

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Festschrift zur Goldenen Hochzeit Ihrer Königlichen Hoheiten des Grossherzogs und der Grossherzogin

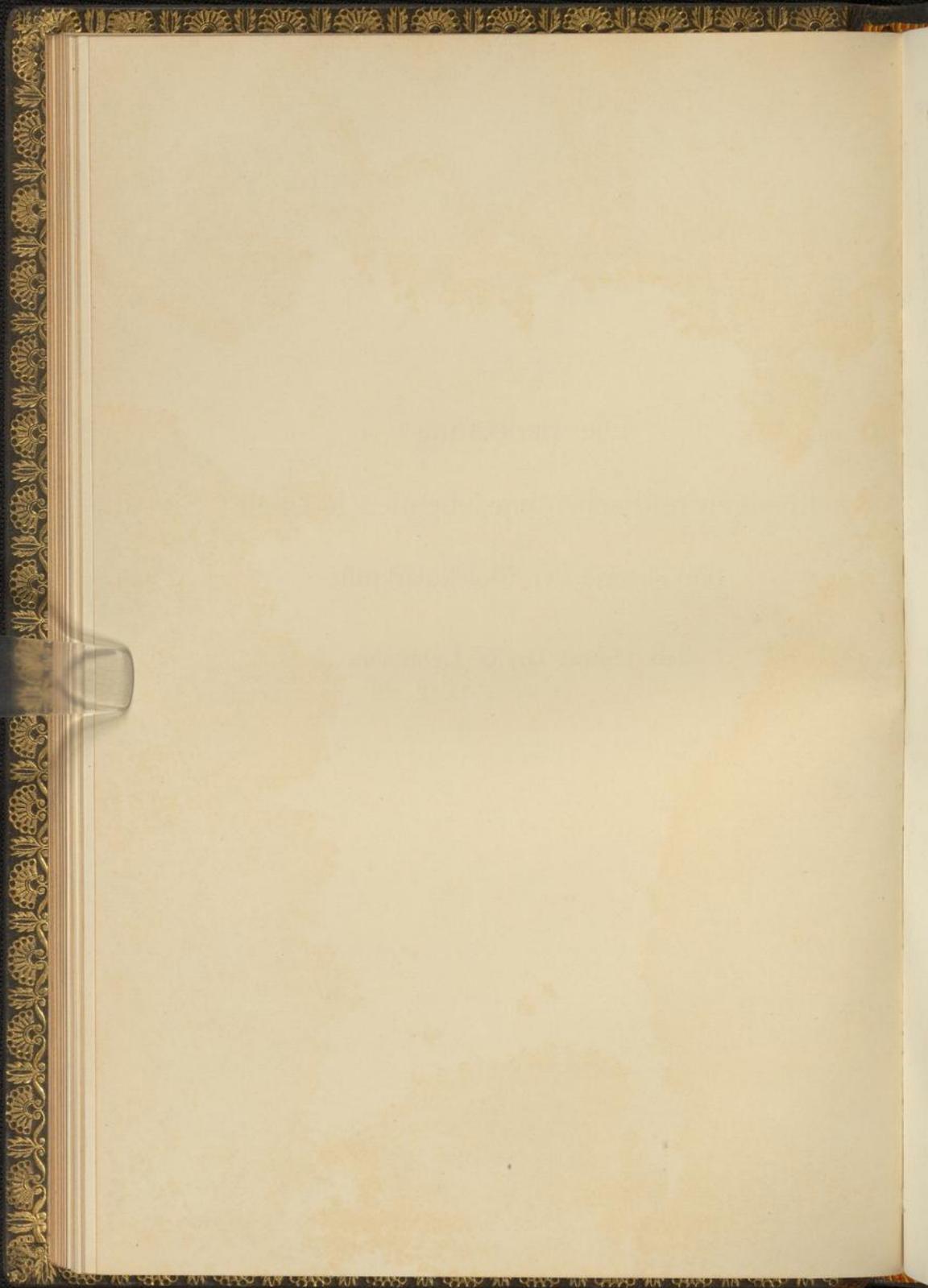
Friedrich <I., Baden, Großherzog>

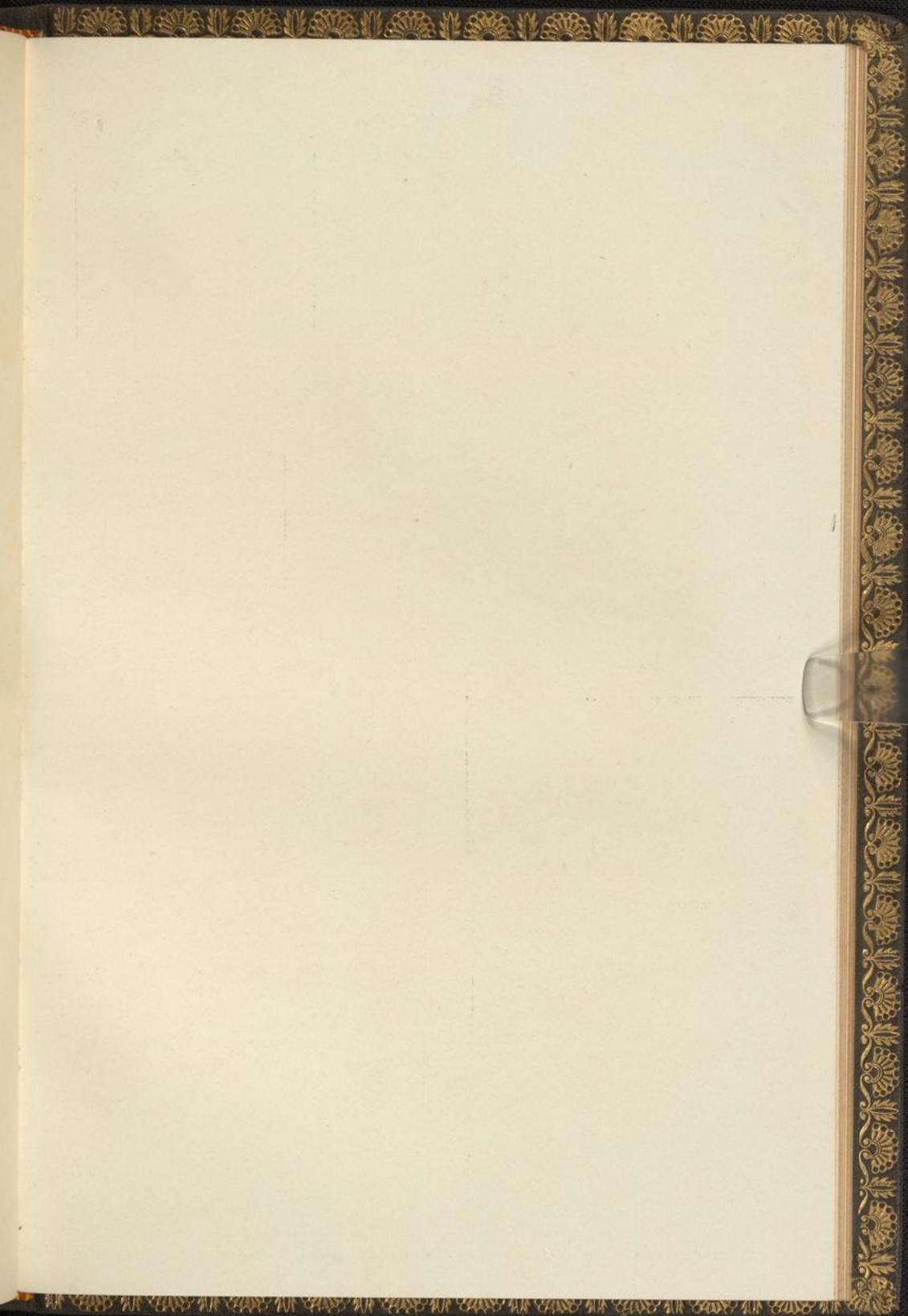
Karlsruhe, 1906

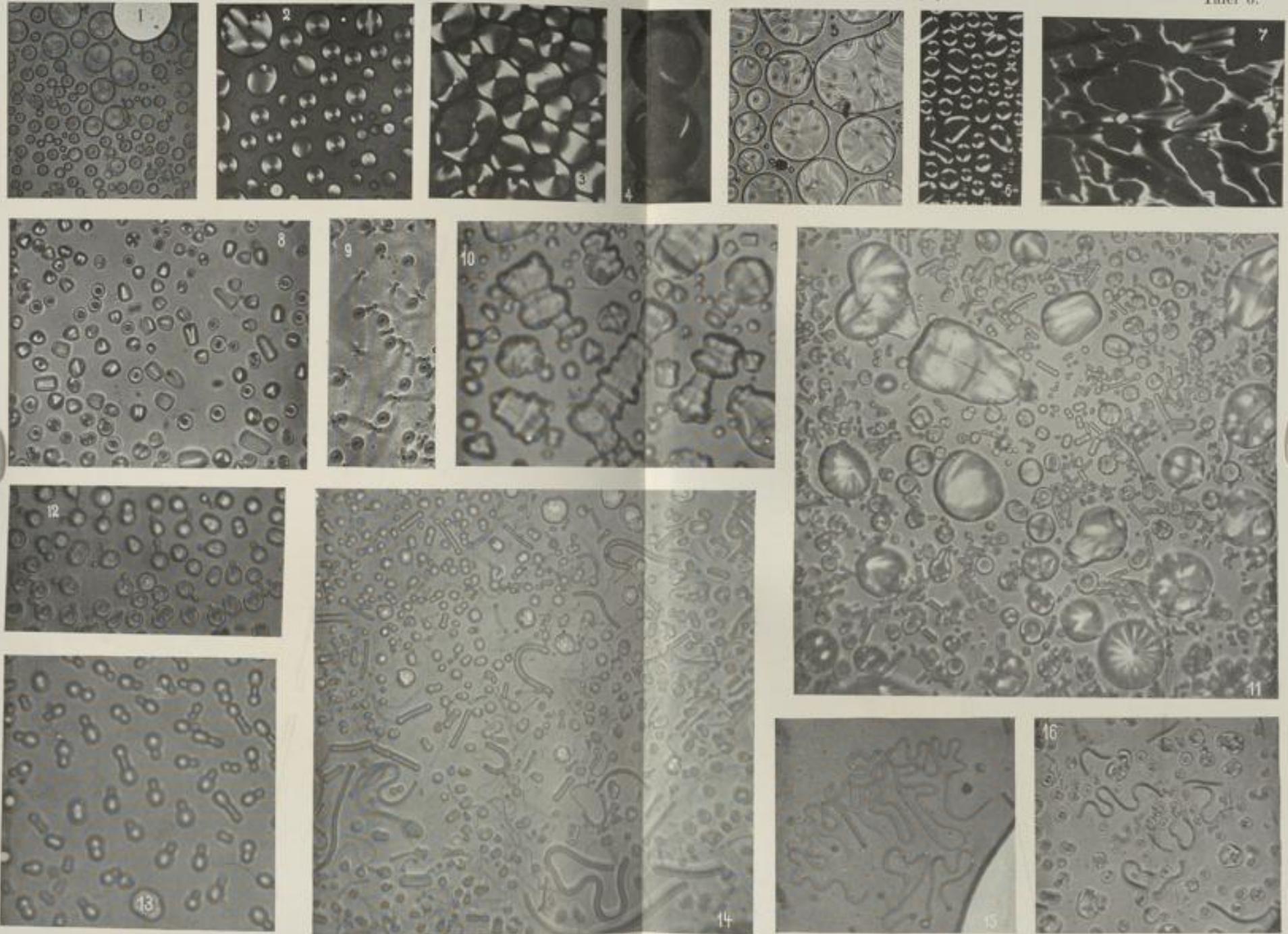
Die Bedeutung der flüssigen und scheinbar lebenden Kristalle für die
