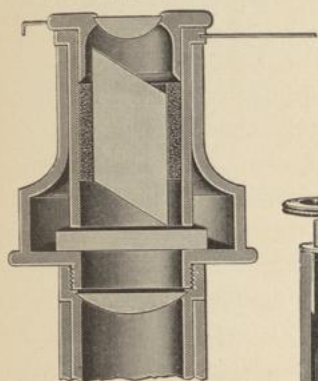
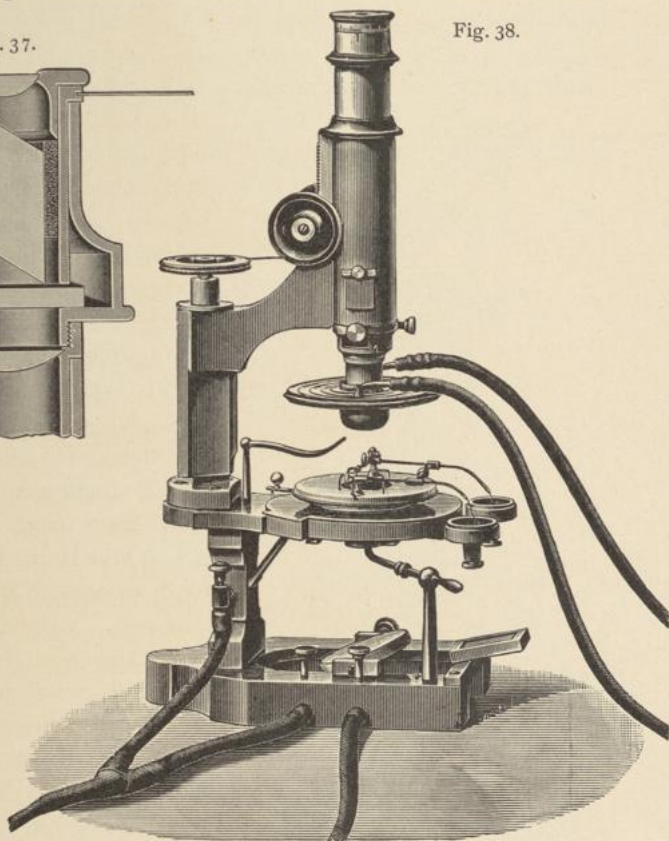


Fig. 38.



siertes, eine monochromatische Glasplatte usw. einzuführen. Für genauere Bestimmungen der Entstehung von elliptisch- oder zirkular-polarisiertem Licht habe ich ein Mikrospektroskop mit geradsichtigem Prisma, in Verbindung mit einem Babinet-schen Kompensator verwendet, auch wurde probeweise ein Gitterspektroskop benutzt, welches sich aber nicht bewährte¹⁾.

¹⁾ O. Lehmann, Molekularphysik 2, 590, 1888; Ann. d. Phys. 2, 661, 667, 670, 1900; 16, 162 Anm. 1, 1905 (hier ist die Einrichtung des Mikrospektroskops angegeben); 18, 804, 808, 1905.

Lehmann, Kristallisationsmikroskop.

Die Fig. 38 zeigt ein derartiges Mikroskop mit Wasserkühlschirm, für Beobachtung der Elektrolyse von Jodsilber eingerichtet.

Bei Konstruktion der beschriebenen Mikroskope war ich nicht nur von der Absicht geleitet, möglichst wenig Platz beanspruchende Instrumente zu schaffen, sondern auch den Preis möglichst herunterzudrücken, um denjenigen, die die Erscheinungen beobachten wollen, ohne sofort große Summen für Spezialinstrumente auslegen zu müssen, hierzu Gelegenheit zu geben. Natürlich bleibt daneben das Bedürfnis bestehen, möglichst

vollkommene Instrumente zu schaffen, was nur einer Firma möglich ist, die über die nötigen Kräfte und Kapitalien verfügt. Aus diesem Grunde wandte ich mich nochmals an die Firma C. Zeiss in Jena, und nach längerem Briefwechsel, in welchem ich die zu erfüllenden Bedingungen präziserte, kam dann eine im wesentlichen von Herrn H. Siedentopf ersonnene Konstruktion zustande, welche allerdings noch von der Nebenabsicht beeinflusst war, an den bisherigen Konstruktionen der Firma möglichst wenig zu ändern, derart, daß die neu hinzuzufügenden Teile nachträglich auch an schon vorhandene Mikroskope angepaßt werden könnten, ferner daß

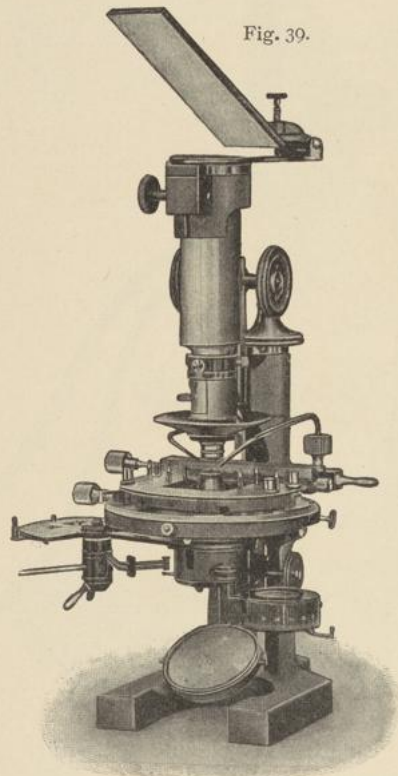
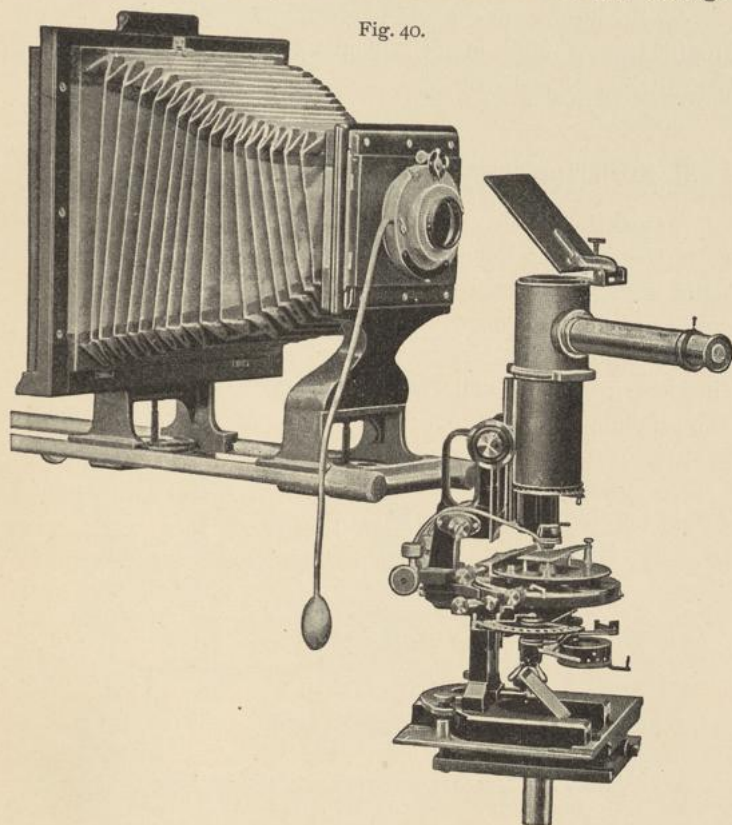


Fig. 39.

dasselbe Instrument sowohl für subjektive Beobachtung, wie auch für Projektion und für „Serienmomentanphotographie während der subjektiven Beobachtung“ gebraucht werden könnte. Fig. 39 zeigt ein derartiges Instrument mit Wasserkühlung des Objektivs für Projektion vorgerichtet. Dabei wird das Licht der Bogenlampe einfach dem Mikroskopspiegel zugeleitet. Brenner und

Polarisator lassen sich herausklappen. In Fig. 40 ist das Instrument in Verbindung mit einer photographischen Kamera dargestellt. Ein seitlich angesetzter Tubus ermöglicht gleichzeitig, die Erscheinungen subjektiv zu beobachten und im richtigen

Fig. 40.



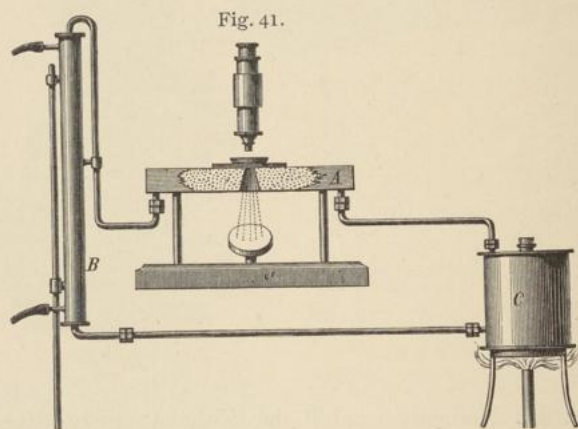
Moment den Momentverschluß der Kamera zu betätigen. Ersetzt man die Kamera durch einen kinematischen Aufnahmeapparat, wie solche die Firma Ernemann in Dresden liefert, so kann man ohne weiteres kinematographische Aufnahmen machen ¹⁾.

¹⁾ Vgl. H. Siedentopf, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 593, 1906 und Prospekt „Gasheizkondensator und Luftkühlvorrichtung“ der Firma C. Zeiss 1906, wo man noch weitere Abbildungen findet; ferner H. Siedentopf und E. Sommerfeldt, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 325, 1907 (Über die Anfertigung kinematographischer Mikrophotographien der Kristallisationserscheinungen) und J. Frick, Physikal. Technik, 7. Aufl. 2(2), 1193, 1909. Bei neueren Versuchen, die Prof. Sommerfeldt in meinem Institut machte, erwies sich eine Vorrichtung analog Fig. 27 (S. 60) noch besser brauchbar.

Das Wesentliche bei den besprochenen Formen des Kristallisationsmikroskops besteht darin, daß die Temperatur rasch geändert und dennoch konstant gehalten werden kann und zwar so, daß ein Temperaturgefälle im Gesichtsfeld vorhanden ist und wegen Berührung der in Betracht kommenden verschiedenen Modifikationen sich niemals weitgehende Unterkühlung oder Überhitzung einstellen kann.

XI. Kristallisationsmikroskope für Temperaturmessungen.

In manchen Fällen genügt es nun nicht, einfach die Existenz einer Umwandlungstemperatur oder die Bildung flüssiger Kristalle usw. nachzuweisen, man möchte vielmehr genau die Höhe der Temperatur kennen, bei welcher die Erscheinungen verlaufen. Für solche Messungen muß die Einrichtung natürlich eine andere sein. Bereits bei meinen ersten Versuchen über die Umwandlungstemperaturen des Ammoniumnitrats machte ich von



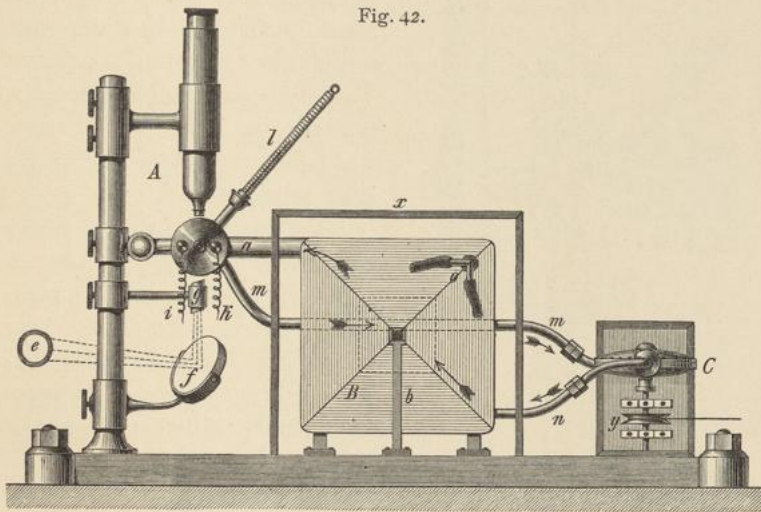
einer solchen Einrichtung Gebrauch. Der ganze, sehr leicht gehaltene Objektisch nebst dem aus Metall bestehenden Spiegel des Mikroskops waren in ein großes mit Öl gefülltes Becherglas eingesetzt, welches auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte¹⁾. Durch einen kräftig betätigten Rührer mußte natürlich die Ausbildung übereinandergelagerter heißer und kalter Schichten verhindert werden.

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 106 Anmerk., 1877.

Bei einer anderen Form (Fig. 41) wurde Dampfheizung benutzt (s. Molekularphysik I, 150, 1888).

Da es nun unbequem ist, über einem großen geheizten Ölbad zu beobachten, zumal solche Beobachtungen wegen der Langsamkeit, mit welcher sich eine gewünschte Temperaturänderung vollzieht, sehr lange Zeit in Anspruch nehmen, kam ich auf den Gedanken, das Öl durch eine kleine Zentrifugalpumpe in Strömung zu erhalten, wobei dann ein kleiner das Präparat enthaltender geschlossener Kasten genügen mußte. Da sich die meisten in Betracht kommenden Präparate in Öl auflösen, mußten sie statt in den kapillaren Raum zwischen Objektträger und Deckglas in ein Kapillarrohr gebracht werden, was allerdings die Beobachtungen sehr erschwerte. Die Fig. 42 u. 43 zeigen

Fig. 42.



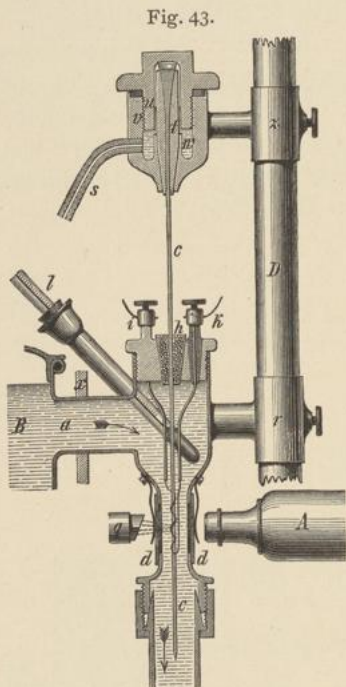
eine derartige Konstruktion. *A* ist der Mikroskoptubus, *B* ein geräumiger kupferner Ölbehälter mit kräftigem Rührwerk und Thermoregulator, *C* die Zentrifugalpumpe, welche, um Erschütterungen zu vermeiden, in fester Verbindung mit einer soliden Wand sein muß. Dieselbe saugt das Öl durch die Rohrleitung *m* an, so daß ein konstanter Strom direkt aus dem Behälter in den Beobachtungskasten fließt, wo die Temperatur mittels des Thermometers *l* abgelesen wird. Um wenigstens vorübergehend an der beobachteten Stelle ein Temperaturgefälle hervorbringen zu können, sind die elektrischen Leitungsdrähte *ik* eingeführt, ver-

mittelst welcher die Kapillare an der beobachteten Stelle plötzlich erhitzt werden kann. Um gleichzeitig den Druck variieren zu können, ist die Verschraubung *svwut* angebracht, welche ermöglicht, die Beobachtungskapillare mit einer Cailletetschen Pumpe in Verbindung zu bringen. Zweckmäßig wird die Kapillare horizontal angeordnet und auch auf der anderen Seite mit der

Druckpumpe verbunden, da sonst eingeschlossene Luftblasen störende Verschiebungen des Präparats bewirken können.

Bei einem Apparat, welchen ich zur Messung von Siedepunkten bzw. Dampfspannungen konstruierte¹⁾, wurde ebenso der sonst übliche Rührer durch eine mittels eines Motors in konstanter Tätigkeit gehaltene Kreiselpumpe ersetzt, die sich, um Wärmeverluste zu vermeiden, im Öl-bade selbst befand.

Verbesserungen beider Apparate, die ich später beschrieben habe²⁾, gelangten nicht zur praktischen Anwendung, da kein besonderes Bedürfnis dafür vorlag, sowie auch namentlich wegen mangelnder Mittel und fehlender Zeit.



Die Auffindung von Stoffen mit drei flüssigen Modifikationen³⁾, die eigentümliche Erhöhung der Stabilität von solchen Modifikationen durch fremde Beimischungen⁴⁾ und die vergeblichen Versuche, welche anderwärts gemacht wurden⁵⁾, diese eigenartigen Erscheinungen, bei welchen dieselbe Modifikation bei geringfügigen Änderungen bald enantiotrop, bald monotrop zu einer anderen erscheint, zu beobachten und quantitativ festzustellen,

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 2, 89 (Fig. 11), 1882.

²⁾ Derselbe, Molekularphysik 1, 151 (Fig. 95 und 96) und 2, 203 (Fig. 415), Leipzig 1888 und 1889, W. Engelmann.

³⁾ Derselbe, Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 750, 1906.

⁴⁾ Derselbe, Ann. d. Phys. 21, 181, 1906.

