

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

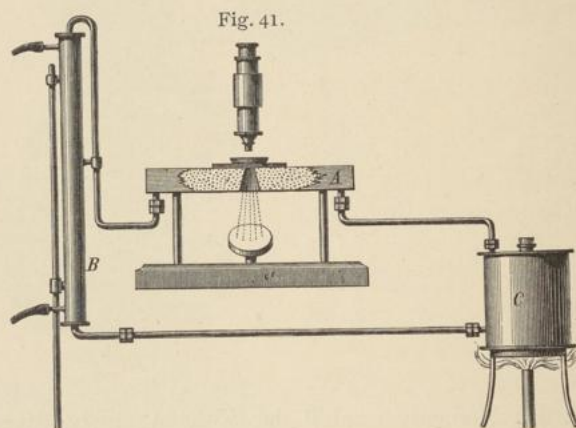
XI. Kristallisationsmikroskope für Temperaturmessungen

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

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



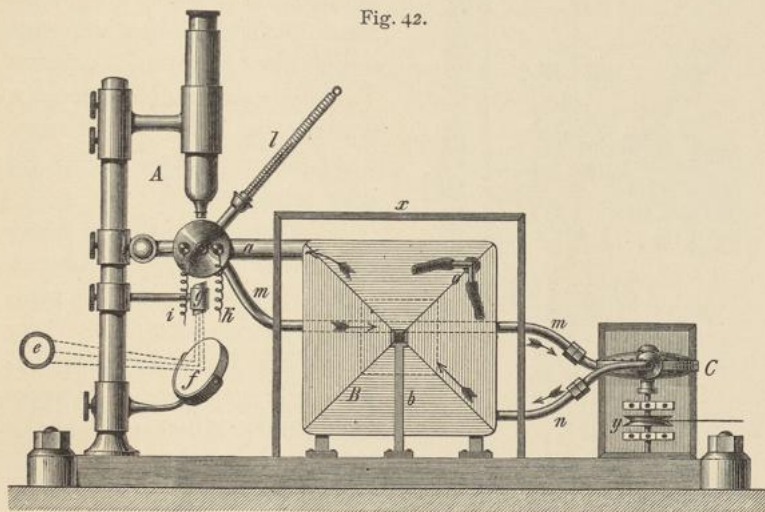
einer solchen Einrichtung Gebrauch. Der ganze, sehr leicht gehaltene Objektisch nebst dem aus Metall bestehenden Spiegel des Mikroskops waren in ein großes mit Öl gefülltes Becherglas eingesetzt, welches auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte¹⁾. Durch einen kräftig betätigten Rührer mußte natürlich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

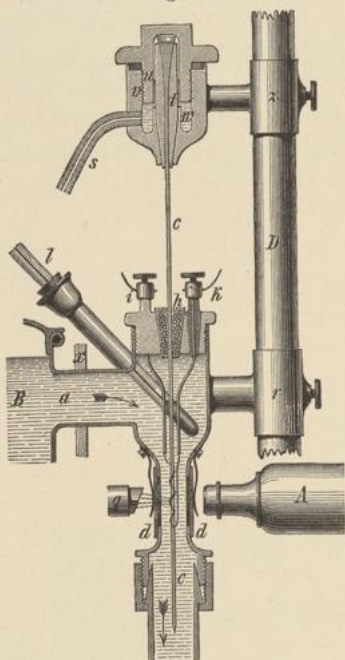
Bei einem Apparat, welchen ich zur Messung von Siedepunkten bzw. Dampftensionen konstruierte¹⁾, wurde ebenso der sonst übliche Rührer durch eine mittels eines Motors in konstanter Tätigkeit gehaltene Kreislumppe ersetzt, die sich, um Wärmeverluste zu vermeiden, im Ölbad selbst befand.

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.

Fig. 43.



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.