Theorie der Molekularkräfte

[urn:nbn:de:bsz:31-334108](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-334108)

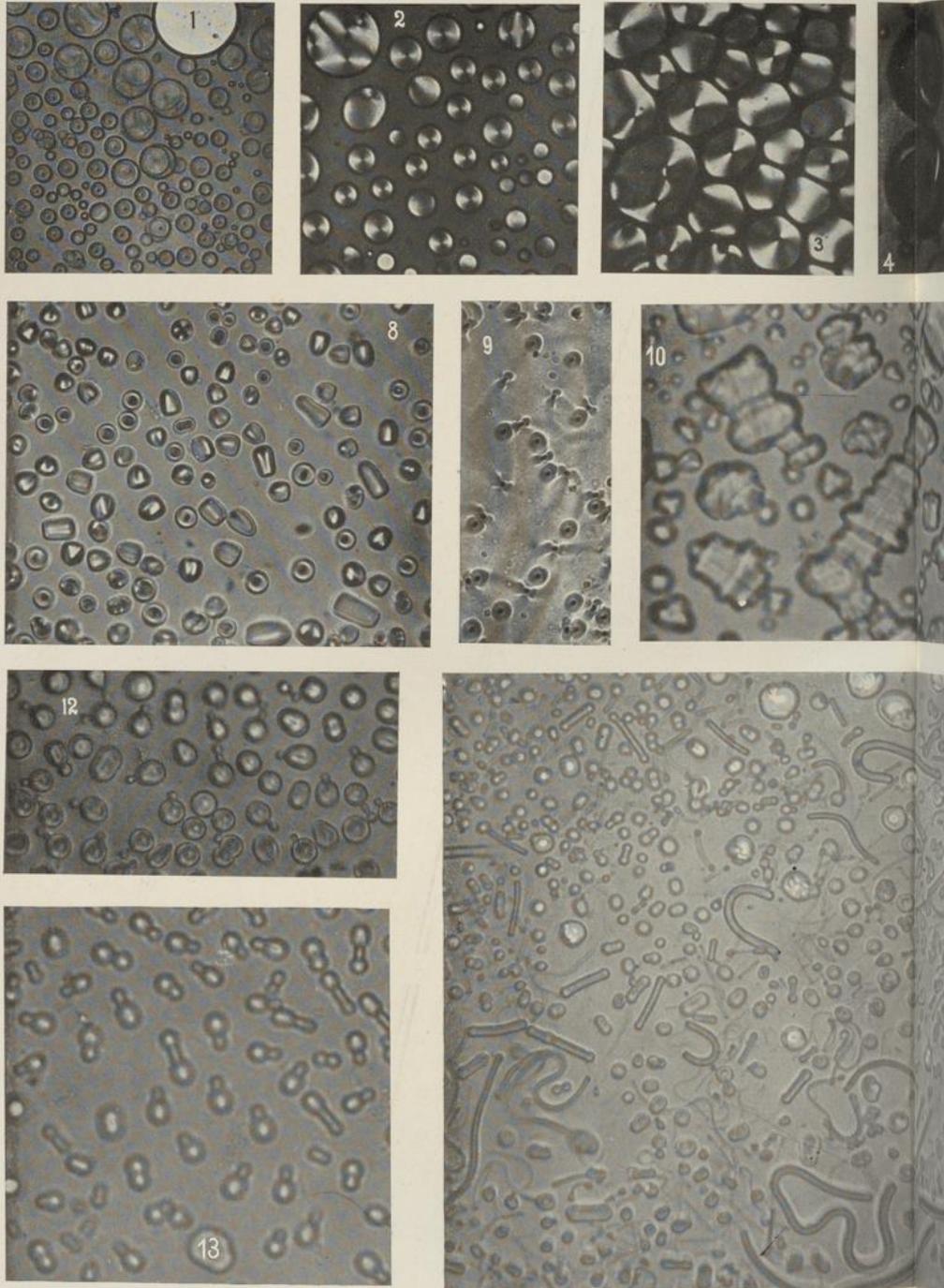
Die Bedeutung
der
flüssigen und scheinbar lebenden Kristalle
für
die Theorie der Molekularkräfte
von
Geh. Hofrat Dr. O. Lehmann.



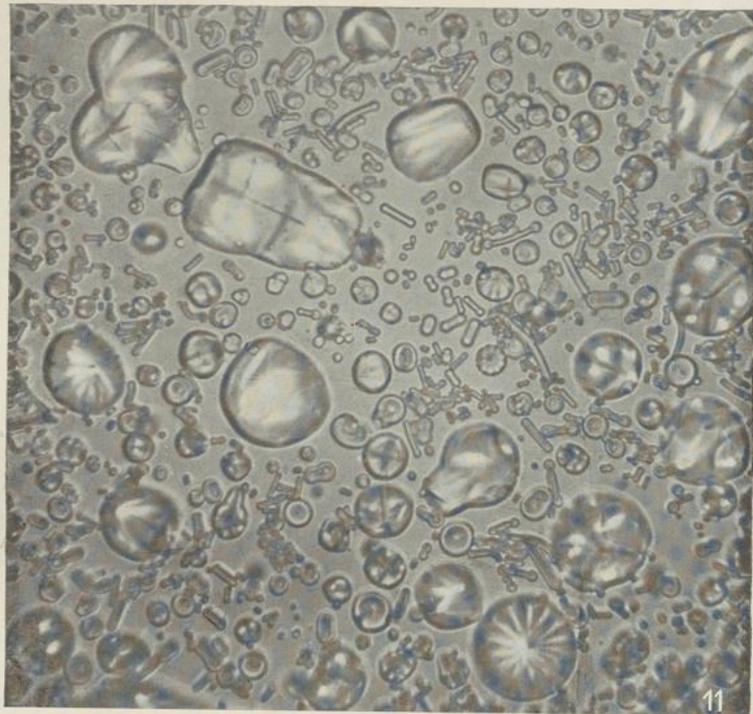
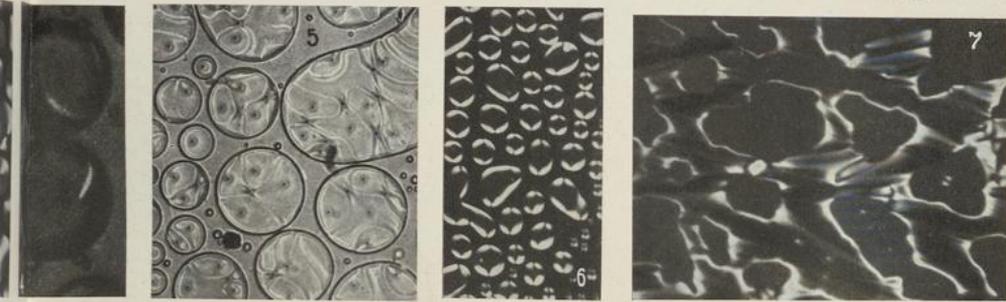