⁵⁾ Ada Prins, Zeitschr. f. phys. Chem. 67, 689, 1909.

veranlaßten mich, die Versuche, ein bequem zu handhabendes Kristallisationsmikroskop für Temperaturmessungen zu konstruieren, wieder aufzunehmen. So entstanden zwei Formen, welche nachstehend beschrieben werden sollen, von welchen die eine besonders genauen (aber natürlich zeitraubenden) Messungen dienen soll, die andere raschen annähernden Bestimmungen oder Schätzungen.

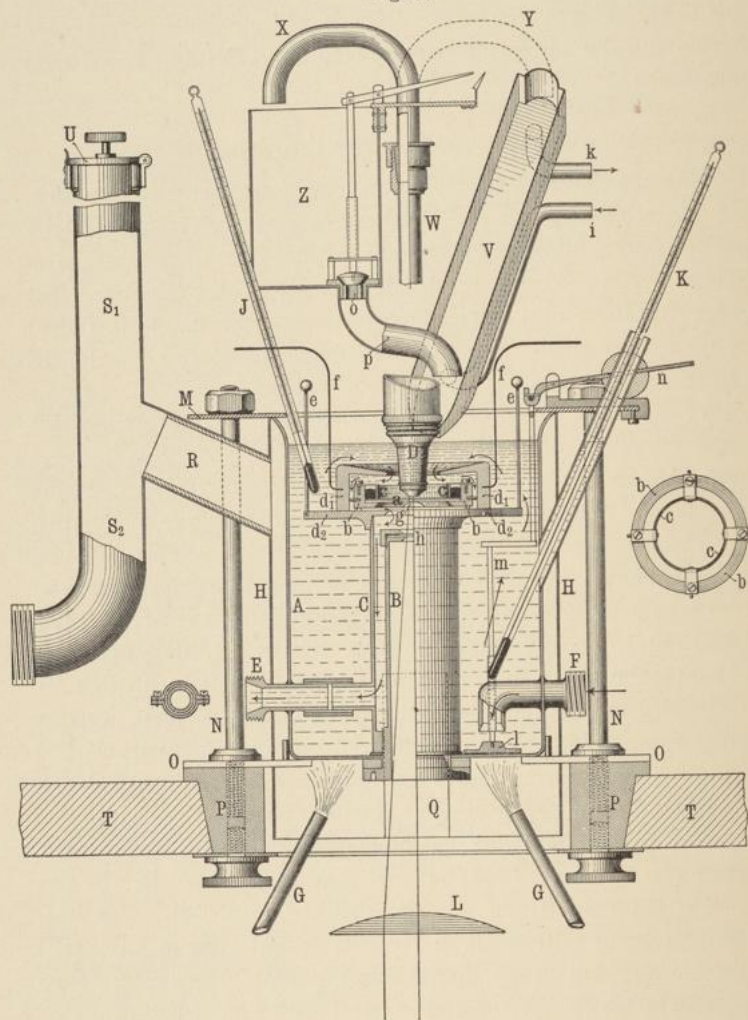
I. Chemisches Mikroskop für thermische Analyse.

Charakteristisch für das erste Instrument, bei welchem sich, wie früher, Objektisch und Präparat in einem geräumigen, heiz- und kühlbaren Ölbad befinden, ist, daß die durch die Zentrifugalpumpe erzeugte Strömung auf beiden Seiten des Objekts radial gegen die Mitte hin, sowie auch davon weggerichtet ist, indem das Öl auf der einen Seite zuströmt, dann die Ränder des Objektträgers umfließt, um auf die andere Seite zu gelangen, und dort wieder abströmt. Der Objektträger ist eine runde etwa 1 mm starke Glasplatte von 30 mm Durchmesser, das Deckglas eine zweite gleich starke aber etwas kleinere Glasplatte, so daß eine ausgedehnte Fläche des Präparats der Beobachtung zugänglich ist. Dasselbe kann während der Beobachtung beliebig hin und her geschoben und nach Beendigung des Versuchs ohne viel Umstände herausgenommen und durch ein anderes ersetzt werden. Heiz- und Kühlrichtung sind so konstruiert, daß trotz der beträchtlichen Ölmasse ein relativ rasches Arbeiten möglich ist.

In Fig. 44 bedeutet *a* den Objektträger mit Deckglas, welcher in den eisernen Rahmen *b* eingelegt ist und durch den schwachen zylindrischen Eisenring *c* mittels vier kleiner oben an dem Rahmen befestigter Federn gegen diesen angedrückt wird. Um Eindringen des Öles in das Präparat zu hindern (mindestens Strömungen, welche das Präparat allmählich auswaschen würden), ist die von *b* und *c* gebildete Rinne mit Quecksilber ausgefüllt. Das Einfüllen geschieht mittels eines Tropfglases mit langem kapillaren Hals, derart, daß dieser in die ausgeflossene Quecksilbermenge eingetaucht bleibt (da sonst einzelne Tropfen entstehen, die sich nicht vereinigen). Über den Rahmen *b* ist der messingene Deckel *d*₁ gestürzt, welcher auf den Objektisch *d*₂ *d*₂ aufgeschliffen ist und auf diesem mittels der aus Stahldraht bestehenden Handgriffe *ff* hin und her geschoben werden kann, wobei sich natürlich der Rahmen *b* mit dem Präparat mitbewegt. Um konstante Zwischen-

räume zwischen beiden zu erhalten, damit das Öl nach allen Richtungen in gleicher Weise durchströmt, ist b auf der Seite mit vier kleinen Vorsprünge (Stiften) versehen, welche d_1 eben

Fig. 44.



berühren. Diese Stifte dienen zugleich (nach Abheben des Deckels d_1 mittels der Griffe ff) zum Herausnehmen des Präparats, indem man einen in vier Haken sich teilenden Griff darüber setzt und so dreht, daß die Haken in die Stifte ein-

greifen. Auf gleiche Weise erfolgt natürlich das Wiedereinsetzen. Dabei entsteht die Schwierigkeit, daß auf der Unterseite des Präparats Luftblasen hängen bleiben, welche den Zutritt des Lichtes hindern und dadurch die Beobachtung erschweren. Um sie zu beseitigen, ist an einer Stelle des Randes eine halbrunde Rinne g in den Rahmen b eingefeuert, durch welche die Luftblasen entweichen, wenn man den Griff mit dem daranhängenden Rahmen während des Einsetzens in pendelnde Bewegung in der Richtung dieser Rinne bringt. Auch in dem Deckel $d_1 d_1$ fangen sich beim Aufsetzen Luftblasen, welche aber leicht entweichen, wenn man ihn einigemal in schaukelnde Bewegung bringt. Natürlich darf während des Einsetzens die Zentrifugalpumpe nicht in Tätigkeit sein, da sonst neue Luftblasen eingesaugt werden.

Damit das Öl in der Richtung der Pfeile zwischen dem Rahmen b und dem Objektisch $d_2 d_2$ passieren kann, ist ersterer mit vier kleinen Füßchen versehen. Der Objektisch ist nur lose auf die Röhre C aufgesteckt und mittels der Griffe ee drehbar, um die Auslöschungsrichtungen der Kristalle ermitteln zu können. Die Beleuchtung der Präparate erfolgt dadurch, daß das Licht einer Gasglühlichtlampe von einem Glassatz, welcher eventuell mit einem gewöhnlichen Spiegel vertauscht werden kann, unter dem Polarisationswinkel reflektiert und durch die Kondenslinse L auf das Präparat konzentriert wird. Zu diesem Zwecke ist der Boden des kupfernen Ölbadens A mit einer oben durch die in Auslöschungsstellung befindliche Glimmerplatte h abgeschlossenen Einstülpung, gebildet durch die Messingröhre B , versehen, so daß das Licht nur eine kleine Strecke im Öl zu durchlaufen hat und daher nicht merklich geschwächt wird.

Nach Durchlaufen des Zwischenraumes zwischen den Röhren B und C gelangt das Öl durch den mit Verschraubung versehenen Tubulus E in die Saugleitung der Pumpe. Die Verbindung der in die Wand des Behälters A eingelöteten Verschraubung mit dem in die Röhre C eingelöteten Ansatzrohr wird durch eine Asbestmuffe bewirkt, welche durch eine Rohrschelle angepreßt wird, wie die danebenstehende Querschnittsfigur andeutet. Von der Pumpe kehrt das Öl durch die Druckleitung zurück, zunächst in den ebenfalls in den Behälter A eingelöteten, mit Verschraubung versehenen, knieförmig gebogenen Tubulus F , welcher es gegen den durch Bunsenbrenner (GG , im ganzen bis sechs

Stück) erhitzten Boden des Behälters *A* ausströmen läßt. Von hier aus steigt es in die Höhe, und zwar wegen des großen Querschnitts des Behälters sehr langsam, so daß es mit gleichmäßiger Temperatur oben ankommt und nun wieder radial gegen das Präparat zuströmt. Die Temperatur wird dort mittels des Thermometers *Ƴ* abgelesen. Das zweite Thermometer *K*, welches in größerer Tiefe eingesetzt ist, wo völlige Ausgleichung der Temperaturunterschiede noch nicht stattgefunden hat, dient nur zur Kontrolle, ob diese Temperaturunterschiede (gewöhnlich 1—2°) nicht allzu groß sind. Mittels eines beweglichen Thermoelements, dessen zweite Lötstelle sich in einem auf konstanter Temperatur gehaltenen Wasserbade befindet, kann man sich überzeugen, daß in den oberen Teilen des Behälters und dicht am Präparat die Temperatur überall dieselbe ist, welche von dem Thermometer *Ƴ* angezeigt wird. Um nicht durch die Flammengase belästigt zu werden, ist der Behälter *A* von dem eisernen Mantel *H* umgeben, welcher durch das seitliche Rohr *R* mit dem Schornstein *S*₁ verbunden ist und bei *Q* eine Klappe zur Einführung eines Fidibus zum Anzünden der Gasflammen enthält. Um erhebliche Abkühlung des Öles beim Durchlaufen der Pumpe zu vermeiden, ist diese ebenfalls in einen heizbaren Ölbehälter eingesetzt, welcher tunlichst auf gleicher Temperatur gehalten wird, wie der Behälter *A*. Um Erschütterungen durch den Betrieb der Pumpe zu verhindern, welche scharfe Beobachtung des Präparats unmöglich machen würden, sind sowohl der Behälter mit der Pumpe, wie auch der mit letzterer direkt gekuppelte und gut ausbalancierte treibende Elektromotor auf einem soliden Fundament aus Zement oder an einer starken Wand befestigt. Die Leitungsröhren sind dünne, möglichst kurze Messingröhren. Der Behälter *A* wird durch den eisernen Ring *M* mittels der Schraubbolzen *N* gegen die Vorsprünge *OO* des Einsatzes *P* in der schweren gußeisernen Grundplatte *TT* des Mikroskops gepreßt. Der für andere Zwecke vorhandene drehbare Einsatz *P* wird natürlich bei dieser Verwendung vollkommen festgeklemmt.

Das Mikroskopobjektiv *D* (gewöhnlich wird *C* von Zeiss benutzt) taucht in das Öl ein und darf, um Schwächung des Lichtes und Störung durch Schlieren im Öl zu vermeiden, nicht allzu großen Abstand vom Präparat haben. Der den Tubus tragende auf einer in der Grundplatte *TT* befestigten Säule aufgeschraubte Arm hat ein Scharnier mit Anschlag, so daß der

Tubus leicht in horizontale Stellung gebracht werden kann, falls etwa das Präparat herausgehoben oder eingesetzt werden soll. Bei länger dauernder Erhitzung quillt Kanadabalsam aus den Linsen hervor, man muß dieselben daher zeitweise reinigen, falls man nicht vorzieht, ein Objektiv ohne solche Kittung zu verwenden. Natürlich müssen die Verschraubungen hinreichend dicht sein, damit nicht Öl zwischen die Linsen eintritt.

Man beobachtet zweckmäßig sowohl bei steigender wie bei fallender Temperatur, und zwar in raschem Wechsel mehrmals, wobei die Fehler infolge etwa vorhandener Temperaturunterschiede an verschiedenen Stellen des Öls immer geringer werden.

Will man von einer hochgelegenen Temperatur rasch zu einer weit niedrigeren übergehen, so muß der Behälter künstlich gekühlt werden. Zu diesem Zwecke kann der Schornstein S_1 oben durch einen Deckel U (mit einschnappender Feder) abgeschlossen und durch den Ansatz S_2 mit einem gleichfalls direkt mit einem Elektromotor gekuppelten, gut ausbalancierten und solid fundamentierten Ventilator verbunden werden.

Für beträchtliche Temperaturerniedrigung ist aber noch ausgiebigere Kühlung erforderlich. Zu diesem Zwecke dient Wasserkühlung durch die mit doppeltem, von kaltem Wasser durchströmtem Boden versehene Rinne V . Das Kühlwasser strömt bei i ein, bei k aus. Um das Öl zu veranlassen, seinen Weg über die Rinne zu nehmen, ist das Ventil l an dem Gestänge m angebracht, derart, daß beim Verschieben der Kugel an dem Stabe n die Öffnung von F verschlossen wird. Weil sich das Druckrohr gabelt zwischen F und dem nach oben verlaufenden Rohr W , wird nunmehr das Öl durch dieses strömen und, wenn das gekrümmte Ende X in die punktierte Lage (Y) gedreht wird, auf die Rinne gelangen und über diese stark abgekühlt in den Behälter A . Auf der Rückseite ist die Rinne mit einem Abtropfblech versehen, damit Wassertropfen, die sich auf dem kalt gehaltenen Boden durch Kondensation der Luftfeuchtigkeit bilden, nicht in das Öl gelangen können.

Die Rinne nimmt natürlich eine erhebliche Menge von Öl auf, auch wird durch die Abkühlung das Volumen des Öles im Behälter A kleiner. Infolgedessen kann es sich ereignen, daß durch die Öffnung des Deckels $d_1 d_1$ neben dem Objektiv D Luftblasen eingesaugt werden, unter das Präparat gelangen und die Beleuchtung stören. Aus diesem Grunde muß es möglich sein,

den Ölvorrat rasch zu ergänzen. Dazu dient der Ölbehälter *Z* mit Ventil *o* und Abflußröhre *p*. Wird das Ventil gehoben, so fließt Öl aus diesem Behälter ebenfalls auf die Rinne *V* und gelangt so in den Behälter *A*.

Wird die Wasserkühlung außer Tätigkeit gesetzt und wieder erwärmt, so steigt das Öl im Behälter *A* so hoch, daß Überlaufen eintreten kann. Um dies zu verhindern, wird für kurze Zeit das Ventil *l* geschlossen und das gekrümmte Ende *Y* des Rohres *W* so gedreht, daß das Öl in den Behälter *Z* einfließt.

Ein mittels dieses Mikroskops aufgenommenes Diagramm — die Zustände der Mischungen von Cholesterylcaprinat und Paraazoxyanisol darstellend — zeigt Fig. 45. Die Abszissen geben den Prozentgehalt an Paraazoxyanisol, die Ordinaten die Temperaturen¹⁾.

II. Elektrische Heizvorrichtung für Kristallanalyse.

Die Vorrichtung stellt eine Verbesserung der älteren (nicht beschriebenen) elektrischen Heizvorrichtung dar, deren ich mich anfänglich, solange es noch nicht gelungen war, einen Apparat für Momentanmikrophotographie bei gleichzeitiger, subjektiver Beobachtung des Präparats zu konstruieren²⁾, bediente, um die in meinem Buche „Flüssige Kristalle“³⁾ enthaltenen Photographien herzustellen, da es auf solche Art möglich war, die Temperatur sehr konstant zu erhalten, so daß die Gebilde relativ lange Zeit unveränderlich blieben⁴⁾.

Die verbesserte Konstruktion ist in Fig. 46 u. 47 dargestellt. Die Heizspiralen *a* und *b* (Fig. 46) bestehen je aus $3\frac{1}{2}$ Windungen von 0,7 mm starkem Platindraht und sind mit den Enden in ovale Löcher in den kupfernen Elektroden eingesteckt, in welchen sie durch kleine Keile aus hartem Messingdraht festgehalten werden. Die Enden zweier dieser Elektroden *cc* tauchen wie bei meinem elektrolytischen Objektisch⁵⁾ in zwei am Objektisch *C* isoliert

¹⁾ Bezüglich der näheren Erklärung sei verwiesen auf meine zurzeit im Druck befindliche Abhandlung über Dimorphie und Mischkristalle bei flüssig-kristallinen Stoffen in der Zeitschr. f. physik. Chemie.

²⁾ J. Frick, Physik. Technik, 7. Aufl., 1 (1), 619 (Fig. 1993), 1904.

³⁾ O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, W. Engelmann.

⁴⁾ Eine neue Form nach Dr. Jentsch wurde mir vor einigen Monaten von der Firma E. Leitz in Wetzlar zur Prüfung zugesandt. Dieselbe ist ebenfalls für manche Zwecke brauchbar, doch scheint mir die nachstehend beschriebene den Vorzug rascherer Regelung der Temperatur und leichterer Zerlegbarkeit zu haben.

⁵⁾ Siehe J. Frick, Physik. Technik, 7. Aufl., 2 (1), 161, 1907.

befestigte Quecksilbernäpfe *BB*, welchen Strom von 12 Volt von einer großzelligen Akkumulatorenbatterie zugeleitet wird. Die anderen Enden sind durch den messingenen Bügel *d* (Fig. 47) verbunden, so daß also die Heizspiralen hintereinander geschaltet sind. Befestigt sind die Elektroden mittels der vier Schrauben *eeee*, durch

Fig. 46.