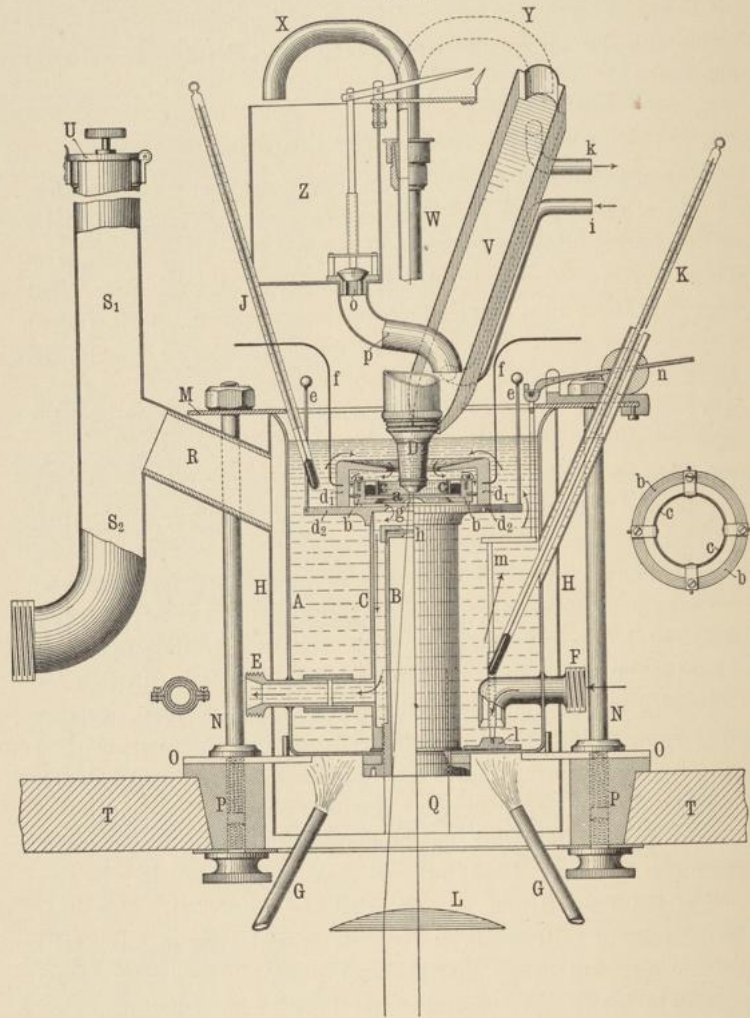
I. Chemisches Mikroskop für thermische Analyse.

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 Kühlvorrichtung 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 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 Vorsprüngen (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 eingefellt, 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 Ölbad 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 *Ÿ* 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 *Ÿ* 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 Temperaturen ¹⁾.

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 konstruieren ²⁾, 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 blieben ⁴⁾.

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 Objektisch ⁵⁾ 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.

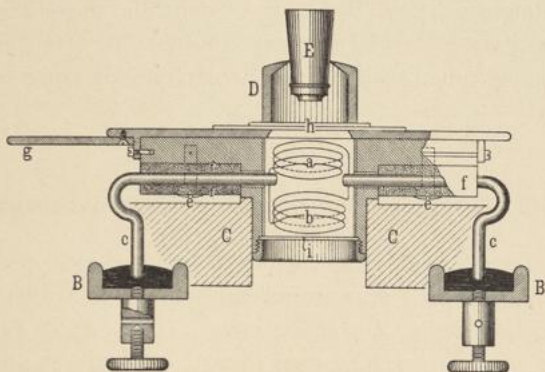
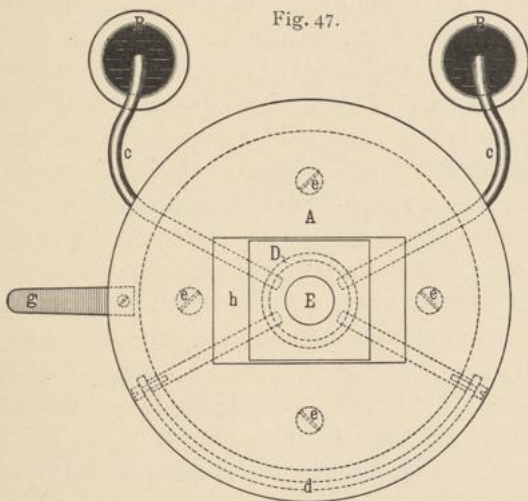


Fig. 47.



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 Zusammentreffen 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.