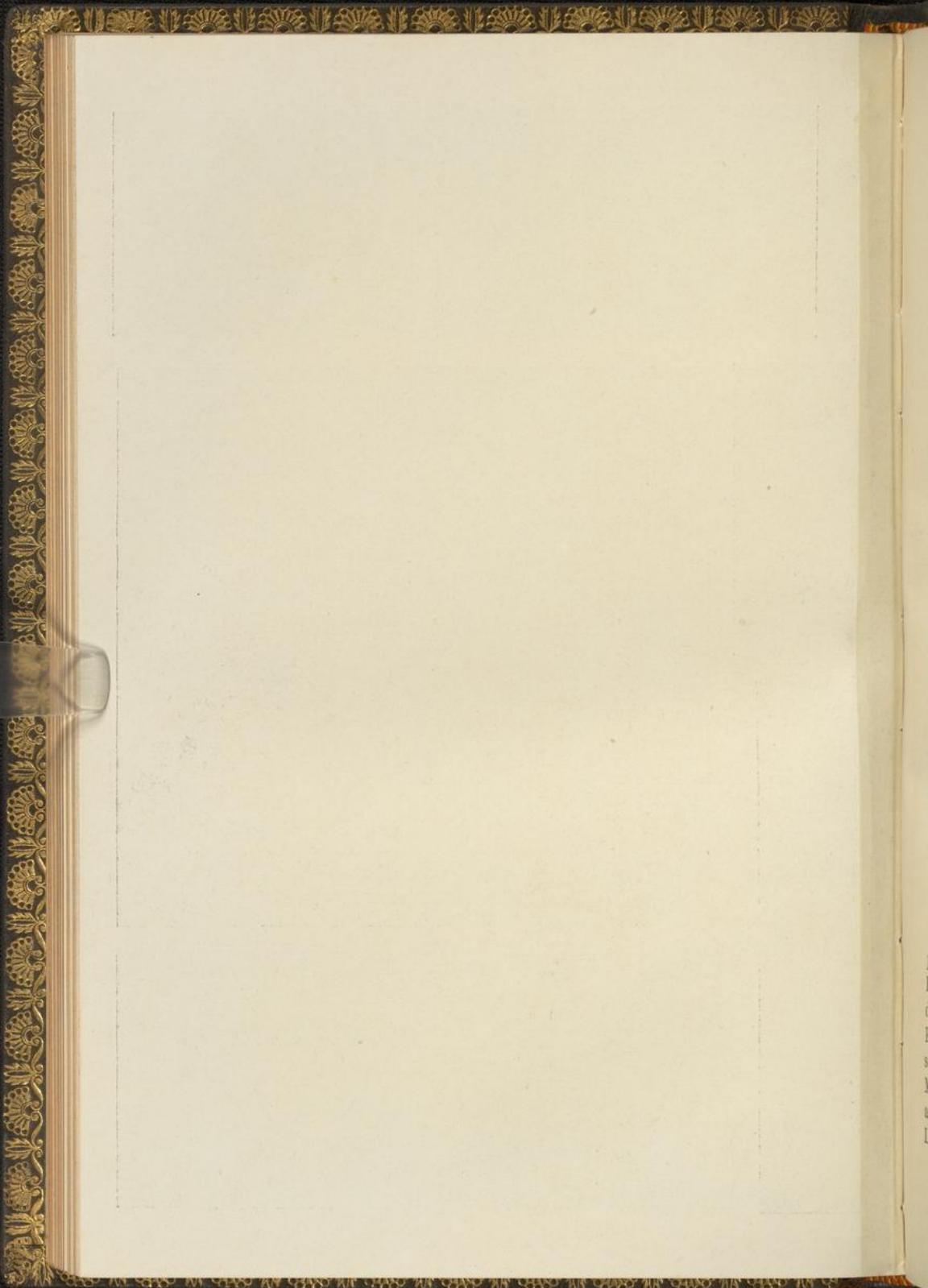


Zur Abhandlung: O. Lehmann, Die Bedeutung der fließenden und scheinbar lebenden Kristalle für die Theorie der Maderstrahl.



Zur Abhandlung: O. Lehmann, Die Bedeutung der flüssigen und scheinbar lebenden Kristalle für die Theorie der Molecularkräfte





Die Genauigkeit und Vollständigkeit, mit welcher sehr viele physikalische Erscheinungen in ihrem ganzen Verlaufe vorausberechnet werden können, erweckt leicht die irrige Vorstellung, das System von Begriffen und von mathematischen Beziehungen zwischen denselben, welches den wesentlichen Inhalt der Physik bildet, sei bereits ein vollkommenes und die Aufgabe des Physikers sei eigentlich nur, zu ermitteln, wie sich die der Rechnung noch nicht zugänglichen Erscheinungen dem System eingliedern lassen. Um so verblüffender wirkten daher Entdeckungen wie die der Hertzstrahlen, der Röntgenstrahlen und Becquerelstrahlen, insofern sie erkennen ließen, daß selbst auf den bestuntersuchten Gebieten noch sehr wesentliche Lücken vorhanden waren.

Die Unmöglichkeit physikalischer Erklärung der bei Organismen sich abspielenden Vorgänge, trotz der unzweifelhaften Gültigkeit der physikalischen und chemischen Gesetze auch auf diesem Gebiete, weist darauf hin, daß speziell die Physik der Materie oder Molekularphysik noch mit vielen Unvollkommenheiten behaftet sein muß. Nur aufmerksame Beobachtung und logische Prüfung des experimentell Gefundenen kann hier zur Aufklärung führen. Die bekannten Analogien zwischen dem Wachstum der Kristalle und dem der Organismen veranlaßten mich deshalb schon vor 34 Jahren, den Kristallisationserscheinungen besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, in der Hoffnung, irgendwelche Anhaltspunkte zu weiterer Feststellung der Wirkungsgesetze der Molekularkräfte zu finden. Alle Mühe schien aber zunächst vergebens, denn, von Kleinigkeiten abgesehen, gleichen sich zwei verschiedene Kristallbildungen wie ein Ei dem andern, sogar die bis dahin nur selten untersuchte Bildung der Kristalle in einem festen Medium, wie sie bei der Umwandlung polymorpher Modifikationen auftritt, erwies sich von der gewöhnlichen Kristallisation aus Lösungen nur dadurch verschieden, daß, anscheinend infolge der

großen inneren Reibung, welche sich der „molekularen Umlagerung“¹ naturgemäß entgegenstellen mußte, keine gleich vollkommenen, modellartigen Gestalten erhalten wurden, wie aus Lösungen. Der Reibungswiderstand sollte sich nach der damaligen Auffassung² auch insofern geltend machen, als nicht wie bei Lösungen bei Überschreitung einer gewissen Temperatur (Sättigungs- bzw. Umwandlungstemperatur) im einen oder andern Sinne Kristallwachstum oder Auflösung, bzw. Umwandlung oder Rückumwandlung erfolgt, sondern eine beträchtliche, durch die Größe der inneren Reibung bestimmte Überhitzung bzw. Unterkühlung bis zu einer sogenannten „Grenztemperatur“ erforderlich wäre, derart, daß etwa die Mitte zwischen den beiden Grenztemperaturen der Sättigungstemperatur bei Lösungen entspräche. Das erste neue Ergebnis meiner Untersuchungen, zunächst bei Ammoniumnitrat, bei welchem ich vier (später fünf) polymorphe Modifikationen auffand, war das, daß eine Überhitzung oder Unterkühlung nicht eintritt, vielmehr die Umwandlung vorwärts und rückwärts bei derselben Temperatur sich vollzieht, falls nur die beiden Modifikationen sich in inniger Berührung befinden oder höchstens durch eine dünne Schicht Lösung getrennt sind, in welchem letzterem Fall die Umwandlung infolge der verschiedenen Löslichkeit der beiden Modifikationen eintritt. Im ersten Fall wird gewöhnlich infolge der Volumveränderungen die Berührung der beiden Modifikationen bald da, bald dort aufgehoben, wodurch die Unregelmäßigkeiten der entstehenden Form sich erklären lassen.

Die Existenz der neu entdeckten „Umwandlungstemperatur“³ warf ein helles Licht auf diesen speziellen Fall der Kristallisation, sie lehrte, daß dabei Reibungswider-

¹ So nannte man damals den Vorgang, weil nach der Raumgittertheorie des Polymorphismus (Kontinuitätstheorie der Aggregatzustände) das Raumgitter der Moleküle einfach in ein anderes übergehen sollte ohne Änderung der Moleküle selbst.

² Siehe Gibbs, thermodynamische Studien 1876, deutsch von W. Ostwald 1892, S. 43, Anm. 1.

³ Bereits Frankenheim hat deren Existenz vermutet. Nach Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2 (3) 1906 S. 208, soll erst van t'Hoff (1887) den Begriff der Umwandlungstemperatur eingeführt haben, indeß ist in van t'Hoffs Schrift auf meine Untersuchungen Bezug genommen.

stände nicht in Betracht kommen¹, daß es sich somit nicht um eine einfache Verschiebung der Moleküle aus der alten Anordnung zu einem neuen Raumgitter handeln kann, um eine „molekulare Umlagerung“ im Sinne der Kontinuitätstheorie, daß vielmehr die Umwandlung die Moleküle selbst betreffen muß, falls es solche überhaupt gibt.