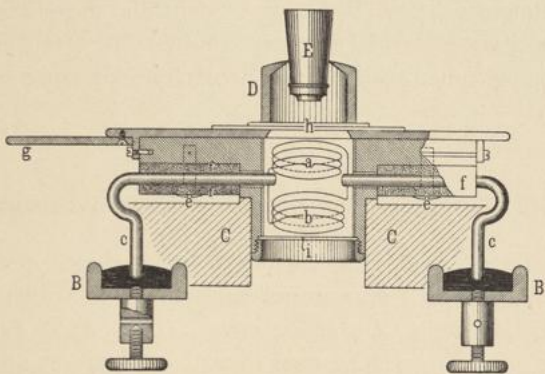
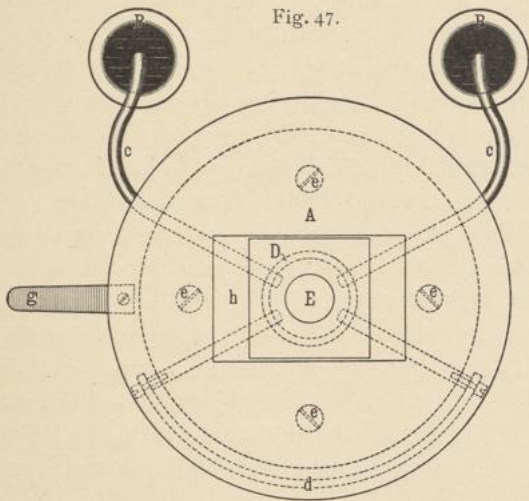


Fig. 47.



welche die Vulkanfaserplatten *ffff*, zwischen welche sie eingelegt sind, gegen die Platte *A* des Objektischeinsatzes gepreßt werden. Die Höhlung dieses Einsatzes, in welcher sich die Heizspiralen befinden, ist mit Asbest ausgekleidet, um zu raschen Übergang der Wärme auf die Metallmassen des Objektisches zu hindern. Sie ist unten abgeschlossen durch eine dünne Glimmerscheibe *i*

(in Auslöschungsstellung), oben durch das Präparat, d. h. den Objektträger *h*, welcher auf einem Drehtischchen mit Griff *g* liegt. Letzteres ist angebracht, um die Auslöschungsrichtungen von Kristallen ermitteln zu können.

Um Luftströmungen von oben abzuhalten, ist das lose, leichte, messingene Gehäuse *D* aufgesetzt, welches mit seinem ganzen Rande auf dem Deckglas aufsteht und durch die Öffnung seines Deckels das Objektiv knapp durchläßt. Bei Temperaturschätzungen muß natürlich stets derselbe Objektträger benutzt werden¹⁾.

XII. Die Entdeckung scheinbar lebender Kristalle.

Wie bereits oben (S. 45) erwähnt, bezogen sich meine ersten Untersuchungen an Ammoniumoleat (schon vor Entdeckung des flüssig-kristallinen Zustandes, etwa 1885²⁾, auf die Entstehung von Myelinformen, welche man damals als häutige, aus kleinen festen Kriställchen bestehende Niederschlagsformen betrachtete. Sie treten gewöhnlich als Schläuche, häufig in spiralig gewundenem Zustand auf und zeigen infolge fortwährender Veränderung eigentümliche Bewegungen. Die Erkenntnis, daß es sich keineswegs um breiige Aggregate fester Kriställchen, sondern um zusammenhängende, durch Zusammenfließen flüssiger Kristalle entstandene schlauchartige Gebilde handelt, brachte weitere Aufklärung der Bewegungserscheinungen, welche zunächst als Arbeitsleistungen der Oberflächenspannung gedeutet wurden. Die Entstehung der Myelinformen schien deshalb an das Zusammenreffen zweier verschiedenartiger Flüssigkeiten gebunden. Ende des Jahres 1905 gelang mir nun, bei einem mir zur Untersuchung von D. Vorländer in Halle zugesandten Präparate, dem Paraazoxyzimtsäureäthylester (insbesondere bei der Kristallisation desselben aus heißem Monobromnaphtalin) höchst merkwürdige flüssig-kristallinische Gebilde zu beobachten, die in ihrer Form und in ihrer Fähigkeit zu wachsen, sich zu bewegen, zu teilen und zu kopulieren ganz an niedrige Organismen er-

¹⁾ Ich gebrauche einen Quarzglasobjektträger, bezogen von der Firma W. C. Heraeus in Hanau, Preis 15 *ℳ*

²⁾ O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 522, 1888; Wied. Ann. **56**, 771, 1895.

innerten¹⁾, so daß sich naturgemäß die Frage aufdrängte, kommt nicht diesen Gebilden wirkliches Leben zu?

Die nähere Untersuchung ergab, daß auch diese Gebilde als Myelinformen aufzufassen sind, die dadurch entstehen, daß sich zunächst Tröpfchen übersättigter Lösung ausscheiden, an deren Oberfläche sich — infolge geringerer Oberflächenspannung — die flüssigen Kristalle zu einer zusammenhängenden Schicht ausbreiten, einen hohlen Sphärokristall bildend, welcher aber wegen der Gestaltungskraft der flüssigen Kristalle das Bestreben hat, sich zu einem Schlauch von gleichmäßiger Dicke mit kugeligen Enden auszustrecken. Es handelt sich hier um einen Gleichgewichtszustand zwischen Oberflächenspannung (d. h. Kohäsion) und Gestaltungskraft (d. h. Expansivkraft oder Molekularbewegung), bei dessen Störung z. B. von selbst Teilung des Gebildes in zwei oder mehr Stücke eintreten kann, wie sich ein Wasserstrahl in Tropfen auflöst. Wirkliches Leben, welches charakterisiert ist durch Empfindung, Bewußtsein und Willensäußerungen im Sinne der Selbsterhaltung und zum Zwecke des Wohlbefindens weisen diese Gebilde ebensowenig auf wie ein anderer Kristall, selbst wenn er infolge der Kristallisations-, Gestaltungs- oder molekularen Richtkraft ebenfalls Bewegungserscheinungen hervorzurufen vermag.

Sind aber nicht die Kräfte in physikalischer Hinsicht dieselben wie die Muskelkraft und sonstige mechanische Kräfte, welche wir bei Organismen wahrnehmen? Die Arbeitsleistungen dieser letzteren Kräfte haben ihre Quelle in chemischer Energie. Dem Organismus gelingt die außerordentlich nützliche direkte Umsetzung von chemischer Energie in mechanische Bewegung, während unsere thermodynamischen Maschinen nur unter großen Verlusten indirekt unter vorheriger Erzeugung von Wärme mechanische Arbeit aus chemischer Energie gewinnen. Die Kristallisationskraft vermag gleiches zu leisten wie die Muskelkraft und nur diese. Daß dies der Fall, ist erst deutlich geworden, seit, wie oben (S. 28) dargelegt, durch die Auffindung der flüssigen Kristalle die alten Theorien der Polymorphie und Amorphie endgültig widerlegt erscheinen. Sind nämlich zwei polymorphe Modifika-

¹⁾ O. Lehmann, Chemikerzeitung 30, 1, 1906; Ann. d. Phys. 19, 22, 407, 1906; Archiv f. Entwicklungsmechanik d. Organismen 21, Heft 3, 1906; 26, 483, 1908; Biolog. Zentralbl. 28, 481, 1908 usw. Man sehe ferner J. Frick, Physik. Technik, 7. Aufl., 2 (2), 1363 u. ff., 1909.

tionen molekular verschieden, so ist die bei der Umwandlung verschwindende, in mechanische Arbeit umgesetzte Energie eine Art chemischer Energie, und von hier gibt es (durch die ganz analogen Umwandlungsvorgänge bei lockeren sogenannten Molekülverbindungen) alle Übergänge zu den eigentlichen atomistischen chemischen Reaktionen.

Der eingangs erhobene Einwand, das Wachstum eines Kristalles setze Löslichkeit voraus, die Materien, aus welchen Lebewesen bestehen, seien dagegen geradezu durch absolute Unlöslichkeit charakterisiert, fällt, seitdem die Entdeckung der Homöotropie flüssiger Kristalle gelehrt hat, daß solche auch bei völliger Unlöslichkeit lediglich durch Zusammenfließen winziger Partikelchen wachsen können, wie namentlich das Entstehen der Myelinformen beweist.

Trotz der Weichheit dieser Substanzen, welche vergleichbar ist derjenigen der Organismen, tritt hier molekulare Richtkraft auf wie bei starren Kristallen — die eigentliche Ursache der Kraftäußerungen —, wahrscheinlich nicht nur bei Myelinformen, sondern auch bei Lebewesen. Das nähere Studium dieser Kräfte erscheint daher von größtem Interesse, selbst wenn das Ergebnis nur die Schaffung eines künstlichen Muskelmotors wäre, dessen Wirkungsgrad den unserer gegenwärtigen Kraftmaschinen übertrifft und bei gleichem Gewicht Leistungen ermöglicht, wie sie beispielsweise die Vögel hervorzubringen vermögen, die eben hierdurch befähigt sind, zu fliegen, während unseren heutigen Flugmaschinen immer noch ein hinreichend leichter zuverlässiger Motor fehlt.

XIII. Molekularmechanik und Elektronik.

Eine Kristallplatte zwischen gekreuzten Nicols gedreht, wird viermal hell und dunkel, eine Glasplatte nicht. Die Logik nötigt deshalb, ganz abgesehen vom Grund dieser Erscheinung, der Kristallplatte eine Struktur zuzuschreiben, und dies gilt auch für die flüssigen Kristalle, mögen sie selbst so leicht fließen wie Wasser. Nur vom Standpunkt der Molekulartheorie sind die Erscheinungen bei flüssigen Kristallen zu begreifen, und die Untersuchung der Kraftwirkungen lehrt uns, daß wir die Moleküle mit Kräften begabt betrachten

müssen¹⁾, wie wenn im Inneren der Moleküle Elektrizitätsteilchen (Elektronen) in äußerst rascher kreisender Bewegung sich befänden, ein Resultat, zu welchem aus ganz anderen Gründen auch die neuentdeckten Erscheinungen der Radioaktivität geführt haben. Die Begründung einer Molekularmechanik, welche geeignet ist, die Umsetzung der chemischen Energie in mechanische aufzuklären, setzt also vor allem das Studium der Kraftwirkungen bewegter Elektronen voraus, der Elektronik, welche ihren Ausgangspunkt genommen hat von dem Studium der elektrischen Entladungen in Gasen. Auch hierzu vermochte das Kristallisationsmikroskop Beiträge zu leisten²⁾. Es gibt aber kaum ein Gebiet der Physik, in welchem die Elektronen nicht eine Rolle spielen, eben weil sie in allen Molekülen enthalten sind und durch ihre Bewegung die Molekularkräfte hervorbringen³⁾. Deshalb greift die Entdeckung der flüssigen Kristalle, welche das Spiel der Molekularkräfte aufs reinsteste zu erforschen gestattet, sehr tief ein in die gesamte physikalische Forschung und in alle verwandten Zweige menschlichen Wissens.

XIV. Demonstrationen mittels des Kristallisationsmikroskops.

Bei Demonstrationen sollen die wesentlichsten Erscheinungen in möglichst charakteristischer Form bei minimalem Zeitaufwand vorgeführt werden. Selbst für denjenigen, welcher im Gebrauch des Mikroskops erfahren ist, ist nun aber das Aussuchen geeigneter Präparate, welche diesen Bedingungen entsprechen, eine umständliche und zeitraubende Arbeit. Ich gebe deshalb nachstehend eine Zusammenstellung solcher Versuche, wie ich sie gelegentlich für Vorträge in Paris⁴⁾ (auf Wunsch der Société Française de Physique) ausgewählt und bereits anderweitig publiziert habe⁵⁾.

¹⁾ O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **10**, 553, 1909 und Archives d. sc. phys. et nat., Genève **28**, 205, 1909.

²⁾ O. Lehmann, Wied. Ann. **11**, 686, 1880; Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen, Halle a. S. 1898, W. Knapp; J. Frick, Physik. Technik, 7. Aufl., **2** (2), S. 763 u. ff., 1909.

³⁾ Über Schwierigkeiten, welche der Elektronentheorie entgegenstehen, siehe O. Lehmann, Boltzmannfestschrift 1904, S. 287 und Verh. d. Karlsr. nat. Ver. **17**, 34, 1904; K. Przibram, Wien. Akad., 21. April 1910.

⁴⁾ O. Lehmann, Journ. de Phys. **8**, 713, 1909. Ein ähnlicher Aufsatz ist enthalten in meiner Schrift: Flüssige Kristalle, Myelinformen und Muskelkraft, München 1910, Isaria-Verlag.

⁵⁾ Derselbe, Physik. Zeitschr. **10**, 553, 1909.

Versuch 1. Man bringt α -naphthylaminsulfosaures Natrium¹⁾ auf einen Objektträger mit etwas Wasser, deckt ein flaches Uhrglas (die konkave Seite nach oben) darauf, erwärmt, bis sich das Salz bis auf wenige Reste aufgelöst hat und läßt dann unter dem Mikroskop abkühlen. Die sich bildenden streng regelmäßigen Kristalle eignen sich zur Erläuterung der herkömmlichen Kristalldefinition. Wenn man das Präparat zwischen gekreuzten Nicols dreht, werden die Kristalle je viermal hell und dunkel. Bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen sieht man die Kristalle immer in regelmäßigen polyedrischen Formen wachsen.

Versuch 2. Läßt man in gleicher Weise Salmiak kristallisieren, so bilden sich Skelette, ähnlich Schneestern.

Versuch 3. Setzt man zu einem Salmiakpräparat noch Kupferchlorid, so scheiden sich, bei passendem Mischungsverhältnis, unförmliche Mischungen mit Kupferchlorid-Chlorammonium in feinsten Verteilung aus, bei welchen man schon nach der Lage der Auslöschungsrichtungen erkennen kann, daß es sich um Parallelverwachsung handelt. Somit können auch Moleküle verschiedenartiger Stoffe orientierend aufeinander einwirken.

Versuch 4. Wird das Kupferchlorid durch Eisenchlorid ersetzt (nur wenig), so entstehen gleichmäßig rotgelb gefärbte Würfel von Salmiak, die höchstwahrscheinlich durch parallele Einlagerung von Molekülen des Doppelsalzes derselben entstehen. Falls ursprünglich Reste von reinem Salmiak vorhanden waren, lassen sich auch Kristalle beobachten, die im Innern farblos, außen rotgelb sind, bei welchen also parallele Richtungen nicht gleichwertig sind.

Versuch 5. Läßt man, wie bei Versuch 1, Mekonsäure aus Wasser kristallisieren, nachdem man in die Mitte des Präparats eine kleine Menge Gentianaviolett gebracht hat, so entstehen dichroitische blau gefärbte Kristalle, die gekrümmt und verzweigt sind (ähnlich den Eisblumen an gefrorenen Fensterscheiben), um so stärker, je intensiver die Färbung. Sie beweisen, daß Einlagerung fremder Moleküle Form und Struktur der Kristalle stört, sowie deren Wachstumsgeschwindigkeit bedeutend vermindert.

¹⁾ Zweckmäßig reinigt man es vor dem Gebrauch durch Umkristallisieren in großen Kristallen, oder man verlange derart gereinigtes.

Versuch 6. Schmilzt man Benzoin mit etwas Kolo-phonium unter gewöhnlichem Deckglas, kühlt rasch durch Auflegen des Präparats auf Quecksilber, wodurch die Masse amorph erstarrt, und erwärmt dann vorsichtig unter dem Mikroskop, so bilden sich Sphärokristalle.

Versuch 7. Schmilzt man (sehr wenig) Ammoniumnitrat ebenfalls unter ebenem Deckglas und beobachtet die Erstarrung zwischen gekreuzten Nicols, so erkennt man an dem Wechsel der bunten Interferenzfarben den Eintritt der polymorphen Umwandlungen, welche beim Erwärmen bei denselben Temperaturen rückgängig werden. (Bei Wasserzusatz erkennt man die Formen.)

Versuch 8. Ein wie bei Versuch 1 hergestelltes Präparat von α -naphthylaminsulfosaurem Natrium mit relativ wenig Wasser läßt (zwischen gekreuzten Nicols) zunächst großblättrige Kristalle einer labilen Modifikation beobachten, die allmählich von den rhombischen Tafeln der gewöhnlichen Modifikation aufgezehrt werden. Infolge ihrer leichteren Löslichkeit ist nämlich die Lösung übersättigt bezüglich der stabilen Modifikation.

Versuch 9. Man erwärme sirupartiges Ammoniumoleat¹⁾ mit wenig (etwas Wasser enthaltendem) Alkohol unter einem großen flachen Uhrglas, wie bei Versuch 1, bis nahe zum Sieden, indem man das Deckglas mehrmals abhebt und wieder aufsetzt, um eine gute Mischung zu erzeugen. Es müssen schließlich noch einige ungelöste Portionen des Oleats da und dort übrig sein. Nun lasse man zwischen gekreuzten Nicols abkühlen. Die auftretenden, im ersten Moment sehr kleinen, schlank pyramidalen Kriställchen fließen rasch zu größeren zusammen. Beim Bewegen des Deckglases fließen sie mit der Flüssigkeit um Hindernisse (z. B. Luftblasen) herum, sich bieugend und streckend gemäß dem Verlauf der Stromlinien, wie wenn sie nur mit Doppelbrechungsvermögen begabte Teile der Flüssigkeit selbst wären.