Hierdurch wurde zugleich ein für die Molekulartheorie sehr unbequemer Mißstand beseitigt, der durch die Entdeckung der vier (fünf) festen Modifikationen des Ammoniumnitrats entstanden war. Wohl hatte van der Waals gezeigt, daß es anscheinend möglich ist, den Vorgang der Umwandlung der gasförmigen Modifikation eines Stoffes in die flüssige vom Standpunkt der Kontinuitätstheorie zu begreifen², aber schon der einfache Erstarrungsvorgang ließ sich, da die Formel nur zwei Konstanten enthält, schwer verstehen, mindestens nicht ohne Zufügung weiterer Konstanten, welche sich aber physikalisch nicht rechtfertigen läßt. Daß aber das entstandene Raumgitter mit weiter sinkender Temperatur plötzlich in ein anderes, dieses dann ebenso in ein drittes, sodann in ein viertes und gar in ein fünftes umklappen sollte, erschien mit Rücksicht auf den heftigen, zudem sehr unregelmäßigen Bewegungszustand der Moleküle, welchen die Theorie zur Erklärung der Wärmeerscheinungen annehmen mußte, ganz undenkbar. Mechanisch lassen sich eben solche Umlagerungen nur verstehen, wenn sie ihren Grund haben in einer Änderung der Moleküle selbst, welche eine Änderung der von ihnen ausgeübten Kräfte bedingt.

Auch bezüglich der Art dieser Änderung gaben meine Untersuchungen Anhaltspunkte. Ich fand, daß sie ganz analog sind der Dissoziation lockerer, chemischer Verbindungen (Krystallwasserverbindungen, Molekularverbindungen), welche ebenfalls eine Umwandlungstemperatur für die Umwandlung im festen Zustand besitzen, die allerdings, da die Zersetzungs-

¹ Reibung macht alle mechanischen Vorgänge irreversibel, es wäre also nicht möglich, daß bei der Umwandlungstemperatur die geringste Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur, d. h. die geringste Größe der in Betracht kommenden Molekularkräfte genügt, die Umwandlung im einen oder andern Sinne herbeizuführen.

² Daß auch dies nicht zutrifft, habe ich später nachgewiesen. Siehe O. Lehmann, Ann. d. Phys. 12, 339, 1903; Flüssige Kristalle, S. 246; J. Frick's phys. Technik, 7. Aufl., Bd. I (2) S. 1110.

produkte zum Teil flüssig sind, mehr der Schmelztemperatur entspricht, ein übrigens ganz unwesentlicher Unterschied, da folgerichtig auch das „Schmelzen“ in gleichem Sinne gedeutet werden muß, d. h. als enantiotrope Umwandlung, beruhend in einer Änderung der Beschaffenheit der Moleküle.

Man könnte sich also diese als Dissoziation bezw. Polymerisation vorstellen; doch wird es zweckmäßig sein, die Frage zunächst offen zu lassen. Daß Molekulargewichtsbestimmungen und das chemische Verhalten darüber keine Auskunft geben, ist kein Gegengrund, da gleiches ja auch für die Dissoziation der genannten lockeren Verbindungen gilt. Der Einwand, daß bei diesen eine molekulare Änderung nicht in Frage komme, ist haltlos, da sie dann Milchkristalle (ineinandergestellte Raumbgitter der zwei Komponenten) sein müßten, bei solchen aber die Eigenschaften stets mittlere sind, was für Molekularverbindungen nicht zutrifft.

Natürlich muß die Änderung der Moleküle stets auch eine Änderung des Raumbgitters zur Folge haben und in manchen Fällen, speziell bei Protocatechusäure, Chinondihydroparadipicarsäureester¹ und ganz besonders bei Paraazophenetol² findet diese sogar, meinen Beobachtungen zufolge, nicht einfach innerhalb der gegebenen Gestalt des Kristalles statt, was eine Pseudomorphose der neuen Form nach der früheren ergeben würde, sondern es treten schiebende Kräfte auf von nicht unbedeutlicher Stärke, welche eine Änderung der Gestalt bewirken, ungefähr so, wie sie eintreten müßte, wenn das Raumbgitter ohne Änderung der Moleküle, ähnlich wie ein einstürzendes Kartenhaus, die neue Form annehmen würde unter Aufrechterhaltung der vorhandenen ebenen Begrenzungsflächen.³

¹ O. Lehmann, Wied. Ann. **25**, 173, 1885; Flüssige Kristalle, S. 169, 1904.

² S. Dreyer und Rotarski, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 353, 1906 und O. Lehmann, Ann. d. Phys., **17**, 734, 1905. Betrachtet man solche Kristalle während der Umwandlung in polarisiertem Licht, so bleibt trotz des starken Dichroismus (weiß-gelb) die Färbung ungeändert, auch die Lage der Auslöschungsrichtungen ändert sich nicht.

³ Daß diese Wirkung nur bei inniger Berührung eintritt, kann man (insbesondere bei Paraazophenetol) ohne weiteres erkennen, weil bei Zusatz eines Lösungsmittels (z. B. Anilin) die Kraftwirkung verschwindet, indem sich nun eine dünne Schicht Lösung zwischen die beiden Modifikationen schiebt, welche die Umwandlung infolge der verschiedenen Löslichkeit der beiden Modifikationen ermöglicht.

Die bei Überschreitung der Umwandlungstemperatur geweckte Molekularkraft an der Grenze der beiden Modifikationen bewirkt also nicht nur die Umwandlung der labil gewordenen Moleküle, sondern übt auch ein Drehmoment auf dieselben aus, welches sie in gesetzmäßige Stellung gegen die der andern Modifikation bringt. Ein solches Drehmoment ist auch dann vorhanden, wenn es sich nicht durch Auftreten einer schiebenden Kraft geltend macht, z. B. bei der Umwandlung der tetragonalen Modifikation des Ammoniumnitrats in die mono-symmetrische¹, wobei letztere in regelmäßiger Orientierung gegen die erstere auftritt ohne Änderung der Gestalt. Hier läßt sich ja auch von vornherein nicht einsehen, weshalb beim Übergang des rechtwinkligen Raumgitters von tetragonaler Symmetrie in ein solches von ähnlicher Symmetrie eine schiebende Kraft auftreten sollte. Eine solche kann sich nur einstellen, wenn (wie bei den genannten Fällen) ein rechtwinkliges oder schiefes Raumgitter in ein solches von anderer Schiefe übergeht. Daß die schiebende Kraft dieselbe ist, wie diejenige, welche die Umwandlung bewirkt, geht daraus hervor, daß z. B. bei Paraazophenetol die Umwandlung durch Hinderung der Schiebung gehemmt werden kann. Bis zu gewissem Maße wird dann die Tendenz zur Schiebung mit dem Abstand von der Umwandlungstemperatur größer, wie man aus dem explosionsartigen Absprengen des Deckglases infolge der eintretenden Schiebung schließen kann, doch wird zuletzt ein Maximum erreicht, wie hinsichtlich der Umwandlungsgeschwindigkeit.

Regelmäßige Orientierung von zwei verschieden beschaffenen Kristallmolekülen tritt auch bei der Bildung von Schichtkristallen ein², welche auf der Wirkung der Adsorptionskraft beruht. Dies macht es wahrscheinlich, daß die bei der Umwandlung tätige Kraft keine andere ist, als die Adsorptionskraft, der wohl auch das Kristallwachstum überhaupt zuzuschreiben ist.³ Die Wirkungen dieser molekularen Kraft wären hiernach dreifache:

¹ Sie ist monoklin nach Wallerant, Compt. rend. 142, 217, 1906. Die tetragonale ist nach Wallerant auch unter -16° beständig.

² Siehe die betreffenden Kapitel in meinem Buche „Molekularphysik“, Bd. I, S. 393 oder „Flüssige Kristalle“, S. 166. Leicht zu beobachten ist die regelmäßige Anlagerung von Kupferchlorid-Chlorammonium an Salmiak und an Kupferchlorid.

³ Siehe auch das Kapitel „Kristallisationskraft“ in meinem Buche „Flüssige Kristalle“ S. 137.

1. Das Festhalten der durch den osmotischen Druck gegen die Kristalloberfläche hingetriebenen Moleküle — wie allgemein bei Adsorption — Kristallisationskraft.

2. Das Drehen der Moleküle in gesetzmäßige (im einfachsten Falle parallele) Stellung — molekulare Richtkraft.¹

3. Die Umgestaltung dieser Moleküle, wenn sie infolge Überschreitung der Umwandlungstemperatur im einen oder andern Sinne labil geworden sind — Umwandlungskraft.

Jede dieser Wirkungen kann durch die absorbierende Kraft fremder Moleküle, insbesondere auch der des Glases gestört werden.

Was Punkt 1 anbelangt, so fand ich zunächst durch Beobachtung, daß die durch Überkühlung einer Schmelze entstehenden amorphen (isotropen) Körper von den kristallisierten prinzipiell dadurch verschieden sind, daß sie nicht wachsen können.² Amorpher Zucker, in beliebig konzentrierte Zuckerlösung eingesetzt, wächst nicht wie ein Zuckerkristall, sondern löst sich auf, ebenso Kolophonium in einer Kolophoniumlösung. Eine alkoholische Harzlösung, mit Wasser gefällt, scheidet Tröpfchen einer hochkonzentrierten Lösung aus, die allmählig durch weitere Entziehung des Lösungsmittels amorph fest werden, also einschrumpfen, nicht wachsen. Als Konsequenz des oben dargelegten Ergebnisses, daß die Kontinuitätshypothese unrichtig sein muß, daß sich somit auch der sogenannte feste und flüssige Zustand eines Körpers durch die Moleküle unterscheiden müssen und Lösung der festen in der flüssigen Modifikation möglich ist — wodurch die Anomalien der Ausdehnung usw. in der Nähe des Erstarrungspunktes ihre Erklärung fanden — fand ich weiter, daß eine unterkühlte Schmelze, somit ein amorpher Körper betrachtet werden muß als Gemisch von Flüssigkeitsmolekülen mit den Molekülen der verschiedenen festen Modifikationen, deren Mengenverhältnis von der Temperatur abhängt, derart, daß mit sinkender Temperatur die Zahl der Flüssigkeitsmoleküle immer mehr ab-

¹ Die weiteren Betrachtungen werden ergeben, daß dieselbe mit der Gestaltungskraft zusammenhängt, die auf dem Bewegungszustand der Moleküle beruhen dürfte.

² Man hat dieses Ergebnis als unvereinbar mit den bestehenden Anschauungen bestritten (s. d. Kapitel Amorphie in dem Buche Flüssige Kristalle), doch fehlt bis heute der Nachweis eines amorphen Körpers, welcher wachsen kann wie ein Kristall.

nimmt, die der bei niedriger Temperatur stabilen Modifikationen dagegen wächst. Wenn also ein solches Aggregat verschiedener Moleküle nicht wie ein aus derselben Art von Molekülen zusammengesetzter Kristall die in hochkonzentrierter Lösung enthaltenen Moleküle der einen Art festzuhalten vermag, so muß man daraus schließen, daß die Adsorptionskraft der gleichartigen Moleküle im amorphen Körper beeinträchtigt ist durch die Anwesenheit der fremden Moleküle.

Bezüglich des Punktes 2 fand ich zunächst ebenfalls rein empirisch, daß die Struktur eines Kristalls auffallende Störungen erleidet, wenn derselbe eine nicht isomorphe Substanz aufnimmt, daß somit die molekulare Richtkraft durch Zusätze geändert wird. Nach der damals herrschenden Theorie sollten solche Mischungen unmöglich sein; gründete sich doch die Reinigung durch fraktionierte Kristallisation, die Einreihung der Mineralien in ein System, ja sogar ein Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung auf den Satz, daß verschiedene Stoffe aus derselben Lösung getrennt kristallisieren, ausgenommen die isomorphen Stoffe. Meine mikroskopischen Untersuchungen ergaben im Gegensatz hierzu, daß die Adsorptionskraft zur Bildung von Mischkristallen auch bei nicht isomorphen Stoffen führen kann (z. B. Salmiak mit Chloriden schwerer Metalle), wenn auch nur in beschränktem Verhältnis, während umgekehrt isomorphe unter Umständen keine Mischkristalle bilden oder ebenfalls nur in beschränktem Verhältnis.¹

Natürlich wurde dies zunächst als irrtümlich bestritten², die Folgezeit hat aber die Richtigkeit erwiesen. Die Strukturstörungen durch Einwirkung nicht isomorpher Körper können, beginnend von Entstehung optischer Anomalien und Neigung zur Krümmung und Verzweigung der Kristalle, bis zu trichitischer Zerfaserung oder Aufblätterung und Bildung von Sphärökristallen oder ganz

¹ S. O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chemie. **8**, 439, 1883. Hier ist diese beschränkte Mischbarkeit bereits in Parallele gestellt zur beschränkten Löslichkeit bei Flüssigkeiten. Nach Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. Bd. 2 (3), S. 1, 1906 soll van t' Hoff (1890) dies zuerst getan haben, indes ist in seiner Abhandlung auf meine Untersuchungen Bezug genommen. Siehe ferner Flüssige Kristalle S. 152 u. 172. Ein leicht zu beobachtendes Beispiel ist Salmiak, auf der einen Seite Eisenchlorid aufnehmend.

² Siehe meine Erwiderung an H. Kopp, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1733, 1884.

unförmlichen knorrigen Gebilden fortschreiten (z. B. bei Mekonsäure mit Zusatz von Gentianaviolett). Die fremde Einlagerung hindert die orientierende Wirkung der molekularen Richtkraft derart daß das Raumgitter ein ganz unregelmäßiges werden kann, wie die optischen Eigenschaften beweisen.

Punkt 3. Bei solchen Mischkristallen wurde auch der Einfluß fremder Beimischungen auf die Umwandlungstemperatur, die Erschwerung der Umwandlung durch Verminderung der Umwandlungsgeschwindigkeit und die Erhöhung der Lebensdauer labiler Modifikationen von mir aufgefunden.¹ Neuerdings gelang es mir aber auch die Erschwerung der Umwandlung bei Ammoniumnitrat durch den adsorbierenden Einfluß von Glasflächen nachzuweisen, indem eine möglichst dünne Schicht der Substanz durch Einbringen derselben zwischen einen Objektträger und eine als Deckelglas dienende konvexe Linse erzeugt wurde.² Ganz besonders auffallend zeigte sich die Wirkung bei flüssigen Kristallen, insofern die am Glase adhärierende Molekülschicht noch unverwandelt bleibt, wenn auch bereits die ganze übrige Masse durch Temperaturerhöhung in den kristallinisch-flüssigen oder isotrop-flüssigen Zustand übergegangen ist. Freilich wurde auch dies als den bestehenden Anschauungen zuwiderlaufend bestritten. (S. Flüssige Kristalle, S. 84, § 21.)

Die Auffindung solcher plastisch weicher und fließender Kristalle, welche freischwebend zusammenfließen können wie Öltröpfchen, ja sogar zweifellos flüssiger Kristalle, war ein weiterer Fortschritt, welcher auf Grund der gewonnenen Ergebnisse erzielt wurde. Damit wurde ein ganz neues Gebiet betreten, freilich zunächst nur mit dem Erfolg, daß sich allgemeiner Widerspruch geltend machte derart, daß die Lehrbücher von der Existenz der flüssigen Kristalle noch heute nach 16 Jahren keine Notiz nehmen. Nach der herkömmlichen, auch heute noch herrschenden Kontinuitäts- oder Raumgittertheorie waren flüssige Kristalle undenkbar. Um die Diffusionserscheinungen erklären zu können, muß man annehmen, daß in Flüssigkeiten ähnlich wie in Gasen die Moleküle sich in beständiger Bewegung befinden, aber nicht in gradliniger, sondern durch die Kohäsion beeinflusst, in kriechender.

¹ S. O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 13, 1885; Molekularphysik 1 788 u. ff. 1889.

² S. O. Lehmann, Ann. d. Phys. **18**, 802, 1905.

Als Axiom nimmt die Kontinuitätstheorie an, daß bei der Kondensation eines Gases zur Flüssigkeit die Moleküle durchaus unverändert bleiben.¹ Ihre gegenseitige Lage ist natürlich völlig ungeordnet und beständig wechselnd, bis zum Eintritt der kristallinen Erstarrung, wobei sie sich zu einem regelmäßigen Punktsystem (Raumgitter) ordnen, wie zu schließen ist: a. aus der polyedrischen Form der Kristalle, b. ihrer anisotropen Struktur, c. der diskontinuierlichen Erstarrung bei einer bestimmten Temperatur. Auch hierbei sollen die Moleküle ungeändert bleiben. Im Falle der amorphen Erstarrung durch Überkühlung der Schmelze soll einfach die ungeordnete Lage der Moleküle erhalten bleiben und nur deren Ortsveränderung, die kriechende Bewegung aufhören.²

Plastische Deformation eines Kristalls (Schmieden, Kneten) ist nach dieser Raumgitter- oder Kontinuitätstheorie unmöglich. Sie würde ja eine Änderung des Raumgitters bedingen, somit eine Änderung der Eigenschaften, denn die verschiedenen Eigenschaften dimorpher Modifikationen erklärt die Raumgittertheorie eben einfach dadurch, daß dieselben Moleküle in verschiedenen Raumgittern angeordnet sind. Jede solche Modifikation hat ihren besonderen Schmelzpunkt, ihre eigene Löslichkeit, Farbe, Lichtbrechung usw., kurz die Art der Aggregation der Moleküle ist nach der Raumgittertheorie von wesentlichstem Einfluß auf die Eigenschaften der Substanz und jede Änderung der Aggregation d. h. des Raumgitters müßte dementsprechende Änderung der Eigenschaften zur Folge haben, der Kristall müßte sich unter Einfluß einer deformierenden Kraft „umwandeln“, er könnte nicht unter Erhaltung seiner Eigenschaften einfach „fließen“.

Freilich besteht theoretisch die Möglichkeit anzunehmen, die Deformation bewirke eine Zertrümmerung in kleine Partikelchen,

¹ Selbstverständlich sind vereinzelt Ausnahmen als Begleiterscheinung der Kondensation stets als möglich zugelassen worden.