Wird die Krümmung eines Kristalls zu stark, so tritt eine Art Knick ein; der Kristall ist nunmehr ein knieförmiger Zwilling (vgl. S. 50).

¹⁾ Es ist nicht jede Modifikation geeignet. Die hier gemeinte ist zu beziehen von E. Merck, chemische Fabrik in Darmstadt, und von Dr. Simon Gärtners chem. Privatlaboratorium in Halle a. S., Dorotheenstr. 9. Lecithin aus verdünntem Alkohol gibt ähnliche, schon in gewöhnlichem Licht sichtbare Kristalle, der Versuch ist aber schwieriger.

Ebenso bilden sich Zwillinge, auch Durchkreuzungszwillinge, wenn sich zwei Kristalle annähernd in rechtem Winkel treffen. Sie fließen dann wohl auch zusammen, nehmen aber nicht einheitliche Struktur an, sondern bleiben als Komponenten des Zwillings erhalten.

Versuch 10. Sehr auffällig zeigt sich die Wirkung der molekularen Richtkraft, wenn man ein vorwiegend flüssige Kristalle des Ammoniumoleats und nur wenig Lösungsmittel enthaltendes Präparat durch Hin- und Herschieben des Deckglases auf dem Objektträger (stets in parallelen Richtungen) kräftig deformiert. Alle Kristalle sind parallel geworden und haben einheitliche Struktur angenommen (erzwungene Homöotropie), so daß sie beim Drehen des Objektisches alle gleichzeitig hell und dunkel werden. Auch falls sie zu einer netzartigen oder völlig zusammenhängenden Masse zusammengeflossen sind, löscht diese beim Drehen des Objektisches einheitlich aus. Längsrichtungen und Auslöschungen stehen senkrecht zu den Verschiebungsrichtungen, wie wenn die Moleküle kleine einachsige Walzen wären, die sich durch das Hin- und Herrollen parallel gerichtet hätten, senkrecht zur Verschiebungsrichtung.

Versuch 11. Versetzt man ein Präparat mit etwas Magdalarot und Olivenöl, so erscheinen die Kristalle im polarisierten Licht dichroitisch, d. h. sie werden beim Drehen des Objektisches abwechselnd rot und farblos.

Läßt man das Präparat längere Zeit stehen, so verlieren sich scheinbar Dichroismus und Doppelbrechung, in Wirklichkeit haben sich die Molekülachsen vertikal zu den Glasflächen gestellt, die Massen sind „pseudoisotrop“ geworden, wie man leicht erkennt, wenn man das Präparat schief in den Strahlengang bringt oder durch Andrücken des Deckglases mittels der Präpariernadel die Anordnung der Moleküle stört.

Pseudoisotrope Massen von größerer Ausdehnung erscheinen durchzogen von Streifen, wie wenn eine ölige Flüssigkeit beigemischt wäre. Zwischen gekreuzten Nicols erscheinen die Streifen überall hell, wo sie nicht zufällig den Nicoldiagonalen parallel sind. Diese „öiligen Streifen“ sind Stellen, wo die Molekülachsen sich nicht senkrecht zum Glas eingestellt haben, sondern parallel, weil dort infolge Ausscheidung einer öiligen Verunreinigung die direkte Berührung mit dem Glas gehindert ist.

Versuch 12. Besonders schön zeigen sich die öligen Streifen bei Reinitzers Cholesterylbenzoat, wenn man eine (nicht zu dünne) Schicht unter ebenem Deckglas schmilzt und zwischen gekreuzten Nicols bis zum Auftreten dieser Streifen abkühlen läßt. Drückt man mit der Präpariernadel auf das Deckglas, so erkennt man leicht, daß die Masse flüssig ist.

Versuch 13. Einzelne Kristallindividuen sind bei dem vorigen Versuch nicht zu erkennen. Auch Isolation derselben durch Zusatz eines Lösungsmittels ermöglicht dies kaum, weil die Individuen zu klein sind und nur im dunkeln Grau I.O., und sehr blaß erscheinen. Nimmt man aber Olivenöl als Lösungsmittel, so bildet sich eine andere in größeren Individuen auftretende stärker brechende flüssig-kristallinische Modifikation, welche durch das Auftreten von Cholesteryloleat stabil gemacht wird. Bei diesen Mischkristallen kann man (bei dickerer Schicht) das Zusammenfließen ähnlich wie beim Ammoniumoleat sehen, wenn auch die Kristallindividuen bedeutend kleiner sind.

Versuch 14. Ein besonders schönes Präparat zur Beobachtung des Zusammenfließens der Kristalle ist Vorländers Paraazoxybenzoesäureäthylester, vorausgesetzt, daß er genügend rein ist¹⁾. Man schmilzt eine (nicht zu dünne) Schicht unter Beigabe von etwas Xylol unter ebenem Deckglas und reguliert nun die Temperatur unter gleichzeitiger Anwendung von Heiz- und Kühlvorrichtung so, daß die flüssigen Kristalle (lange dünne einachsige Prismen) abwechselnd wachsen und sich wieder auflösen. Im polarisierten Licht erscheinen sie dichroitisch, namentlich bei Zusatz von etwas Paraazophenetol.

Versuch 15. Kommen Kristalle von Ammoniumoleat oder Paraazoxybenzoesäureäthylester mit einer Luftblase in Berührung, so breiten sie sich darauf aus infolge ihrer geringeren Oberflächenspannung, ähnlich wie zähes Öl. Die Molekülachsen stellen sich dabei überall senkrecht zur Oberfläche, so daß eine Art hohler Sphärokristalle entsteht.

Am auffälligsten zeigt sich die Erscheinung, wenn man Paraazoxybenzoesäureäthylester unbedeckt schmilzt und nun

¹⁾ Zu beziehen von Dr. Simon Gärtners chem. Privatlaboratorium in Halle a. S., Dorotheenstr. 9, welches auch alle im folgenden genannten Stoffe liefert. Photographien findet man in meinem Buch „Flüssige Kristalle“, Leipzig 1904, Tafel 3 bis 5. Letzteres war bereits im Druck, als mir die Substanz von Herrn Vorländer zugesandt wurde. Die Tafeln mußten deshalb zwischen die das Ammoniumoleat darstellenden eingeschoben werden.

bis zum Auftreten der flüssigen Kristalle unter dem Mikroskop erkalten läßt. Die Oberfläche bedeckt sich mit annähernd gleich großen, dicht zusammengedrängten Linsen, ähnlich „Fettaugen“, deren Verhalten im polarisierten Lichte an das der Sphärökristalle erinnert.

Versuch 16. Die Ausbreitung der flüssigen Kristalle von Ammoniumoleat kann auch an der Oberfläche isotroper Flüssigkeitstropfen erfolgen, doch reicht hier die Oberflächenspannung nicht zu, Kugelform zu erzwingen, sondern es entstehen Zylindergebilde, sogenannte Myelinformen (z. B. beim Zusammenbringen von Olein und Ammoniak). Die auffälligsten Myelinformen, die sogenannten „scheinbar lebenden Kristalle“, erhält man, indem man etwas von Vorländers Paraazoxyzimtsäureäthylester (möglichst rein) in einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge von reinem Monobromnaphthalin in der Nähe des Schmelzpunkts auflöst und sodann unter dem Mikroskop (bei 300 bis 800 facher Vergrößerung in natürlichem Licht) erkalten läßt, indem man durch gleichzeitige Betätigung von Heizung und Kühlung die Temperatur so regelt, daß sich eben flüssige Kristalle bilden. Die Schicht darf nicht zu dünn sein und muß noch ungelöste Partien der Substanz enthalten. In der Nähe der letzteren ist die Konzentration zu hoch, es bilden sich nur kugelige Massen, in größerer Entfernung ist sie zu klein, man erhält überhaupt keine flüssigen Kristalle, sondern nur feste (in Form langer Nadeln). Man muß also da suchen, wo nur vereinzelte flüssige Kristalle (rundliche Massen) auftreten und wird dann bald lange Schlangen, bakterienartige Stäbchen usw. bemerken, die sich wurmartig schlängelnd bewegen, kopulieren, teilen oder auch plötzlich zu Kugeln kontrahieren. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen die Kugeln schwarze Kreuze.

Versuch 17. Bei den bisher besprochenen flüssigen Kristallen hindert die Gestaltungskraft die Wirkung der Oberflächenspannung, so daß keine vollkommenen Kugeln entstehen. Vollkommen runde Kristalltropfen erhält man dagegen bei der flüssig-kristallinen Modifikation von Gattermanns Paraazoxyanisol. Es empfiehlt sich folgende Mischung (in Gewichtsteilen), welche man unter gewöhnlichem Deckglas schmilzt und bei geeigneter Temperatur bei 100 bis 300 facher Vergrößerung beobachtet: Paraazoxyanisol 63,8, Paraazoxyphenetol 25,5, Paraazoxyphenetol 6,3, Kolophonium 2,5, Olivenöl 1,9.

Im polarisierten Licht zeigen die Tropfen Dichroismus¹⁾, zwischen gekreuzten Nicols schwarze oder graue Kreuze usw.

Versuch 18. Schmilzt man reines Paraazoxyanisol zwischen gut gereinigtem Objektträger und reinem Deckglas, läßt bis zum Erstarren zwischen gekreuzten Nicols abkühlen und erwärmt dann wieder bis zur Umwandlung in die flüssig-kristallinische Modifikation, so bleiben die vorhandenen hellen und dunklen Felder mehr oder weniger deutlich erhalten, ja sie treten selbst wieder auf, nachdem man etwas (aber nicht viel) über den Schmelzpunkt erhitzt hat. Offenbar haftet auch noch über dem Schmelzpunkt eine dünne Schicht von Molekülen der festen Kristalle am Glase, welche durch ihre Richtkraft flüssige Kristalle mit parallelen Molekülen erzeugen.

Versuch 19. Verwendet man im vorigen Fall eine Linse als Deckglas, so erhält man in der Stellung der Aufhellung die Newtonschen Farbenringe, namentlich nach wiederholtem Hin- und Herschieben der Linse, wodurch die am Glase haftenden festen Moleküle parallel gerichtet werden, was einheitliche Aufhellung der flüssig-kristallinischen Modifikation zur Folge hat.

Versuch 20. An der Grenze von Paraazoxyphenetol und Cholesterylcaprinat bilden sich Mischkristalltropfen, insofern sich etwas von der letzteren Substanz in die Kristalltropfen der ersteren einlagert. Letztere verlieren infolgedessen die kugelförmige Gestalt und nehmen die Form von Ellipsoiden oder beiderseits zugespitzten Zylindern²⁾ an, welche häufig zu knieförmigen Zwillingen oder zu Drillingen vereinigt auftreten. In gleicher Weise wie diese Übergangsformen zu den polyedrischen flüssigen Kristallen des Cholesterylcaprinats könnten durch Mischung Übergänge bis zu festen Kristallen, d. h. solchen, welche eine Elastizitätsgrenze besitzen, hergestellt werden.

Versuch 21. Ebenso wie bei festen Kristallen fremde Beimischungen Störungen verursachen, gilt dies auch bei flüssigen. So kann z. B. die Doppelbrechung derart vermindert werden, daß lebhaftere Interferenzfarben bei relativ großer Dicke auftreten, bei welcher die reine Substanz nur das Weiß (bzw. Gelb) höherer Ordnung zeigt. Zur Erzeugung von Kristall-

¹⁾ Besonders bei Einschaltung eines blaßblauen Glases oder Verwendung eines blauen Objektträgers.

²⁾ Zylindrische Formen erhielt ich namentlich bei Ersatz des Caprinats durch den Paratolyläther des Cholesterins, welchen ich Herrn Blü m n e r verdanke.

tropfen, welche zwischen gekreuzten Nicols schöne Interferenzfarben zeigen, empfiehlt sich deshalb folgende Mischung: Paraazoxyanisol 97,0, Azobenzol 0,77, Kolophonium 1,55, Olivenöl 0,77. Die Schicht (unter gewöhnlichem Deckglas) muß sehr dünn sein. Derart gepreßte Tropfen zeigen natürlich eine etwas andere Struktur als dicke; symmetrische schwarze Kreuze, wie bei letzteren, können nicht beobachtet werden.

Versuch 22. Zusatz von Kolophonium bei Herstellung der Kristalltropfen von Paraazoxyphenetol bedingt eine eigentümliche Verdrehung der Struktur, die sich schon durch spiralförmige Verdrehung der in natürlichem Licht sichtbaren Schlieren äußert, ganz besonders aber durch Rotation der Tropfen entgegengesetzt der Richtung des Uhrzeigers. Die Rotationsgeschwindigkeit ist um so größer, je größer die Temperaturdifferenz zwischen unten und oben. Man benutzt zur Demonstration dasselbe Präparat wie bei Versuch 17, erwärmt aber stärker und verstärkt entsprechend auch den kühlenden Luftstrom.

Versuch 23. Der Einfluß des Kolophoniums macht sich auch dadurch geltend, daß starke Drehung der Polarisations-ebene auftritt, so daß die schwarzen Kreuze und anders geformten Streifen, welche die normalen Kristalltropfen zwischen gekreuzten Nicols zeigen, in graue oder farbige übergehen, sofern nicht zufällig die Dicke derart ist, daß die Drehung 180° oder ein vielfaches davon beträgt. Durch Drehen des Analysators kann man die farbigen Kreuze in schwarze verwandeln. Empfehlenswert ist folgende Mischung, welche man in sehr dünner Schicht unter ein ebenes Deckglas bringt: Paraazoxyphenetol 67,5, Paraazoxyanisol 29,0 und Kolophonium 3,5.

Versuch 24. Schmilzt man einige kleine Körnchen von Paraazoxyphenetol mit etwas Kolophonium unter einer plankonvexen Linse als Deckglas, wie bei Erzeugung der Newtonschen Ringe, so sieht man (nach innigem Verrühren der Masse durch schaukelnde Bewegung der Linse) das Zentrum umgeben von Zonen, in welchem die Kreuze usw. dunkel erscheinen, abwechselnd mit solchen, wo sie nur schwach sichtbar sind. Drehen des Analysators oder Polarisators bedingt, daß sich die Ringe erweitern oder verengen. Auch mittels des Polarisators oder Analysators allein erhält man Ringzonen, die sich bei Drehung erweitern oder verengen infolge der Drehung der Richtung stärkster Absorption.

Versuch 25. Ebenso wie bei festen Kristallen fremde Beimischungen das Wachstumsvermögen beeinträchtigen können, derart, daß statt weniger großer Kristalle viele kleine entstehen, ist dies auch bei flüssigen der Fall. Solche kleine Kristalltropfen fließen wohl zu größeren zusammen, es stellt sich aber keine einheitliche Struktur her, da die Dicke eines Individuums nicht über eine bestimmte Grenze wachsen kann. So entstehen aus Lamellen von gleichmäßiger Dicke zusammengesetzte Tropfen, die so leicht fließen wie Wasser und dennoch ihre Struktur, die durch feine Schraffierung zum Ausdruck kommt, auch bei heftigster Strömung unverändert bewahren. Bei passendem Mischungsverhältnis kann die Schraffierung so fein sein, daß mehr als 1000fache Vergrößerung dazu gehört, sie wahrzunehmen oder nur auftretende Beugungsfarben ihre Anwesenheit verraten¹⁾. Besonders geeignet ist eine Mischung von etwa gleichen Teilen von Gattermanns Dibenzalbenzidin und Äthoxybenzalazin mit so viel Kolophonium, daß einzelne Tropfen entstehen. Da Äthoxybenzalazin schwer zu erhalten ist, empfiehlt sich für gewöhnliche Demonstrationen die Mischung: Dibenzalbenzidin 47,6, Anisaldazin 38,1, Kolophonium 14,3.

Versuch 26. Durch fremde Beimischung kann ferner die gegenseitige Richtkraft der Moleküle so reduziert werden, daß die Adsorptionswirkung des Glases überwiegt und die Tropfen pseudoisotrop werden. Bei passendem Mischungsverhältnis zeigt dies ein Gemenge von Paraazoxyphenetol mit Paraazoxyzimtsäureäthylester. Bequemer ist die vorerwähnte Mischung von Dibenzalbenzidin, Äthoxybenzalazin und Kolophonium, wenn man dieselbe längere Zeit erhitzt und infolgedessen chemisch verändert hat²⁾.

¹⁾ Richtiger vielleicht Schillerfarben aus dem S. 54 besprochenen Grunde.