² Die neuere physikalische Chemie rechnet die amorphen Körper nicht zu den festen Körpern, sondern zu den Flüssigkeiten, selbst wenn sie ein Maß von Elastizität besitzen wie Harz oder Glas, weil die Dampftensionskurve des amorphen Körpers die stetige Fortsetzung derjenigen des flüssigen bildet, während dem kristallisierten eine anders verlaufende Kurve zukommt. Fest und kristallisiert sollen nach dieser Auffassung identisch sein — eine Konfusion der Begriffe, die lediglich dadurch bedingt ist, daß der Kontinuitätstheorie entsprechend die Moleküle im flüssigen oder amorphen Zustand als identisch betrachtet werden.

die ihr Rauggitter, also ihre Eigenschaften behalten; aber damit sich diese Trümmer lückenlos aneinanderschließen und durch eine der Kohäsion gleiche Adhäsion verbunden bleiben, ist anzunehmen, daß ihre Größe sich nicht von der der Moleküle unterscheidet d. h. daß der Kristall in ein unregelmäßiges Molekularaggregat — der Theorie nach einen amorphen Körper — übergeht. So findet man denn auch häufig in der Literatur geschmiedete Metalle als „amorph“ bezeichnet. Sie sollen durch Erschütterungen wieder „kristallinisch“ werden d. h. die Moleküle sollen sich gruppenweise zu Rauggittern ordnen können. Meine mikroskopischen Versuche haben dagegen gelehrt, daß durch Schmieden die Eigenschaften eines Kristalls nicht in die sehr charakteristischen eines amorphen Körpers (Mangel eines scharfen Schmelzpunkts, reversibler Löslichkeit usw.) übergehen, die Ansicht somit irrig sein muß. Daß selbst eine geringfügige vorübergehende Deformation des Rauggitters z. B. die elastische Durchbiegung eines Glimmerblattes eine Änderung der Eigenschaften herbeiführen müsse, hat die Kontinuitätstheorie dadurch als erwiesen betrachtet, daß der Spannungszustand eines solchen elastisch verbogenen Kristalls verschwinden müßte, wenn er in gesättigte Lösung gesetzt würde infolge davon, daß auf der konvexen Seite die Lösungstension erhöht, auf der konkaven vermindert wäre, so daß sich von selbst ein Diffusionsstrom einstellen und der Spannungszustand infolge dessen verschwinden würde. Experimentell kann man aber hiervon nichts wahrnehmen.

Bezüglich der bleibenden Deformation war mir schon 1872 aufgefallen, daß sich ein klarer Gipskristall anscheinend ohne Entstehung irgend welcher Risse dauernd zu einem Ring verbiegen läßt. Noch deutlicher beobachtete ich dies 1876 bei nadelförmigen Kristallen von Ammoniumnitrat, welche sich aus heißem verdünntem Alkohol ausgeschieden hatten. Auch hierbei tritt keine Änderung der Eigenschaften ein. Beim Einsetzen solcher Ringe aus Ammoniumnitrat in gesättigte Lösung konnte keinerlei Änderung der Löslichkeit beobachtet werden. Ebenso wenig zeigte sich eine Änderung der Temperatur der Umwandlung in andere Modifikationen. Hiermit war bewiesen, daß Strukturänderung eines Kristalls möglich ist ohne Änderung der Eigenschaften, die übliche Kontinuitätstheorie somit nicht zutreffen

kann. Gleiches lehrt die Untersuchung der von Natur aus gekrümmten Kristalle, der Trichiten und Sphärokristalle. Hiernach schien denkbar, daß weiche Kristalle existieren könnten, welche von zäheren Flüssigkeiten nicht zu unterscheiden wären. Eine solche Verwechslung ist mir in der Tat selbst begegnet beim Jodsilber. Man hielt bis dahin (1876) die über 146° stabile Modifikation für eine zähe Flüssigkeit; erst durch sorgfältige mikroskopische Untersuchungen wurde mir klar, daß sie regulär kristallisiert ist. In diesen Kristallen ist sogar, wie ich weiter fand, eine Art Diffusion möglich, nämlich Wanderung von Silberionen, welche sich darin mit gleicher Geschwindigkeit bewegen wie im Schmelzfluß.

Mit der Zeit fanden sich noch weichere Kristalle, von welchen genannt sein mögen das Cholesterylbenzoat von Reinitzer aus Mandelöl kristallisierend, Ammoniumoleat aus Alkohol, Paraazoxybenzoesäureaethylester von Vorländer aus Xylol, Paraazoxyzimtsäureaethylester von Vorländer aus Monobromnaphthalin, Phytosterylvalerat von Jaeger (ohne Lösungsmittel) usw., ja schließlich wurden Stoffe gefunden, die in genau kugelförmigen Kristalltropfen auftreten, wie z. B. das Paraazoxyphenetol von Gattermann aus Olivenöl mit einer Spur Kolophonium.¹ Die letzteren müssen zweifellos als „flüssige“ Kristalle bezeichnet werden, da sie sicher keine Verschiebungselastizität besitzen; bezüglich der vorhergenannten kann man im Zweifel sein, ob nicht die polyedrische Form, die sie freischwebend annehmen, das Vorhandensein eines, wenn auch nur äußerst geringen Maßes von Verschiebungselastizität beweist. In Luft ist die polyedrische Form nicht zu beobachten, da hier die Oberflächenspannung so groß ist, daß sie die Masse zu einem Tropfen zusammendrückt, aber auch an der Grenze gegen eine andere Flüssigkeit ist die Oberflächenspannung nicht verschwindend, es muß ihr also notwendig eine Kraft — ich nenne sie Gestaltungskraft — Widerstand leisten, falls keine Kugel entsteht.

Schon dieser eine Punkt läßt erkennen, daß die fließenden Kristalle geeignet sind, wesentliche Aufklärung bezüglich der Wirksamkeit der Molekularkräfte auch in quantitativer Hinsicht

¹ Fig. 1 der Tafel 6 zeigt solche Tropfen in natürlichem Licht, Fig. 2 in polarisiertem, Fig. 3 zwischen gekreuzten Nicols, Fig. 9 ein zusammenhängendes Aggregat von Tropfen in natürlichem Licht.

zu bringen. Die eingehendere Beobachtung ihres Verhaltens ergibt wirklich eine Menge solcher Tatsachen, die sich voraussichtlich in diesem Sinne verwerten lassen werden. Sie sollen — soweit bis jetzt bekannt — nachstehend nur in aller Kürze aufgezählt werden, um eine Übersicht zu geben, das Nähere kann in den Spezialabhandlungen¹ nachgesehen werden. Man wird zweckmäßig etwa fünf Gruppen unterscheiden, insofern sie sich beziehen auf: 1. Flüssige Kristalle, 2. Fliessende Kristalle, 3. Flüssig-kristallinische Phasen, 4. Scheinbar lebende Kristalle, 5. Kristalle und Organismen.

1. Flüssige Kristalle (ohne Gestaltungskraft). Die vektoriellen Eigenschaften der flüssigen Kristalle, welche sich aus energetischen Betrachtungen ohne Beziehung von Molekularhypothesen nicht ableiten lassen, sprechen noch weit mehr als die der starren für die Existenz von Molekülen. Die Existenz der Kristalltropfen, deren Eigenschaften wie Löslichkeit usw. überall dieselben sind, auch an den Symmetriepunkten, um welche sich die Moleküle in konzentrischen Kreisen gruppieren, wo also die Art ihrer Aggregation von dem normalen Raumgitter so stark wie möglich abweicht, beweist, daß solche Abweichungen nicht die geringsten Änderungen der Eigenschaften zur Folge haben, die alte Kontinuitätshypothese somit durchaus unrichtig sein muß.

Die molekulare Richtkraft, welche die Struktur der kristallinen Flüssigkeiten aufrecht erhält, läßt sich wohl nur als Folge anisotroper Beschaffenheit der Moleküle, etwa auf Grund der Elektronentheorie deuten, die als Teil der Molekulartheorie aufzufassen ist, da Elektronen Elektrizitätsatome sind.

Weitere Ergebnisse sind die folgenden:

1. Die Doppelbrechung beruht auf der Beschaffenheit der Moleküle (Anisotropie bezüglich der Dielektrizitätskonstanten oder

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 462, 1889; **5**, 427, 1890; Wied. Ann. **40**, 401, 1890; Zeitschr. f. Krist. **18**, 457, 1890; Wied. Ann. **41**, 525, 1890; Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 91, 1895; Verh. d. d. phys. Ges. **3**, 16, 1900; Verh. d. Karlsr. nat. Ver. **13**, 1900; Ann. d. Phys. **2**, 649, 1900; **5**, 236, 1901; **8**, 908, 1902; **9**, 727, 1902; **12**, 311, 1903; **16**, 160, 1905; **17**, 728, 1905; Zeitschr. f. Elektrochemie, 1905, S. 955; Ann. d. Phys. **18**, 796, 808, 1905; Chemikerzeitung **30**, 1, 1906; Ann. d. Phys. **19**, 22, 1906; **19**, 407, 1906; **20**, 63, 77, 1906; Verh. d. d. phys. Ges. **8**, 143, 1906; Umschau 1906, Nr. 47; Phys. Zeitschr. **7**, 392, 1906; Archiv f. Entwicklungsmechanik d. Organismen **21**, Heft 3, 1906; Phys. Zeitschr. **7**, 578, 1906; Ann. d. Phys. 1906; Zeitschr. f. phys. Chem. 1906 (noch unter der Presse).

ungleichmäßiger Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen) und wird durch deren Aggregation schon deshalb nicht beeinflusst, weil nur eine einzige Art der Aggregation möglich ist. Lokale Störung derselben wie bei Kristalltropfen erzeugt Schlieren, Drehung der Polarisationssebene und ähnliche unwesentliche Abweichungen, wie sie auch durch Übereinanderschichtung von Kristalllamellen entstehen.