²⁾ Sehr lehrreich ist ferner ein Präparat, welches auf der einen Seite aus dem Paratolyläther des Cholesterins besteht, auf der anderen Seite aus Cholesterylchlorid. In der Mischzone bilden sich bei etwa gleichem Mischungsverhältnis ellipsoidische Kristalltropfen, die sofort zu einer pseudoisotropen Schicht zusammenfließen, rechts und links davon bilden sich Schichtkristalltropfen, deren Schraffierung um so feiner ist, je weiter sie von der Mitte entfernt sind. Schließlich erscheinen sie von gleicher Form wie die flüssigen Kristalle der reinen Stoffe. Beim Zusammenfließen dieser Schichtkristalltropfen entstehen pseudoisotrope Massen mit öligen Streifen, welche sich aber bei weiterem Abkühlen in zwei flüssig-kristallinische Schichten trennen. Bei Ersatz der Para- durch die Meta-Verbindung zeigt die schräge Trennungsfläche der beiden Schichten zwischen gekreuzten Nicols dunkle, d. h. pseudoisotrope Längsstreifen, dazwischen erscheint die Masse grau oder bei Einschaltung eines

Versuch 27. Ein Stoff, welcher zur Beobachtung der Pseudoisotropie ganz besonders geeignet ist, ist Vorländers Anisalamidoazotoluol. Eine sehr dünne Schicht davon unter ebenem Deckglas geschmolzen, wird beim Auftreten der flüssig-kristallinen Modifikation beim Abkühlen ganz von selbst pseudoisotrop (bei anderen Präparaten ist meist Andrücken des Deckglases mit der Präpariernadel nötig). Zwischen gekreuzten Nicols erscheint die Masse vollständig schwarz, ohne das sonst auftretende Netz der hellen öligen Streifen. Drückt man nun aber in der Mitte des Präparats mit der Spitze der Präpariernadel auf das Deckglas, so entsteht dort ein System von Farbenringen, durchzogen von schwarzem Kreuz, welches überallhin mitwandert, wohin man auch die Spitze verschiebt, und alsbald wieder verschwindet, wenn man zu drücken aufhört.

Versuch 28. Manche Stoffe treten in zwei flüssig-kristallinen Modifikationen auf, also im ganzen in drei flüssigen Zuständen. Zuerst beobachtete ich dies bei Cholesterylcaprinat von F. M. Jaeger (S. 53). Man schmilzt eine kleine Menge unter ebenem Deckglas und läßt zwischen gekreuzten Nicols erkalten, bis nahe zum Auftreten der festen Modifikation. Nun erwärmt man wieder, bis die Masse grau wird. Diese graue gesprenkelte Masse ist die bei höherer Temperatur stabile flüssig-kristallinische Modifikation. Durch abwechselndes Erwärmen und Kühlen kann man ihre Grenze gegen die andere (gewöhnlich gelblich erscheinende) beliebig hin und her wandern lassen.

Versuch 29. Die einzelnen Kristallindividuen sind beim vorigen Versuch schwer zu erkennen. Weit deutlicher zeigt die Erscheinung, wie Vorländer fand, Anisalparamidozimtsäureäthylester (bei genügender Reinheit). Die beim Abkühlen der Schmelze zuerst auftretende Modifikation ist tropfbarflüssig-kristallinisch und wird sofort nach ihrer Entstehung pseudoisotrop, so daß nur die Stellen des Randes, welche nicht mit den Glasflächen in Berührung sind, zwischen gekreuzten Nicols hell erscheinen. Bei weiterer Kühlung bilden sich dann in dieser

Glimmerblättchens abwechselnd mit Additions- und Subtraktionsfarben. Das Licht ist also elliptisch polarisiert und die Richtung der großen Achse der Ellipse ist abwechselnd nach rechts und links um 45° gegen die Nicoldiagonalen gedreht. Vermutlich handelt es sich hier um „Schwebungen der Homöotropie“, wie auf S. 52, Anm. 4 erläutert. Die Präparate verdanke ich E. Blümner in Karlsruhe, welcher sie im Laboratorium von Herrn C. Engler dargestellt hat.

schwarz erscheinenden pseudoisotropen Masse die schlank pyramidalen Kristalle der zweiten flüssig-kristallinen Modifikation.

Versuch 30. Die beiden flüssig-kristallinen Modifikationen der Cholesterylverbindungen, können sich miteinander mischen in einem Verhältnis, welches durch die Temperatur (und wahrscheinlich auch den Druck) bestimmt ist. Die Mischung gibt sich kund durch Auftreten prächtiger Farben im reflektierten Licht oder zwischen gekreuzten Nicols, derart, daß mit sinkender Temperatur, also zunehmendem Gehalt an der in niedrigerer Temperatur stabilen Modifikation, alle Farben des Spektrums von Violett bis Rot durchlaufen werden. Gleichzeitig tritt Drehung der Polarisationssebene bzw. elliptische und zirkulare Polarisation auf. Man kann die Farben schon sehen bei reinem Cholesterylacetat, bei welchem sie Reinitzer entdeckt hat (S 46, ohne Erkenntnis ihrer Ursache). Dieses Präparat bildet ferner beim Erstarren zwischen gekreuzten Nicols prächtige Interferenzfarben zeigende Sphärokristalle (bei genügender Dicke und erst raschem, dann langsamerem Abkühlen).

Versuch 31. Besonders geeignet zur Demonstration der Farbenerscheinungen ist eine Mischung von Cholesterylpropionat 50, Cholesterylacetat 30, Cholesterylbenzoat 18, Paraazoxyphenetol 2. Vorteilhaft ist es, in die Mitte ein Körnchen von reinem Cholesterylpropionat zu bringen, damit wenigstens dort sicher die rote Farbe auftritt, wenn sie an anderen Stellen (wegen zu geringer Menge dieses Bestandteils) ausbleiben sollte. Die Mischung hat den Vorzug, daß sie lange auch noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig-kristallinisch bleibt. Man beobachtet die Farben mit freiem Auge auf dunklem Hintergrunde¹⁾.

Versuch 32. Bei einem Präparat von Cholesterylcaprinat (besser Cholesterylchlorid) unter ebenem Deckglas, welchem auf einer Seite etwas Paraazoxyphenetol zugesetzt ist, sieht man zwischen gekreuzten Nicols unter dem Mikroskop ein prächtiges Spektrum durch das Gesichtsfeld wandern vor der Umwandlung der zuerst auftretenden, als graue gesprenkelte Masse erscheinenden flüssig-kristallinen Modifikation in die zweite, besonders nachdem man sie durch Andrücken des Deckglases mittels der Präpariernadel pseudoisotrop gemacht hat. Vereinzelt in der Masse liegende Nadeln von Paraazoxyphenetol umgeben sich mit far-

¹⁾ Schöne Farben zeigt auch eine Mischung von 4 Cholesterylcaprinat mit 6 Paraazoxyphenetol.

bigen Höfen. Hervorragend schön ist ein Präparat, bei welchem das Paraazoxyphenetol durch Cholesterylchlorid ersetzt ist. Hier bildet sich ein lange andauerndes Doppelspektrum, die Mitte ist violett, die beiden Ränder sind rot.

Anleitung zu weitergehenden Demonstrationen habe ich in einer besonderen kleinen Schrift¹⁾ gegeben. Zur raschen Ausführung der Versuche empfiehlt sich die Beschaffung eines Kastens mit folgenden Präparaten²⁾ (die Versuche sind daneben verzeichnet):

Laut. Nr.	Präparate	Auszuführende Versuche
1	Paraazoxyzimtsäureäthylester	Scheinbar lebende Kristalle
2	Monobromnaphthalin	
3	Phenol mit Wasser	Ausscheidung von Tropfen
4	Wasser	
5	Anilin	Niederschlagsbildung
6	Kobaltchlorürlösung	
7	Methylenjodid, blaugefärbt	Emulsionsbildung
8	Mineralöl, rotgefärbt	
9	Salzsäure	Anilinschwarzendriten
10	Gelatine	Elektrische Diffusion
11	Kongorot	
12	Bordeauxrot	
13	Eosin (gelblich)	
14	Acetal mit Florentinerlack	Elektrische Kraftlinien
15	α -naphthylaminsulfosaures Natrium	Polarisation
16	Metanitroparatoluidin	Dichroismus
17	Jodsilber	Zähflüssige Kristalle
18	Quecksilberjodid	Umwandlungstemperatur
19	Ammoniumnitrat	Fünf feste Modifikationen
20	Eisenchlorür	Dissoziationstemperatur
21	Quecksilberorthoditolyl	Monotropie
22	Kristallzucker	Amorphie
23	Cholesterylbenzoat	Ölige Streifen
24	Olivöl	Fließende Kristalle
25	Ammoniumoleat	
26	Alkohol	
27	Paraazoxybenzoesäureäthylester	
28	Xylol	Tropfbar flüssige Kristalle
29	Paraazoxyphenetol	
30	Paraazoxyanisol	
31	Kolophonium	Schichtkristalltropfen
32	Dibenzalbenzidin	
33	Äthoxybenzalazin	

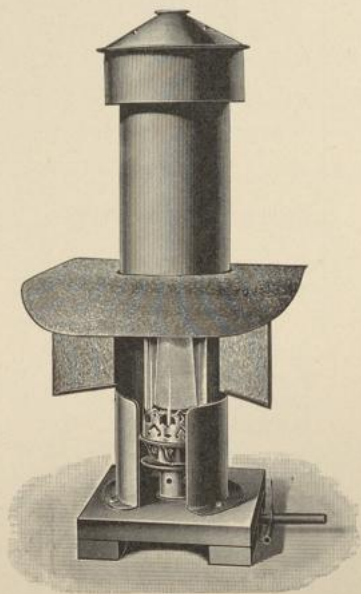
¹⁾ O. Lehmann, Die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen a. N. 1907, J. F. Schreiber, mit 109 meist farbigen Figuren im Text, Preis M 2,20.

²⁾ Zu beziehen von Dr. Steeg & Reuter in Homburg v. d. Höhe.

Lauf. Nr.	Präparate	Auszuführende Versuche
34	Anisaldazin	Pseudoisotropie
35	Methoxyzimtsäure	
36	Paraazophenetol	
37	Salmiak	Künstliche Färbung
38	Salmiak mit Eisenchlorid	
39	Phtalsäure	
40	Modebraun	
41	Meconsäure	Schmelz- und Lösungsprobe
42	Gentianaviolett	
43	Benzoin	
44	Naphthalin	Mischkristalle
45	Lithiumchlorid	
46	Chlorkalium	Ätzfiguren
47	Chinondihydroparadicarbonsäureester	
48	Succinylobernsteinsäureester	Kontaktbewegung
49	Gelbes Blutlaugensalz	Kristallskelette
50	Gummigutt in Alkohol	Hofbildung
51	Jodoform	Skelettbildung
52	Safranin	
53	Ammoniumsulfat	
54	Zinnchlorürlösung	Trichitenbildung
55	Bleizucker	
56	Styphninsäure	Krümmung
57	Kaliumbichromat	
58	Cholesterylacetat	Sphärokristalle
59	Cholesterylcaprinat	
60	Anisalparamidozimtsäureäthylester	Zwei flüssig-krist. Modifikationen
61	Anisalamidoazotoluol	Pseudoisotropie
62	Cholesterylpropionat	Farbenerscheinung
63	Cholesterylchlorid	
64	Phtalsäure	
65	Chinon	Schichtkristalle
66	Tetramethylammoniumjodid	
67	Chrysoidinchlorhydrat	
68	Salmiak mit wenig Kupferchlorid	Schiebung
69	Salmiak mit viel Kupferchlorid	
70	Protocatechusäure	
71	Silbernitrat	Umwandlung von Mischkristallen
72	Natronsalpeter	
73	Salpeter	
74	Chlor-, Brom- und Jodammonium	Zerspringende Kristalle
75	Cadmiumchlorid	
76	Ölsäure mit Olivenöl u. Alkohol rot gefärbt	Myelinformen
77	Ammoniak	
78	Lecithin	
79	Cetylalkohol	
80	Glycerin	
81	Cholesterin	
82	Stearinsäure	

Als Lichtquelle benutze ich in der Regel künstliches Licht, gewöhnlich eine Gasglühlichtlampe von der in Fig. 48 dar-

Fig. 48.



gestellten Form, bei welcher das Auge durch einen Blechschirm gegen das direkte Licht geschützt ist, während durch Reflexion an den beiden mit weißer Asbestpappe belegten Flügeln genügende Helligkeit entsteht, um die Utensilien auf dem Tisch erkennen und bequem arbeiten zu können. Der Aufsatz ist oben mit Drahtnetz zum Erwärmen von Präparaten versehen ¹⁾, muß aber, um das Abströmen der heißen Luft gegen den Beobachter hin zu hindern, auf dieser Seite geschlossen sein. Er wird beim Anzünden wegen der sonst auftretenden Explosionen aufgeklappt.

Steht elektrischer Strom zur Verfügung, so kann man eine Nernstlampe benutzen, welche dicht vor den Spiegel des Mikroskops gesetzt wird, zweckmäßig unter Zwischenschaltung einer gerippten oder mattierten Glasplatte oder einer Zylinderlinse. Solche Beleuchtung in Verbindung mit der elektrischen Heizvorrichtung empfiehlt sich namentlich bei Verwendung zahlreicher Mikroskope, bei welchen die Präparate nicht gewechselt werden, wie dies bei Demonstrationen in größerem Kreise unerlässlich ist.

XV. Flüssige Kristalle und Urheberrecht.

Bei Abfassung der vorliegenden Schrift leitete mich vor allem der Gedanke, demjenigen, welcher eigene Studien mittels des Kristallisationsmikroskops ausführen will, eine gedrängte

¹⁾ Zum Halten der Präparate benutze ich dabei eine selbstklemmende Pinzette mit breiten Backen, welche von der Firma Wachenfeld u. Schwarzschild in Kassel (zu 1,20 M.) zu beziehen ist.

Übersicht über die wichtigsten Formen zu geben, wie sie sich der Reihe nach auf Grund der hervorgetretenen Bedürfnisse entwickelt haben; denn auf solchem Wege wird der Zweck der einzelnen Teile sowie der des Ganzen am besten verständlich.

Ein zweites Ziel war, besonders mit Rücksicht auf den Anlaß, welcher zur Abfassung geführt hatte, an einem einfachen Beispiel zu zeigen, daß sich das physikalische Institut der Fridericiana nicht nur mit der Lehre der Wissenschaft beschäftigt, sondern auch an deren Weiterentwicklung durch Erforschung neuer Naturerscheinungen tätigen Anteil nimmt.

Wenn ich hierbei nicht die in Gelehrtenkreisen übliche „Bescheidenheit“ habe walten lassen, welche dem Autor verbietet, auf seine eigene Person hinzuweisen und dieselbe in den Vordergrund zu stellen¹⁾, so geschah dies in Anbetracht eines dritten Zieles, welches mir von besonderer Bedeutung erscheint.

Dieses dritte Ziel war, an dem behandelten einfachen, leicht zu analysierenden Beispiel auf ungesunde Zustände im wissenschaftlichen Leben hinzuweisen, welche durch die ungemein rasche Entwicklung der Physik in den letzten Jahrzehnten geschaffen worden sind und nicht nur im Interesse der Erhaltung der Wissenschaft selbst, sondern auch in dem von Recht und Gerechtigkeit durchaus beseitigt werden sollten; sind doch Recht und Gerechtigkeit die Grundlagen eines jeden Staatswesens!

Ich muß dies hervorheben, da mich sonst der Leser leicht der Ruhmredigkeit zeihen könnte. Wer sich die Mühe nimmt, meine älteren Arbeiten durchzusehen, wird finden, daß ich früher stets so knapp wie möglich berichtete, in völlig sachlicher und anspruchsloser Form, ohne alle Hinweise auf unrichtige Auffassungen von anderer Seite, ohne jede Geltendmachung von Prioritätsansprüchen. Wissenschaftliche Forschung an sich war stets meine Freude, und Neues gefunden zu haben, gewährte mir größte Befriedigung, sowie jeder Fortschritt der Wissenschaft überhaupt für mich ein Genuß ist. Daß andere genau ebenso

¹⁾ Manchmal ist diese „Bescheidenheit“ übrigens ziemlich genau das Gegenteil von dem, was man unter dem Worte zu verstehen pflegt, insofern die Darstellung den Eindruck erweckt, als sei alles Vorgetragene geistiges Eigentum des Verfassers, derselbe habe weit mehr geleistet als wirklich der Fall ist. Recht und Ordnung scheinen mir geradezu zu fordern, daß eine wissenschaftliche Arbeit stets genaue Zitate bringt, aus welchen die Urheber der behandelten Beobachtungen und Ideen (wohl zu unterscheiden von späteren Bearbeitern) ohne weiteres erkannt werden können.

empfinden und denken würden, war mir selbstverständlich; wenn also meine Ergebnisse mißachtet, übersehen oder gar als irrig hingestellt wurden, so glaubte ich als sicher annehmen zu können, die Zukunft werde ohne jedes Zutun von meiner Seite Wandel schaffen. Die Abfassung ausführlicher Berichte mit polemischen und historischen Erörterungen schien mir zudem bei der immer höher steigenden Flut literarischer Erzeugnisse durchaus nicht im Interesse des Fortschritts der Wissenschaft; denn wie soll die ohnedies spärliche Zeit für wissenschaftliche Forschung wirksam ausgenützt werden, wenn der größte Teil durch unfruchtbare Lektüre absorbiert wird? Wie häufig befindet sich der Mensch im Irrtum und glaubt sich verkannt; wohin kämen wir aber, wollten alle diese Irrungen und Klagen in Druckschriften niedergelegt werden! Wer der Wissenschaft ergeben ist, hat von selbst das Bestreben, immer und überall die Wahrheit zu suchen, und bringt naturgemäß gleichstrebenden Kollegen volles Vertrauen entgegen. Bleibt das Rechte auch zeitweise verborgen, mit vereinten Kräften wird es schließlich doch gefunden werden. Jede neue Errungenschaft findet einmal ihren Weg in die Welt, wenn auch manchmal erst lange nach dem Tode ihres Urheberers; sie ist der Menschheit nicht verloren.

In einem Punkte nun stimmt freilich die Rechnung nicht; denn wer forschen will, braucht nicht wenige Mittel, und wer eine Stellung erringen will, die ihm solche bietet, muß einen akademischen Ruf erlangen, der eben ordnungsgemäß nur erfolgen kann auf Grund anerkannter wissenschaftlicher Arbeiten. Anerkennung nach dem Tode ist leider dafür ohne Nutzen.

So kommt es denn, daß auch auf dem Gebiete der rein idealen wissenschaftlichen Betätigung sich Bestrebungen anderer Art einmischen, die erkennen lassen, daß der Mensch immer Mensch bleibt mit all seinen Unvollkommenheiten und Fehlern, welche im gewöhnlichen Leben dazu nötigen, Ordnung zu halten durch Errichtung gesetzlicher Schranken, zu deren Einhaltung der einzelne nötigenfalls mit Gewalt gezwungen werden muß.

Beispielsweise enthält das „Bürgerliche Gesetzbuch“ folgende Bestimmungen:

§ 812. „Wer durch die Leistung eines anderen oder in sonstiger Weise auf dessen Kosten etwas ohne rechtlichen Grund erlangt, ist ihm zur Herausgabe verpflichtet . . .“

§ 823. „Wer vorsätzlich oder fahrlässig . . . das Eigentum oder ein sonstiges Recht eines anderen widerrechtlich verletzt, ist dem anderen zum Ersatze des daraus entstehenden Schadens verpflichtet . . .“

§ 824. „Wer der Wahrheit zuwider eine Tatsache behauptet oder verbreitet, die geeignet ist, den Kredit eines anderen zu gefährden oder sonstige Nachteile für dessen Erwerb oder Fortkommen herbeizuführen, hat dem anderen den daraus entstehenden Schaden auch dann zu ersetzen, wenn er die Unwahrheit zwar nicht kennt, aber kennen muß . . .“

§ 830. „Haben mehrere durch eine gemeinschaftlich begangene unerlaubte Handlung einen Schaden verursacht, so ist jeder für den Schaden verantwortlich . . .“

§ 242 des Strafgesetzbuches bestimmt: „Wer eine fremde bewegliche Sache einem anderen in der Absicht wegnimmt, dieselbe sich rechtswidrig zuzueignen, wird wegen Diebstahls mit Gefängnis bestraft. Der Versuch ist strafbar.“

Als die Elektrizität in die technische Praxis Eingang fand und Manche unrechtmäßigerweise aus vorhandenen Leitungsnetzen Ströme abzweigten, um sich kostenlos Licht und Kraft zu verschaffen, entstand die Frage, ist Diebstahl von Elektrizität strafbar? Der Jurist mußte die Frage verneinen, denn Elektrizität ist keine „bewegliche Sache“, — ebensowenig elektrische Energie, die eigentlich allein gestohlen werden kann. Es bedurfte eines neuen Reichsgesetzes (vom 9. April 1900), um Stromdiebe bestrafen zu können.

Der Diebstahl von geistigem Eigentum wurde durch das Gesetz vom 19. Juni 1901, betreffend das Urheberrecht an Werken der Literatur und Kunst, geregelt. Danach ist z. B. Abdruck von Ausarbeitungen wissenschaftlichen, technischen oder unterhaltenden Inhalts, auch wenn Vorbehalt der Rechte fehlt, unzulässig. Aus Zeitungen können die Artikel abgedruckt werden, die nicht mit einem Vorbehalt versehen sind, doch nur unter deutlicher Angabe der Quelle. Wird letztere unterlassen, so kann auf Geldstrafe bis 150 *M* erkannt werden. Zeitungen, die Unwahres verbreiten, können zur Aufnahme einer Berichtigung gezwungen werden (Pressegesetz) usw.

Neue Erfindungen, die eine gewerbliche Verwertung gestatten, können nach dem Gesetz vom 7. April 1891 durch Erwerbung

Lehmann, Kristallisationsmikroskop.

eines Patents derart geschützt werden, daß der Patentinhaber ausschließlich befugt ist, die betreffenden Erzeugnisse gewerbsmäßig herzustellen, in Verkehr zu bringen, feilzuhalten oder zu gebrauchen.

Die Schaffung derartiger Sondergesetze zeigt, daß auch für das wissenschaftliche Gebiet die ersterwähnten allgemeinen Gesetze nicht zureichend sind und daß, so bedauerlich und unglaublich dies auch erscheinen mag, Verfehlungen gegen Recht und Gerechtigkeit, die nun einmal die Grundlage jeder staatlichen Ordnung sind, ja sogar selbstsüchtige Übergriffe von Stärkeren den Schwächeren, insbesondere minder kapitalkräftigeren, gegenüber auch auf diesem Gebiete vorkommen, namentlich seitdem durch die gewaltige Entwicklung von Wissenschaft und Technik die Übersicht sehr erschwert ist.

Nimmt man selbst an, die Moral sei in wissenschaftlichen Kreisen eine so fein ausgebildete, daß an absichtliche Benachteiligung eines anderen gar nicht gedacht werden könnte, so bleiben immer noch unabsichtliche Verfehlungen, die ausreichend sind, ganze Existenzen zu ruinieren. Jedenfalls lebt gar mancher Wehrlose in der beständigen Furcht, es könnten die Früchte seiner Arbeit anderen zugewendet und er selbst schließlich beschuldigt werden, sie diesen gestohlen zu haben, mindestens aber, es könne durch Verschweigen seiner Resultate und ungebührliches Hervorheben der Ergebnisse anderer seine Tätigkeit in schlechten Ruf gebracht, Existenz und Ehre geschädigt werden.

Und selbst derjenige, welcher sich in gesicherter Position befindet, hat Grund zu wünschen, seine Ehre möge gegen den Verdacht, sich derartiger unlauterer Manipulationen zu seinem Vorteil bedient zu haben, in völlig einwandfreier für jedermann erkennbarer Weise geschützt sein.

Daß Besorgnisse dieser Art durchaus nicht immer ganz grundlos oder gar lächerlich sind, zeigt namentlich das riesenmäßige Anwachsen der Zahl der Patentanmeldungen und die oft unglaublich lange Dauer von Patentstreitigkeiten. Auf wissenschaftlichem Gebiete, wo sich neue Ideen sehr langsam im Laufe von Jahren oder Jahrzehnten, wenn nicht Jahrhunderten, gewöhnlich durch das Zusammenwirken oder den Kampf sehr vieler Forscher entwickeln, ist das Problem, den eigentlichen Urheber herauszufinden, oft ein völlig unlösbares, und damit schwindet die Möglichkeit, Mißbräuche und unberechtigte Handlungsweisen,

von welchen wir annehmen, daß sie in allen Fällen ohne Absicht völlig unbewußterweise erfolgen, mit Klarheit aufzudecken und die dadurch veranlaßten Schäden wenigstens nachträglich, wenn auch lange nach dem Tode der davon Betroffenen, wieder gut zu machen.

Die Geschichte des Kristallisationsmikroskops und der damit gemachten Entdeckungen, namentlich die der flüssigen Kristalle, ist ein fast einzig dastehender leicht analysierbarer Ausnahmefall, weil lange Jahre hindurch außer mir niemand sich damit beschäftigte und bis vor wenigen Jahren die Möglichkeit der Existenz flüssiger Kristalle gar nicht in Betracht kam, ja sogar, als ich darauf aufmerksam machte, zunächst als völlig ausgeschlossen betrachtet wurde, weil mit den allgemein angenommenen Definitionen und Theorien in unlösbarem Widerspruch stehend.

G. Quincke¹⁾ behauptet freilich, bereits J. D. Forbes habe in einer vor etwa 60 Jahren erschienenen Abhandlung²⁾ von fließenden Kristallen (des Gletschereises) gesprochen. Wer sich aber die Mühe nimmt, die Arbeit nachzulesen, wird finden, daß dort nicht einmal das Wort Kristall vorkommt, geschweige eine Erörterung über fließende Kristalle. Quincke befindet sich also im Irrtum. Obschon ich nun hierauf alsbald hingewiesen habe³⁾, wird, da Quincke seine Behauptung nicht ausdrücklich zurückgezogen hat und dem Leser die Zeit fehlt, die Angelegenheit näher zu prüfen, dieser zu der Meinung kommen, die Sache sei unentschieden! Semper aliquid haeret!

Bald im Scherz, dann aber auch wieder im Ernst hat man daran erinnert, Herakleitos habe bereits 500 Jahre v. Chr. den Satz aufgestellt „Alles fließt“, dies schließe auch die Existenz fließender Kristalle ein. Meinen Beobachtungen zufolge sind aber keineswegs alle Kristalle flüssig, es gibt vielmehr auch feste, welche nur unter besonderen Umständen, nämlich bei einem die Elastizitätsgrenze übersteigenden Druck fließen können. Das ist gerade die Hauptsache meiner Entdeckung, daß auch Kristalle ohne Elastizitätsgrenze existieren. Davon wußte aber Herakleitos so wenig, wie von dem Begriff der Kristalle überhaupt!

¹⁾ G. Quincke, Verhandl. d. deutsch. phys. Ges. 10, 615, 1908.

²⁾ J. D. Forbes, Phil. Trans., 208, London 1846.

³⁾ O. Lehmann, Ann. d. Phys. 27, 1099, 1908.

W. Nernst¹⁾ verkündet kurzerhand: „Die Erscheinung, daß es bis zu gewissem Grade biegsame und selbst plastische Kristalle gibt, ist seit langem bekannt.“ Der angehende Chemiker, welcher sich des Nernstschen Lehrbuches bedient, muß also, namentlich weil sonst relativ reichlich Zitate gegeben werden, auf die Meinung kommen, ich hätte mir die Entdeckung einer längst bekannten Sache angemäßt.

In der vierten Auflage des Buches (S. 98) wird die Entdeckung der flüssigen Kristalle Fr. Reinitzer zugeschrieben²⁾. Daß Reinitzer niemals eine Schrift über flüssige Kristalle geschrieben, überhaupt niemals die Bezeichnung „flüssige Kristalle“ in einer seiner Arbeiten gebraucht hat, wird nicht berücksichtigt; ebenso wenig, daß er die in Frage kommenden trüben Schmelzen für ein Gemisch fester, wenn auch weicher, doppelbrechender Kriställchen und einer isotropen Flüssigkeit hielt. Daß die Identität der doppelbrechenden Kriställchen und der isotropen (in Wirklichkeit pseudoisotropen) Flüssigkeit erst von mir auf Grund langwieriger Versuche erkannt und das Verhalten flüssiger Kristalle und die Struktur pseudoisotroper Flüssigkeiten zuerst bei Ammoniumoleat festgestellt wurde (welch letzteres von Quincke ebenfalls als Brei fester Kriställchen und einer isotropen Flüssigkeit erklärt worden war), bleibt außer Betracht. Das Lehrbuch verbreitet aber ständig, ohne daß ich mich wehren könnte, den Irrtum und ich komme so in den Verdacht, ein Herrn Reinitzer zukommendes Verdienst mir zugeschrieben zu haben³⁾. Ich habe mich natürlich dagegen verwahrt; doch erfährt der Leser des Lehrbuches diesen Protest? Und wenn, — semper aliquid haeret! Einem Referat von befreundeter Seite⁴⁾ zufolge soll ich sogar die Entdeckung der Existenz von Dimorphie bei kristallinen Flüssigkeiten, welche Herrn F. M. Jaeger zukomme, mir

¹⁾ W. Nernst, Theoret. Chem., 6. Aufl., S. 637, 1909.

²⁾ Ähnlich wie in der Schrift von Vorländer u. Hauswaldt, worüber auf S. 46 ausführlich berichtet ist.

³⁾ Vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. 25, 852; 27, 1099, 1908; Ber. d. chem. Ges. 41, 3774, 1908. Am 10. April 1888 schrieb mir Reinitzer: „Bezüglich der Veröffentlichung Ihrer Ergebnisse in einer eigenen Arbeit möchte ich nur bemerken, daß ich ja selbstverständlich in diese Angelegenheit nichts hineinzureden habe, weshalb ich mich jeder weiteren Bemerkung enthalte“. Dies ist auch ganz natürlich, denn Reinitzer interessierte sich als Pflanzenphysiologe lediglich dafür, ob das Präparat chemisch rein war oder ein Gemenge. Daß er auch eine Erklärung des Farbenschillers suchte, ist begreiflich.

⁴⁾ R. Schenck, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 6, 635, 1910.

angeeignet haben¹⁾ (vgl. S. 53). Zufällig besitze ich noch die Briefe von F. M. Jaeger, in welchen er meine Entdeckung, die ich ihm mitteilte, bestreitet und sie für unmöglich hält²⁾.

Sicher handelt es sich in allen diesen Fällen nicht um schlimme Absicht, sondern um Mißverständnis oder Unkenntnis, doch — semper aliquid haeret!

In der vierten Auflage von Nernsts Lehrbuch (1903) war bezüglich der flüssigen Kristalle von Reinitzers Cholesterylbenzoat die Bemerkung enthalten (S. 98): „Das Verhalten dieses Körpers, wie auch das einiger von Gattermann³⁾ aufgefundenener Substanzen, bei denen ganz ähnliche Erscheinungen auftraten, wurde dann in eingehender Weise von O. Lehmann⁴⁾ untersucht.“ Demnach käme mir lediglich das Verdienst zu, einige Konsequenzen der theoretischen Chemie, die bereits von Reinitzer und Gattermann experimentell bestätigt worden waren, nach einer, wie später (vgl. S. 108) angegeben wird, wertlosen optischen Methode geprüft zu haben.

Der Leser überlegt sich natürlich nicht näher, inwiefern denn die Auffindung einer trüben Flüssigkeit die von der physikalischen Chemie angeblich vorhergesagte Existenz flüssiger Kristalle beweisen soll. Er vertraut dem „Lehrbuch“ und nimmt an, zur Angabe der näheren Gründe habe der Raum gefehlt. Könnte er ahnen, was der Autor in der nächsten, im Jahre 1907 erschienenen Auflage sagt! Dort steht (S. 634): „Zweifellos erinnert zunächst die Klärung der trüben Schmelze an die kritische Lösungstemperatur zweier nur teilweise sich lösender Flüssigkeiten; von G. Tammann⁵⁾ ist diese Auffassung aufgestellt und entwickelt. . . Alle sonstigen Eigenschaften der trüben Schmelze, insbesondere auch die Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols, vermag, wie es scheint, die Emulsionstheorie Tammanns be-

¹⁾ Hieran mag meine Bemerkung in der Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 751, 1906 Schuld tragen, daß Jaeger mir nach Erscheinen meiner Publikation schrieb, er habe die Existenz einer zweiten Modifikation ebenfalls vermutet. Damals war derselbe aber noch nicht einmal von der Existenz flüssiger Kristalle überhaupt überzeugt. Zuvor, nämlich am 28. April 1906 hatte er mir geschrieben: „Sie können Ihre Erfahrungen an diesen Präparaten, sobald Sie wollen, publizieren. Ich beabsichtige mit diesen Estern etwas anderes als die Untersuchung der flüssigen Kristalle“.

²⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chem. (im Druck) 1910.

³⁾ L. Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1738, 1890.

⁴⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, 462, 1889; 5, 427, 1890; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1745, 1890; Wied. Ann. 40, 401, 1890.

⁵⁾ G. Tammann, Ann. d. Phys. 19, 421, 1906.

friedigend zu erklären. Gegen die Auffassung von Lehmann und Schenck¹⁾ hingegen bestehen die schwerwiegendsten Bedenken . . . und so scheint mir ihre Auffassung zunächst als in sich widerspruchsvoll unannehmbar²⁾.“

Wurden in der vorhergehenden Auflage wenigstens die ersten drei meiner Arbeiten noch zitiert, so ist jetzt jedes Zitat derselben unterblieben und selbst die zusammenfassende Darstellung „Flüssige Kristalle“ (1904) wird nicht erwähnt. In der folgenden 1909 erschienenen sechsten Auflage sind die zuvor angeführten Äußerungen mit besonderem Nachdruck wörtlich wiederholt, und die inzwischen erhobenen Einsprüche gegen die Emulsionstheorie³⁾ werden nicht mit einem Worte erwähnt, geschweige denn zu widerlegen versucht!