2. Gleiches gilt für die Lichtabsorption, d. h. den Dichroismus. Dichroismus durch Druck beruht, ebenso wie Doppelbrechung durch Druck, auf Parallelrichtung anisotroper Moleküle.

3. Störung der Struktur durch fremde Beimischungen, z. B. von Kolophonium oder Cholesterylbenzoat zu Paraazoxyphenetol erzeugt intensive Drehung der Polarisationssebene und der Richtung stärkster Absorption.

4. Diese Strukturstörung kommt auch zum Ausdruck durch Rotation der Tropfen bei Erwärmung von unten, infolge entstehender Anisotropie bezüglich der Reibung auf der Oberfläche, ferner durch Verdrillung der Tropfen (Fig. 4) und Verdrehung Struktur bei Aggregaten (Fig. 5).

5. Durch die adsorbierende Wirkung des Glases kann Pseudoisotropie hervorgerufen werden, d. h. die optische Achse stellt sich überall senkrecht zur Glasfläche, namentlich bei Anwesenheit fremder Beimischungen¹. Durch Druck, elektrische Kräfte usw. wird die Doppelbrechung wieder hergestellt.

6. Die dünnen am Glas adsorbierten Schichten bedingen bei Abwesenheit eines Lösungsmittels die Orientierung der übrigen Moleküle. Sie können durch Streichen (Reibung) derart verändert werden wie weiche Kristalle (erzwungene Homöotropie), so daß die ganze Masse einheitliche Struktur erhält.

7. Der Magnetismus ändert die Doppelbrechung freischwebender Kristalltropfen, indem er a. deren Symmetrieachse, b. die Moleküle den Kraftlinien parallel richtet, er wirkt nicht etwa durch eine Veränderung der Struktur des Äthers.

8. Die übrigen physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Schmelzpunkt usw.) sind völlig unabhängig von der Art der Aggregation der Moleküle.

¹ Höchst auffällig zeigt sich dies bei Paraazoxyphenetol nach Zumischung einer neuen von Herrn Vorländer entdeckten Substanz. Ferner bei Mischungen von Methoxyzimtsäure und Anisaldazin.

9. Auch die Oberflächenspannung ist trotz der verschiedenen Lagerung der Moleküle an allen Stellen der Oberfläche eines Kristalltropfens dieselbe.

10. Die Umwandlungstemperatur der vom Glas adsorbierten Molekülschichten ist erhöht, so daß sie auch bei erheblichem Erhitzen über den normalen Umwandlungspunkt (Klärungspunkt) erhalten bleiben.

11. Die vorherrschende Stabilität der dicken Tropfen in I. Hauptlage und der dünnen in II. Hauptlage ist ebenfalls als Folge der Adsorptionskraft des Glases zu betrachten.

12. Auch die Wirkung der spontanen Homöotropie beim Zusammenfließen der Tropfen ist im Prinzip die Folge der Adsorptionskraft an der Grenze.

13. Die Herabminderung der Größe der Individuen, die Bildung fein lamellierter Misch- und Schichtkristalltropfen ist eine weitere eigenartige Wirkung der Adsorptionskraft.

14. Die Möglichkeit künstlicher Färbung flüssiger Kristalle und der dabei auftretende Dichroismus beweisen, daß auch fremde Moleküle durch die molekulare Richtkraft flüssiger Kristalle beeinflusst werden.

2. Fließende Kristalle (mit Gestaltungskraft). Die Ausscheidung der Kristalltropfen aus einer sich abkühlenden heiß gesättigten Lösung ist im Prinzip derselbe Vorgang wie die Ausscheidung einer isotropen (amorphen) Flüssigkeit unter gleichen Umständen (z. B. Phenol aus Wasser), wobei dieselbe ebenfalls in Tropfen auftritt. Ein sofort in die Augen fallender Unterschied ist aber der, daß die Kristalltropfen weit größeres Wachstumsvermögen haben als die amorphen Flüssigkeitstropfen, d. h. in größeren Dimensionen und entsprechend in geringerer Zahl auftreten als diese. Die Ursache ist wohl die bereits oben erwähnte, welche das Wachstum amorpher Körper beeinträchtigt oder unmöglich macht, nämlich, daß solche im allgemeinen Gemenge verschiedenartiger Moleküle sind, während die molekulare Richtkraft in flüssigen Kristallen gewissermaßen eine Selbstreinigung von anderen Modifikationen bewirkt, da sie nicht nur Parallelrichtung der Moleküle, sondern auch Umwandlung derselben bewirken kann (s. S. 114). Daß die Gestalt eines freischwebenden Tropfens die Kugelform ist, läßt sich auffassen als das Ergebnis der Gegenwirkung von Kohäsion und Expansivkraft.

Erstere kommt zur Geltung als Oberflächenspannung und Binnendruck und wirkt etwa ebenso wie eine gespannte elastische Haut, welche den Tropfen einschließt und ihn zusammen zu drücken sucht. Die Expansivkraft wirkt ihr entgegen, insofern die Moleküle vermöge ihres Bewegungszustandes einen Druck nach außen ausüben, welcher nach der van t'Hoff'schen Theorie, falls der Tropfen im Vakuum oder in der Luft schweben würde, gleich dem Druck derselben Quantität Materie ist, wenn sie — gleiche Molekularbeschaffenheit vorausgesetzt — im gasförmigen Zustand auf den gleichen Raum zusammengedrückt wäre. Ist der Tropfen umgeben von einer andern Flüssigkeit, so ist zu beachten, daß bereits in dieser ein Binnendruck herrscht, welcher sich in den Tropfen hinein fortpflanzt, so daß also dessen Expansivkraft um diesen Binnendruck vermindert ist. In gleicher Weise erscheint die Oberflächenspannung vermindert, da sie nicht mehr an der Grenze gegen Luft, sondern gegen die andere Flüssigkeit wirkt. Immerhin kann man mit Rücksicht auf diese teilweise Kompensation der beiden Kräfte auch hier von einem Gleichgewicht zwischen Expansivkraft (Stoßkraft, Trägheitskraft) und Oberflächenspannung (Kohäsion, wahre Kraft) sprechen.

Vorübergehend kann ein Tropfen unter dem Einfluß deformierender Kräfte auch andere Formen annehmen als Kugelform, nach Beseitigung des Zwangs wird er aber stets nach mehr oder minder langer Zeit, die von der Größe der inneren Reibung (Viskosität) abhängt, wieder zur Kugelform zurückkehren. Bei einem in spezifisch gleichschwerem Gemisch von Xylol und Chloroform suspendierten Syrupfaden, beispielsweise dauert es lange, bis er sich zu einer Kugel kontrahiert hat.

Nach einer sehr verbreiteten Ansicht soll sich ein fester Körper von einem flüssigen nur durch den Grad der inneren Reibung unterscheiden. Dies ist nicht zutreffend, denn solange nur die (der Geschwindigkeit proportionale) innere Reibung vorhanden ist, muß die Masse, wenn nur ausreichend Zeit gegeben ist, immer die Form eines vollkommen kugelförmigen Tropfens annehmen, bei genügend langsamer Strömung ist die innere Reibung verschwindend klein. Das Charakteristikum eines festen Körpers ist vielmehr die Verschiebungselastizität. Beispielsweise wird ein Harzfaden, suspendiert in einer gleichschweren Lösung von Bleizucker in Glycerin, auch bei beliebig langem Zuwarten sich nicht

zu einer Kugel kontrahieren, weil die Elastizität dies hindert. Man kann in diesem Sinne von einem Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Elastizität sprechen, d. h. die Deformation zur Kugel wird nur soweit fortschreiten, bis dies Gleichgewicht erreicht ist; indeß ist der Fall in Wirklichkeit komplizierter.