Man sagt wohl mit Recht, Kampf müsse auf der Welt sein, Unbrauchbares unterliege, Tüchtiges siege, und nur auf diesem Wege sei ein Fortschritt möglich, so wie im Leben im allgemeinen, so auch im Gebiete der Wissenschaft⁴⁾. Was soll aber ein Kampf mit unverwundbaren Gespenstern nützen, die man hundertmal durchstechen kann, ohne daß sie den geringsten Schaden nehmen. Einem solchen Kampf gleicht die Bekämpfung der Berichte über flüssige Kristalle in Nernsts Lehrbuch. Die wissenschaftliche Ehre erfordert, daß ein Angriff zurückgewiesen oder die Berechtigung desselben anerkannt wird. Nichtbeachtung desselben ist gleichbedeutend mit der Erklärung, derselbe sei nicht ernst zu nehmen. Wenn eine solche Erklärung in kleinem Kreise oder an versteckter Stelle abgegeben* wird, so mag dies hingehen. Dieselbe durch ein weitverbreitetes Lehrbuch in große Kreise zu tragen, ist aber eine Handlungsweise, die eben nur durch die gegenwärtige Ausdehnung der Wissenschaft bedingt

¹⁾ Schenck hat erst neun Jahre später meine Auffassung angenommen. Eine gemeinsame Arbeit von Lehmann u. Schenck liegt nicht vor. Die Ausdrucksweise ist also unberechtigt und irreleitend.

²⁾ Nach einem Referat in der Chemiker-Zeitung 34, 517, 1910 erkennt Nernst jetzt an, daß von den Erklärungsversuchen von „Schenck, Vorländer, Lehmann und Bose“ (eine merkwürdige Reihenfolge!!) der von Bose der beste ist. Dieser unterscheidet sich von dem meinigen nur dadurch, daß die Moleküle in den verschiedenen flüssigen Zuständen als gleich angenommen werden, was aber nach Kap. VII, S. 34, unmöglich ist.

³⁾ O. Lehmann, Phys. Zeitschr. 8, 42, 1906.

⁴⁾ Der Kampf, von welchem natürlich vorausgesetzt wird, daß er durchaus mit ehrlichen Waffen geführt wird, kann aber leicht ein ungleicher werden, dadurch, daß ein jüngerer Forscher in den Verdacht kommt, unbescheiden oder anmaßend zu sein.

und ermöglicht ist, die schädigend wirkt, ohne daß man den Schaden, wie der Jurist verlangt, in Form einer Geldsumme angeben könnte, und gegen welche man sich nicht zu wehren vermag, da der Autor nicht gezwungen werden kann¹⁾, eine entsprechende Erklärung in sein Buch aufzunehmen.

In anderen Ständen, z. B. denen der Juristen und Ärzte, gibt es eine Art von Schiedsgerichten (Anwaltskammern, Ärztekammern), welche über die Zulässigkeit oder Unzulässigkeit eines Verfahrens entscheiden. Ob auf wissenschaftlichem Gebiete eine ähnliche Lösung derartiger Schwierigkeiten möglich wäre, erscheint fraglich, da ein absoluter Beweis für die Richtigkeit einer Entdeckung nie gegeben werden kann; doch wäre möglich, wenigstens einen Hinweis auf bewiesene entgegenstehende Behauptungen zu verlangen, damit der Leser auf diese aufmerksam gemacht und angeregt wird, sich ein eigenes Urteil zu bilden.

Schon gegenüber Herrn G. Tammann hatte ich betont²⁾, einzelne Individuen flüssiger Kristalle seien keineswegs trübe, z. B. solche von Jodsilber und Ammoniumoleat, d. h. bei den Stoffen, bei welchen ich zuerst polyedrische flüssige Kristalle gesehen habe.

Dennoch brachte Herr G. Tammann, ohne auch nur einen Versuch zu machen, die Einwände zu widerlegen und ohne jeden Hinweis auf meine Zurückweisung der Ansicht, die flüssigen Kristalle seien als Emulsionen aufzufassen, in einer Sitzung der Deutschen Bunsengesellschaft am 3. Juni 1905 in Karlsruhe, welcher auch die Spitzen der Behörden und ein größeres nicht sachverständiges Publikum anwohnten, seine Ansicht aufs neue vor und erklärte meine Entdeckung der flüssigen Kristalle als Irrtum³⁾. Eine Erwiderung darauf wurde von dem Vorsitzenden J. H. van t' Hoff „wegen Mangel an Zeit“ nicht gestattet.

Auch hier muß wieder die Frage aufgeworfen werden: Ist ein solches Verfahren, vom rechtlichen Standpunkt betrachtet, zulässig? Natürlich mußte bei allen nicht näher unterrichteten Zuhörern, d. h. bei der weitaus überwiegenden Mehrzahl, der Eindruck hervorgerufen werden, alle meine Untersuchungen über

¹⁾ Gewiß ließe sich eventuell gerichtliche Beschlagnahme usw. erwirken, doch vor Gericht gehören Verleumder, Ehrabschneider usw., der beklagte Autor käme also naturgemäß in den Verdacht, nicht in gutem Glauben, sondern aus unlauteren Motiven gehandelt zu haben.

²⁾ O. Lehmann, Ann. d. Phys. 8, 911, 1902.

³⁾ Derselbe, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 955, 1905.

flüssige Kristalle seien verfehlt und dieser Sachverhalt sei von der kompetentesten Vereinigung von Gelehrten, der Deutschen Bunsengesellschaft, anerkannt.

Als ich nach der Sitzung Herrn van t' Hoff hierauf aufmerksam machte, entgegnete er, ich hätte bei den programmäßig vorgesehenen Demonstrationen flüssiger Kristalle am Nachmittag des gleichen Tages (ebenfalls unter seinem Vorsitz) Gelegenheit, meine Entgegnung vorzubringen. Dies geschah auch. Als ich aber dann am 20. Juni ersuchte, diese Entgegnung in unmittelbarem Anschluß an die Ausführungen des Herrn Tamman in den Sitzungsbericht (in der Zeitschr. f. Elektrochemie) aufzunehmen, erhielt ich nach mehr als vier Monaten, nämlich am 26. Oktober, seitens der Redaktion die Antwort: „... Da dieser Vortrag nicht in der Versammlung selbst gehalten wurde, so geht es wohl nicht gut an, daß wir ihn mit in die offizielle Berichterstattung drucken...“ Es bedurfte eines sehr energischen Vorgehens von meiner Seite und direkter Verhandlungen mit dem Vorsitzenden der Bunsengesellschaft, Herrn W. Nernst, um schließlich doch die Aufnahme an der gewünschten Stelle durchzusetzen. Da auch die Nachmittagssitzung nur von kurzer Dauer war, machte Herr J. H. van t' Hoff in derselben in Anbetracht meines Protestes den Vorschlag, eine Kommission zur Weiterführung der Erörterung zu bestellen. Am 22. Januar 1906 erhielt ich tatsächlich seitens des Geschäftsführers der Deutschen Bunsengesellschaft die Mitteilung: „In der letzten Sitzung unseres ständigen Ausschusses ist beschlossen worden, eine Kommission einzusetzen, in der die Frage der flüssigen Kristalle erörtert werden soll. In diese Kommission sind zunächst gewählt und eingetreten: die Herren Professor van t' Hoff und Professor Le Blanc; ersterer soll den Vorsitz führen. Es sind weiter als Mitglieder dieser Kommission vorgeschlagen worden außer Ihnen die Herren Professor Tamman-Göttingen und Privatdozent Dr. Schenck-Marburg. Der Kommission soll das Recht der Kooptation zustehen.“

Ich war der Meinung, der Kommission hätte es ein leichtes sein müssen, sich davon zu überzeugen, ob flüssige Kristalle durchsichtig sind oder trübe, indes hat dieselbe merkwürdigerweise bis heute noch keinen Bericht erstattet. Wer nicht Zeit und Gelegenheit hat, selbst Versuche über flüssige Kristalle auszuführen, muß also auf den Gedanken kommen, das Ergebnis

der eingehenden Feststellungen der Sachverständigen-Kommission sei das, es sei nicht möglich, die Klarheit der flüssigen Kristalle zu konstatieren, die Existenz flüssiger Kristalle sei auch heute noch eine fragwürdige!

Tatsächlich sagt Nernst in der erst im vorigen Jahre erschienenen sechsten Auflage seines Lehrbuches (S. 637), beziehend auf eine Äußerung Vorländers über das trübe Aussehen einer erstarrten gewöhnlichen Schmelze: „Der Autor übersieht also völlig, daß ein trüber Kristallbrei von Sprüngen oder von Einschlüssen von Mutterlauge durchsetzt ist und daß sich hier doch immer durchsichtige Kristalle bei sorgsamem Arbeiten gewinnen lassen, während bei den obenbesprochenen Erscheinungen die Trübung der Substanz in einem gewissen Temperaturgebiet offenbar untrennbar anhaftet.“

Da die Kommission den Einspruch des Herrn Tammann, flüssige Kristalle seien trübe, bis heute noch nicht geprüft hat, befindet sich Herr Nernst formell mit seiner Behauptung im Recht. Sollte es aber wirklich in Ordnung sein, daß ein Einspruch von einer Seite, der leicht auf seine Unrichtigkeit geprüft werden kann, wegen grundloser Untätigkeit einer Kommission jahrelang einen Autor in den Verdacht bringen kann, unrichtige Behauptungen aufgestellt zu haben?

Hier liegt ein schönes Demonstrationsobjekt vor für die Folgen des Autoritätsglaubens¹⁾ der modernen Zeit!

Könnte nicht die Möglichkeit solcher Verdrehungen und Übergehungen auch in schlechter Absicht ausgenutzt werden, — beispielsweise nach der Moral eines nicht einwandfreien Kaufmanns, der Fischen im Trüben für erlaubt erachtet —, um einen anderen zu schädigen, durch Verhinderung der Einrichtung eines geplanten Laboratoriums²⁾, der Gewährung von Zuschüssen usw. oder gar in seinem Einkommen, seinem Ansehen, seiner Stellung oder in seiner Ehre? Dies scheint mir eine Frage, durchaus würdig näherer Erörterung seitens derjenigen, die berufen sind, Wahrheit, Recht und Gerechtigkeit zu pflegen und zu schützen.

¹⁾ Natürlich gibt es auch vertrauenswürdige Autoritäten. Solchen aber, deren Kritik sich wiederholt als unzutreffend erwiesen hat, die bei ihrer Kritik nicht die nötige Selbstkritik walten lassen, sollte man nicht blind vertrauen.

²⁾ In Karlsruhe war 1905 das Projekt eines neuen physikalischen Laboratoriums von der Baubehörde fertig gestellt. Ob die Verhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft am 3. Juni 1905 (S. 103) den Bau verhindert haben, ist mir nicht bekannt. Jedenfalls ist der Bau nicht zustande gekommen.

Es handelt sich hier keineswegs um ein physikalisches, sondern um ein juristisches oder sozialwissenschaftliches Problem, denn durch derartige mindestens oberflächliche Behandlung wissenschaftlicher Ergebnisse kann die ganze Laufbahn eines jungen Gelehrten vernichtet werden.

Die Entscheidung in materiellen Angelegenheiten liegt häufig, um nicht zu sagen in der Regel, in den Händen von Nichtsachverständigen. Im Prinzip ist dies gut, sonst könnten sich leicht Zustände herausbilden von der Art, daß immer nur das als wirkliche Leistung erscheint, was die Theorien des jeweiligen Machthabers fördert, während alles Entgegenstehende systematisch unterdrückt wird. Aber nach welchen Grundsätzen soll der Laie in solchen Fragen urteilen? Im allgemeinen wird er geneigt sein, für das Wichtigste das zu halten, was Geld einbringt oder was leicht verständlich ist. Für Komplizierteres, was das Studium langer Erläuterungsberichte erfordert, wird er nur geringes Interesse zeigen. Das vom Standpunkt des wissenschaftlichen Fortschrittes als wichtig zu Betrachtende steht aber häufig mit Gelderwerb in gar keinem Zusammenhang und ist selbst für den Sachverständigen nur bei eingehendem Studium verständlich.

In einem Artikel „Über die Gefahr der Überflügelung der deutschen Universitäten“ schreibt Geheimrat Prof. Dr. W. Roux in Halle neuerdings¹⁾: „Das Neue hat auch in der Wissenschaft wie überall gegen das bereits Bestehende, Herkömmliche und daher im Besitze der Macht befindliche zu kämpfen und sich in diesem Kampfe erst zu bewähren und durchzusetzen. Das ist an sich nützlich, und zwar für beide Teile, besonders aber für das Neue. Denn der Kampf stärkt es und nötigt es, sein Bestes zu leisten. Die Nützlichkeit dieses Kampfes gegen einen übermächtigen Gegner hat aber auch ihre Grenzen. Eine neue Richtung kann auch ausgehungert werden, wenn ihre Vertreter zu lange in untergeordneten Stellungen zurückgehalten werden und daher verkümmern.“ Unter Hinweis auf die Freiheit, deren sich die Wissenschaft in Amerika erfreut, heißt es dann weiter: „In Deutschland dagegen werden jetzt die Vertreter der neuen Gedanken und Methoden auf diesen Gebieten durch den Einfluß der Vertreter des Herkömmlichen möglichst zurückgehalten, und man strebt, die ordentlichen Professuren der Universitäten nur

¹⁾ In der Zeitung „Der Tag“ vom 11. Nov. 1909, Nr. 265 B.

mit Nachwuchs zu besetzen, der die Hauptgedanken der vorigen und vorvorigen Generationen ausarbeitet. Wie es dagegen »drüben« (in Amerika) auf diesen Gebieten in neuer Weise sich regt und neue Knospen treibt, und wie diese bereits erblühen, während wir sorgfältig das Alte konservieren! Man legt außerdem, nach manchen Berufungen der letzten Jahre zu urteilen, bei uns jetzt mehr Wert auf Lehrbefähigung und Umgänglichkeit, als auf besondere Beanlagung zum Forschen. Diese scheint kaum mehr als ein Vorzug zu gelten.“

Sir William Ramsay¹⁾ sagt: „Die beste Vorbereitung für den Erfolg in irgend einem Berufe ist, den Studenten in den Methoden der Forschung zu unterweisen.“ Daher kann es nicht „der Zweck einer Universität sein, zu examinieren, sondern die Schüler zu lehren, wie sie sich selbst unterrichten können“. ... „Diese Gesinnung ist es, die den Erfolg des deutschen Volkes bedingt hat und die bereits auch die Vereinigten Staaten zu beeinflussen beginnt.“ ... „Hieraus folgt, daß die Professoren in der philosophischen Fakultät ausschließlich danach gewählt werden sollten, was sie selbst für den Fortschritt der Wissenschaft beigetragen haben.“ ... „Man kann sich nicht mit einer Universität zufrieden erklären, wenn diese nicht alljährlich eine reichliche Ernte von Forschungen hervorbringt.“

In seinem Vorwort zu genannter Schrift wirft aber W. Ostwald wohl mit Recht die Frage auf, „ob unsere Universitätsverhältnisse noch jetzt die ideale Beschaffenheit zeigen, die der Meister (Ramsay) seinen Landsleuten vorhält, nachdem sie seinerzeit den Jüngling mit Begeisterung erfüllt hatten?“

Die Hauptschwierigkeit liegt jedenfalls darin, wer soll begutachten, ob wissenschaftliche Arbeiten einen Erfolg, einen Fortschritt darstellen, und nach welchen Gesichtspunkten soll dies geschehen? Autoritäten, die „Schule“ machen, pflegen besonderen Wert dem beizulegen, was nach ihrer eigenen Methode gefunden ist; andere, die sportliche Neigungen haben, beurteilen den Wert des Gefundenen nach dem Maß der Anstrengungen, nach der Schwierigkeit der Messungen oder Berechnungen, die dazu erforderlich waren; wieder andere, natürlicher denkende, erklären umgekehrt das als besondere Glanzleistung, was mit möglichst einfachen Mitteln erreicht wurde.

¹⁾ Sir W. Ramsay, *Vergangenes und Künftiges aus der Chemie*, deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1909, Akad. Verlagsges.

Im allgemeinen bewährt sich das „Gesetz der Trägheit“ auch auf geistigem Gebiete. Mit welcher Zähigkeit hält z. B. der Ingenieur fest an seiner Kraftereinheit, dem Kilogrammgewicht, und der Pferdekraft als Effekteinheit, der Physiker an seinen beiden CGS-Einheiten, während Gesetz und die elektrotechnische Praxis längst zu bequemeren und richtigeren Einheiten übergegangen sind¹⁾! In anderen Fällen wird, genau wie bei der „Mode“ auf anderen Gebieten, längst Bewährtes plötzlich ohne erkennbare Ursache über Bord geworfen, lediglich aus „Begeisterung“ für Neues, d. h. infolge eines Willensaktes, welcher unter Ausschaltung des logischen Denkens erfolgt! Der Philosoph hält sich für befähigt, über alles zu urteilen; der Physiker sieht hierin einen Mangel der unbedingt nötigen Selbstkritik. Der Dezentent einer katholischen Universität wird vor allem die Frage der Übereinstimmung mit den Dogmen seines Bekenntnisses betonen. Aber ganz abgesehen von solchen Grundsätzen liegt eine außerordentliche Schwierigkeit in dem ungeheuren Umfang der Wissenschaft. Gelehrte, wie z. B. Alexander von Humboldt, die auf allen Gebieten zu Hause waren, sind heute unmöglich; selbst die Physik ist für den einzelnen zu groß geworden, und die Verwirrung erinnert häufig an den babylonischen Turmbau.

Würde beispielsweise Herr W. Nernst ein Gutachten über den Wert der Entdeckung der flüssigen Kristalle mittels des Kristallisationsmikroskops abzugeben haben, von welchem etwa die Erreichung eines Zuschusses für diese Forschungen abhängig wäre, so würde es sicherlich so lauten, wie in der neuesten, sechsten Auflage seines Lehrbuches (1909), S. 637 (unter Übergehung aller Widerlegungen seiner Ansichten) gesagt wird: „Aufklärung kann offenbar nur von einer quantitativen Untersuchung erhofft werden; die Häufung rein qualitativer mikroskopischer Beobachtungen und die Veröffentlichung zahlreicher photographischer Aufnahmen scheinen, so anmutig die erhaltenen Bilder zuweilen ausgefallen sind, für eine Vertiefung unserer Kenntnisse ziemlich wertlos.“ Die vorliegenden quantitativen Untersuchungen werden nicht er-

¹⁾ O. Lehmann, Die wichtigsten Begriffe und Gesetze der Physik, unter alleiniger Anwendung der gesetzlichen und der damit zusammenhängenden Maßeinheiten, Berlin 1907, J. Springer; Leitfaden der Physik, Braunschweig 1907, Friedr. Vieweg & Sohn; J. Fricks physikalische Technik, 7. Aufl., Bd. II (1), Vorwort u. ff., ebenda 1907; De Baillehache, Journ. de Phys. 1910, Avril; G. Mic, Lehrb. d. Elektr. u. d. Magn., Stuttgart 1910, S. IX.

wähnt, wohl aus Mißmut darüber, daß die flüssigen Kristalle nicht durch solche gefunden wurden. Wie wenig tatsächlich quantitative Arbeiten ohne vorherige gründliche mikroskopische Untersuchungen zur Auffindung der flüssigen Kristalle und ihrer Eigenschaften hätten führen können, zeigen sehr deutlich die eingehenden Arbeiten von Ada Prins¹⁾ und deren Nachprüfung mittels meines neuen chemischen Mikroskops für thermische Analyse²⁾. Bezugnehmend auf das, was Nernst bezüglich der flüssigen Kristalle sagt, äußert sich D. Vorländer³⁾, dem wir die Auffindung sehr vieler Stoffe mit flüssig-kristallinen Modifikationen verdanken: „Diese Kritik zeigt, daß Nernst nicht nur bezüglich der flüssigen Kristalle, sondern auch über elementare Erscheinungen fester Kristalle in Unkenntnis ist. Ich hoffe sehr, daß Nernst in der nächsten Auflage seines Lehrbuches das Kapitel über die flüssigen Kristalle unter Mitwirkung eines Chemikers oder eines Mineralogen abfaßt; von einem »Lehrbuch« darf man erwarten, daß darin das vorhandene experimentelle Material schlicht und sachlich dargelegt wird.“ Vielleicht würde man besser, soweit meine Arbeiten in Frage kommen, außerdem die Zuziehung eines Physikers empfehlen, der auf dem Gebiete der theoretischen Mechanik und Optik bewandert ist.

Es war anfänglich von der „Bescheidenheit“ die Rede, die den wahren Gelehrten ziert. Wenn ich gesagt habe, sie sei häufig schlecht angebracht⁴⁾, es liege nicht im Interesse der Wissenschaft, wenn derjenige, der Neues gefunden hat, sein Licht unter den Scheffel stellt, so wäre dagegen weiter zu wünschen, die Bescheidenheit möchte sich in dem Sinne äußern, daß maßgebende Beurteilungen nicht auf Gebiete übergreifen, die dem Beurteilenden nur unvollkommen oder gar nicht bekannt sind⁵⁾. Auf dem Gebiete der Politik, in einem Parlament mag der sogenannte Brustton der Überzeugung eines durch keinerlei Sach-

¹⁾ Ada Prins, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 689, 1909.

²⁾ O. Lehmann, ebenda (im Druck) 1910.

³⁾ D. Vorländer, Abh. d. Kaiserl. Leop.-Carol. deutsch. Akad. d. Naturforscher, Halle, Nova acta **90**, 112, 1909.

⁴⁾ Sehr anzuerkennen ist jene Bescheidenheit, die die Fehler zunächst immer bei sich selbst, nicht bei anderen sucht und sich der Beschränktheit des eigenen Wissens bewußt bleibt. Häufig beobachtet man leider das Gegenteil, daß nämlich alles, was nicht bekannt oder verstanden ist, ohne weiteres als unwichtig oder unrichtig gilt.

⁵⁾ Vgl. auch O. D. Chwolson, Hegel, Haeckel, Kossuth und das zwölfte Gebot, Braunschweig 1908, Friedr. Vieweg & Sohn.

kenntnis getrüben Urteils am Platze sein, dort mag auch die Richtigkeit einer Anschauung durch Majoritätsbeschluß festgestellt werden; auf wissenschaftlichem Gebiete haben dagegen Meinungen und Majoritäten keinen Wert, sondern nur exakte Beweise auf Grund sehr sorgfältigen Studiums.

Jedenfalls beleuchtet Nernsts Beurteilung der flüssigen Kristalle und des Kristallisationsmikroskops in drastischer Weise die Unzuträglichkeiten, die durch das Wachstum der Wissenschaft, die Notwendigkeit, sich auf Spezialitäten zu beschränken, hervorgerufen worden sind. Trotz aller Fortschritte ist die Natur des Menschen dieselbe geblieben, und staatliche Ordnung ist nur möglich auf der Grundlage des Rechts. Wohin kämen wir, wenn jedem, der sich durch hervorragende Tätigkeit auf seinem Spezialgebiet Ansehen und Einfluß errungen hat, die Möglichkeit zustände, andere, die nicht nach seinen Ideen arbeiten, zumal auf Gebieten, mit welchen er nur geringe Fühlung hat, durch unbegründete Kritik zu schädigen, gewissermaßen willkürlich materielle Strafen zu verhängen, ohne gerichtliches Urteil, aber auf Grund des staatlichen Monopols im Bereiche der Wissenschaft! Wir würden uns wieder den Zuständen im Altertum nähern, dem Literatursklaventum, wobei der Begriff des geistigen Eigentums unbekannt war und Erfindungen und Entdeckungen gleich den Ergebnissen jeder anderen Sklavenarbeit nicht dem Urheber, sondern dem Besitzer, dem Gewalthaber gehörten. In gewissem Sinne findet sich heute ähnliches im technischen Betriebe, insofern häufig ein neu erfundener Apparat nicht nach seinem Erfinder, sondern nach der „Firma“, der dieser angehört, bezeichnet wird, oder insofern bei großen literarischen Werken, bei welchen viele zusammenarbeiten, der „Verfasser“ nur der Herausgeber, d. h. Geschäftsleiter ist¹⁾. Übertragung dieses Systems auf wissenschaftliche Forschung ist nicht erwünscht, das Verdienst soll direkt seinen Lohn finden, die Wissenschaft braucht keine Drohnen.

Augenscheinlich bedarf das gegenwärtige Urheberrecht noch einer wesentlichen Ergänzung. So wie schon jetzt gewissenhafte Autoren stets die Quelle zu zitieren pflegen, aus welcher sie eine wesentliche neue Idee geschöpft haben, sollte allgemein von jeder wissenschaftlichen Arbeit genaue Literaturangabe verlangt

¹⁾ Über den „Aufsichtsrat“ bei wissenschaftlichen Zeitschriften siehe Korrespondenzblatt des Akadem. Schutzvereins, Leipzig 1910, S. 44.

werden, mindestens ein Hinweis darauf, wo diese zu finden ist; Lehrbücher, welche überhaupt Zitate geben, müßten verpflichtet sein, diese überall zu geben, nicht nur da, wo es dem Verfasser aus irgend einem Grunde paßt; allgemeine Phrasen, wie „man hat gefunden“ usw., müßten verschwinden, man sage entweder einfach „es ist so“ oder aber „NN hat gefunden“¹⁾.

Vor allem müßte die Berechtigung zur Erstattung von Referaten und Beurteilungen an ganz bestimmte Voraussetzungen bezüglich der Sachkenntnis des Referenten geknüpft werden. Ein großer Teil der herrschenden Unzuträglichkeiten ist dadurch bedingt, daß wegen der Überfülle der Literatur statt der Originalarbeiten Referate benutzt werden, die von jungen Anfängern²⁾ erstattet sind, denen nicht nur die erforderliche Sachkenntnis, sondern auch die nötige Zeit fehlte, sich gründlich in den behandelten Gegenstand zu vertiefen. Es soll diesen damit kein Vorwurf gemacht werden, denn die Opferfreudigkeit, mit welcher sich sehr viele junge Kräfte der sehr mühevollen und karg gelohnten Arbeit unterziehen, eine kurze Übersicht über neue literarische Erscheinungen zu geben, ist in höchstem Maße dankend anzuerkennen. Die Besserung auf diesem Gebiete ist im wesentlichen eine Geldfrage. Gute Honorierung guter Referate und Begutachtung derselben vor dem Druck durch den Autor würde Wandel schaffen, aber woher das Geld nehmen?

Sehr wesentlich wäre ferner Förderung solcher Arbeiten, welche bereits Neues und Wichtiges ergeben haben, durch Schaffung entsprechender Arbeitsgelegenheit. Zur Verfügung stehende Mittel sollen nicht gleichmäßig verteilt werden an alle, die solche wünschen; demjenigen, der Erfolge aufzuweisen hat, soll vielmehr ein Vorsprung gegeben werden. Aber wer soll einen solchen Erfolg begutachten? Jedenfalls keine „Autorität“.

¹⁾ Die Übergehung von Zitaten erfolgt zuweilen ganz unbewußt. Der Autor hat früher einen Bericht über die Entdeckung gelesen, erinnert sich aber nicht im mindesten daran und glaubt die Sache selbst gefunden zu haben. Man soll Entdeckungen nie Andern brieflich mitteilen, denn sehr häufig glauben diese dann die Sache schon selbst zuvor gefunden zu haben, es entwickelt sich ein unerquicklicher Streit. Der Einwand, die Beifügung von Zitaten würde die Literatur zu umfangreich gestalten, ist nicht stichhaltig. Nicht Alle, die sich mit der Entdeckung befaßt und zur genaueren Beschreibung der Erscheinung beigetragen haben, sollen genannt werden, sondern derjenige, der das Neue gefunden hat. Zusammenstellung der gesamten Literatur ist Aufgabe von Monographien.

²⁾ Vgl. aber auch Nernst, S. 101; Vorländer, S. 46 und Schenck, S. 100 in vorliegender Schrift.

zumal nicht im geheimen! Es müßte eine öffentliche Statistik der Entdeckungen geschaffen werden, bestehend aus möglichst knappen Referaten seitens der Autoren, vergleichbar den Patentbeschreibungen. Antrag auf Aufnahme, Einsprüche und Berufung im Falle der Ablehnung wären ähnlich gesetzlich zu regeln wie im Falle des Patentwesens. Bei Berufungen sollte diese Statistik in Betracht gezogen werden und ebenso bei Zuwendung wissenschaftlicher Stipendien. Wenn dies nicht längst geschieht, so ist jedenfalls die Hauptursache der Mangel an Mitteln.

Die Wissenschaft soll kein Geschäft betreiben, weder Handel noch Industrie, damit sie völlig frei und unabhängig dastehe und sich durch keinerlei materielle Interessen beeinflussen lasse¹⁾. Sie ist somit angewiesen auf Unterstützung von seiten des Staates oder aus privaten Kreisen. Eine segensreiche Tätigkeit entfalten in dieser Hinsicht schon jetzt die wissenschaftlichen Akademien.

Die Herausgabe meines Buches über flüssige Kristalle²⁾ war nur möglich durch die sehr wirksame Unterstützung der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften in Berlin. Bei Herausgabe der neuesten Schrift³⁾ über dasselbe Thema erfreute ich mich der Förderung seitens der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Stiftung Heinrich Lanz. Auch bei dieser Gelegenheit gedenke ich solcher Förderung mit den Gefühlen wärmsten Dankes.

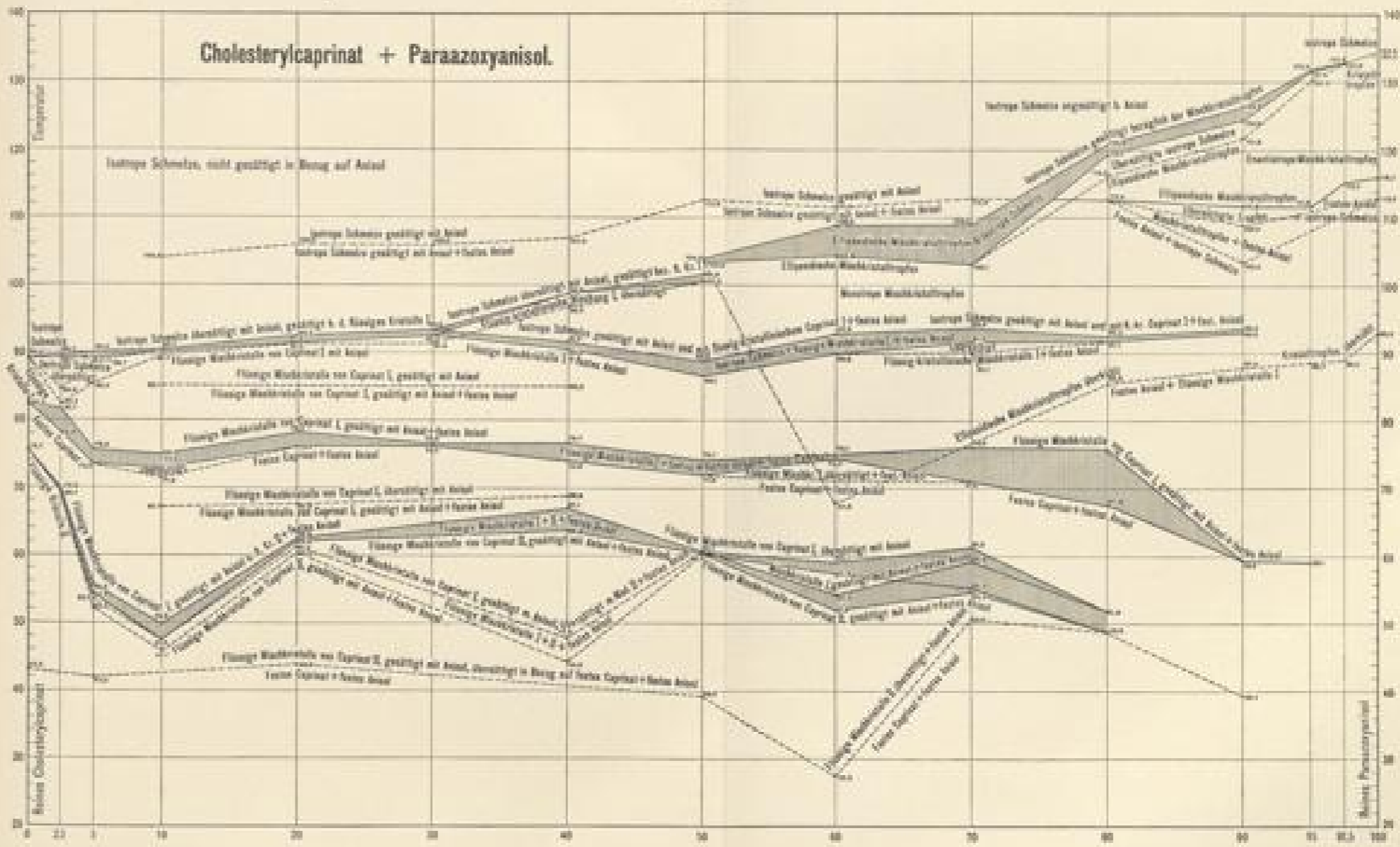
Zum Schlusse bitte ich die freimütige Aussprache über Zustände, die mir nicht befriedigend erscheinen, nicht als Oratio pro domo betrachten zu wollen. Nachdem ich bald 40 Jahre auf dem Gebiete der Kristalluntersuchung tätig war, sind meine Wünsche nur noch bescheidene. Vielleicht darf ich aber hoffen, daß meine Ausführungen als geeignete Unterlage zu Schaffung besserer Arbeitsbedingungen für eine kommende Generation nützliche Verwendung finden werden.

¹⁾ Der Physiker pflegt sogar zu verschmähen, Erfindung neuer Instrumente sich patentieren zu lassen, um dieselben den Kollegen zu möglichst billigem Preise zur Verfügung zu stellen. Ganz richtig erscheint mir dies nicht, denn durch die Beteiligung vieler Institute an der Aufbringung von Mitteln können die Arbeiten des Erfinders wesentlich gefördert werden. Eine Regel läßt sich natürlich nicht aufstellen.

²⁾ O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, W. Engelmann.

³⁾ Derselbe, Die neue Welt der flüssigen Kristalle, Entdeckung, Verhalten und Bedeutung der flüssigen Kristalle für Physik, Chemie, Kristallographie, Technik und Biologie, Leipzig 1910, Akad. Verlagsgesellschaft.

Cholesterylcaprinat + Paraazoxyanisol.



L. Schwan, Kristallisationsforschung

Preuss. Versuchsanstalt in Dresdenberg