Ob Verschiebungselastizität vorhanden ist oder nicht, würde sich am besten beurteilen lassen, wenn die Oberflächenspannung an der Grenze gleich Null, d. h. der Tropfen von einer vollkommen damit mischbaren Flüssigkeit umgeben wäre. Beispielsweise wird ein Syrupfaden in einer spezifisch gleichschweren Lösung von Bleizucker in Glyzerin keine Neigung zeigen, sich zur Kugel zu kontrahieren, obschon er, falls die Temperatur nicht allzuniedrig ist, auch bei relativ beträchtlicher Steifigkeit noch als flüssiger Körper zu bezeichnen ist. Sinkt aber die Temperatur unter einen gewissen Grad, so wird sich Verschiebungselastizität einstellen, d. h. beim Verbiegen oder Verdrillen des Fadens bis zur Elastizitätsgrenze, wird beim Nachlassen der Kraft die Deformation vollkommen wieder zurückgehen. Die Elastizitätsgrenze wird zunächst von Null kaum verschieden sein, mit fortgesetzter sinkender Temperatur aber immer mehr anwachsen. Unvollkommene Elastizität, d. h. ein unvollkommenes Rückgängigwerden der Deformation, zeigt sich beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze, also auch bei Flüssigkeiten, deren Elastizitätsgrenze gleich Null ist. Wenn also oben als Charakteristikum für feste Körper die Verschiebungselastizität hingestellt wurde, so ist wohl zu beachten, daß damit nur vollkommene Elastizität gemeint ist. Nur wenn diese (z. B. bei dem Syrupfaden) vorhanden ist, wird die durch konstante Biegung oder Verdrillung geweckte elastische Gegenkraft dauernd ihre Größe behalten, andernfalls wird sie erschlaffen (Relaxation). Durch Bestimmen derjenigen Temperatur, bei welcher kein Spannungszustand dauernd ertragen wird, könnte man die Grenze zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand des Syrupfadens feststellen².

Die Existenz einer Elastizitätsgrenze, somit der feste Zustand, ist unverträglich mit der kriechenden Bewegung der Moleküle,

² Versuche, die ich anstellte, diesen Punkt (bei Harzen) zu bestimmen, stießen auf die Schwierigkeit, daß in der Nähe desselben die elastische Nachwirkung außerordentlich groß ist, d. h. neben der sehr schwachen Elastizität beträchtliche innere Reibung auftritt.

wie sie für den flüssigen Zustand angenommen wurde. In einem flüssigen Körper werden die Moleküle ihre kriechenden Bewegungen stets so ausführen, daß ein vorhandener Spannungszustand verschwindet, da sie durch die spannende Kraft angetrieben werden. Früher habe ich deshalb einen festen Körper als solchen definiert, in welchem keine Diffusion möglich ist. Sicherlich trifft dies zu für Diffusion gleichartiger oder wenig verschiedener Moleküle, während sich über die Möglichkeit der Diffusion völlig anders gearteter Moleküle (feste Lösungen) nichts aussagen läßt. Immerhin bleiben Fäden von Asphalt in durchsichtigem Harz, farbige Zuckerstreifen in farblosen Zuckerstangen, farbige Glasstreifen in farblosen Glaswaren beliebig lange Zeit völlig unverändert, was mich veranlaßte die Existenz „fester Lösungen“ zu bezweifeln.

Die fließenden Kristalle können anscheinend — sofern sie isomorph sind — in einander diffundieren, wären also hiernach zu den Flüssigkeiten zu rechnen und als eigentliche „flüssige“ Kristalle zu bezeichnen, sie nehmen aber freischwebend nicht Kugelform an, wie solche, sondern, z. B. bei Ausscheidung aus einem Lösungsmittel, gerundet-polyedrische Form, und scheinen insofern Elastizität zu besitzen, als sie nach Deformation von selbst wieder diese Normalform annehmen; indeß gilt dies eben nur von dieser Gleichgewichtsform. Ein beliebiges aus einem fließenden Kristall geschnittenes Stäbchen würde seine Form überhaupt nicht behalten, sondern von selbst — in Folge der Wirkung der Oberflächenspannung — jene Gleichgewichtsform annehmen. Man hat es also nicht mit eigentlicher Elastizität zu tun, sondern wahrscheinlich mit einer Wirkung der inneren Reibung, welche die Expansivkraft nach verschiedenen Richtungen verschieden stark beeinträchtigt. Ich nenne deshalb die Kraft „Gestaltungskraft“ und zähle die Gebilde erst dann zu den festen Kristallen, wenn sie wahre Elastizität zeigen. Zur genauen Ermittlung derselben müßte man die Oberflächenspannung beseitigen, d. h. die Kristalle in einem Medium von gleichem spezifischem Gewicht schweben lassen, an dessen Grenze die Oberflächenspannung Null ist, d. h. welches sich in beliebigem Verhältnis mit dem Kristall mischt. Ein solches Medium gibt es nicht, wenigstens nicht ein isotropes, denn die Mischbarkeit mit isotropen Flüssigkeiten ist stets sehr gering und schon solche geringe Beimischungen

stören die Struktur der Kristalltropfen in hohem Maße. Anisotrope Medien, welche in allen Verhältnissen mischbar sind, d. h. isomorphe kristallinische Flüssigkeiten ließen sich wohl auffinden, indeß würde deren eigene Gestaltungskraft die Beobachtung stören. Werden nämlich, wie angenommen, die Ecken und Kanten des Kristalls, entgegen der Wirkung der Oberflächenspannung, durch die Expansivkraft nach außen getrieben, so sollte man allerdings erwarten, daß sie für den Fall, daß die Oberflächenspannung Null ist, ins Unendliche sich ausdehnen würden. Ist aber die Umgebung ein isomorphes anisotropes Medium, so wirkt es dieser Ausdehnung mit gleicher Kraft entgegen, nur die Geschwindigkeit der Mischung, die Lösungsgeschwindigkeit dürfte wohl eine größere sein, wie ich solches auch bei starren Kristallen beobachtete (1876).¹ Für die dargelegte Auffassung spricht, daß man tatsächlich die Form der fließenden Kristalle durch die Wahl des umgebenden Mediums beeinflussen kann, speziell bei Paraazoxyzimtsäureäthylester. Ich fand, daß hier mit sinkender Temperatur, d. h. bei Ausscheidung aus minder konzentrierter Lösung Übergangsformen zur Kugel entstehen, was zum Teil zu erklären ist durch die Zunahme der Oberflächenspannung beim Abkühlen, zum Teil wohl auch durch Verminderung der inneren Reibung infolge von Aufnahme von etwas Lösungsmittel in die Kristalle durch Adsorptionswirkung (wie bei der künstlichen Färbung von Kristallen, der Bildung von Mischkristallen nicht isomorpher Stoffe usw.).

Von weiteren Versuchsergebnissen sind folgende hervorzuheben:

1. Die spontane Homöotropie bewirkt (im Verein mit der Oberflächenspannung) beim Zusammenfließen nicht nur übereinstimmende Struktur, sondern erzeugt auch Bewegung durch Parallelrichtung abweichendgerichteter Teile und symmetrische Gestaltung der Komplexe. Gewöhnlich wird nicht die vollkommene Form erreicht, sondern es entstehen knorrig gebildete.
2. Die spontane Homöotropie wird wirkungslos, wenn sich die Teile in Zwillingsstellung befinden, bei geringer Abweichung macht sich aber sofort die drehende Kraft geltend.
3. Durch erzwungene Homöotropie entstehen bei Paraazoxyzimtsäureäthylester (beim Anpressen des Deckglases) in-

¹ O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 470, 1877.

folge der Adsorptionswirkung des Glases optisch einachsige (pseudoisotrope) Massen.

4. Durch Erhitzung (oder Beimischung von Kautschuklösung) kann diese Adsorptionswirkung des Glases aufgehoben werden. Alsdann erfolgt durch spontane Homöotropie kegelförmige Anordnung der Moleküle.

5. Durch Vermischung mit flüssigen Kristallen können eiförmige oder zweispitzig-cylindrisch und ähnlich gestaltete Schichtkristalle erhalten werden, auch Zwillingsbildungen aus Kristallen dieser Art.

6. Beim Herumfließen um Luftblasen macht sich Anisotropie bezüglich der inneren Reibung geltend. In bestimmten Stellungen fließen die Kristalle leicht herum, in andern schwer.

7. Merkwürdige wirbelförmige Kontaktbewegung zeigt sich an der Grenze der fließend-kristallinen Modifikation des Cholesterylformiats und der stabilen festen Modifikation. An der Kontaktfläche mit der labilen festen Modifikation dagegen fehlt sie, auch wenn sich diese dicht daneben befindet. Sie beweist die Existenz einer Oberflächenspannung an der Grenze zwischen fester und flüssiger Substanz, für welche bisher ein gleich überzeugender experimenteller Nachweis fehlte, ferner deren Abhängigkeit von der Natur der ersteren. Daß auch die Natur der Flüssigkeit von Einfluß ist, kann man bei Cholesterylcaprinat erkennen, bei welchem die Wirbel auftreten bei Verwendung von Petroleum, nicht dagegen mit andern Lösungsmitteln.

8. Cholesterylcaprinat und verschiedene ähnlich zusammengesetzte Stoffe besitzen zwei fließend-kristallinische enantiotrope Modifikationen mit scharf bestimmter Umwandlungstemperatur.¹ Die dem niedrigeren Temperaturgebiet entsprechende Mod. II hat etwa doppelt so große Doppelbrechung wie die andere, tritt in größeren Individuen auf und wird leicht spontan pseudoisotrop. Meist erscheint sie bei der Umwandlung in regelmäßiger Orientierung gegen Mod. I.

¹ Dieselbe ist jedenfalls vom Druck abhängig und sehr stark von Beimischungen, so daß sie wohl zu Molekulargewichtsbestimmungen Verwendung finden könnte; sie liegt indeß unter dem Erstarrungspunkt, so daß sich die fließend-kristallinischen Modifikationen als monotrope bezüglich der festen verhalten. Durch geeignete Zusätze kann sie höher gelegt werden, so daß die Modifikationen in enantiotrope übergehen.

9. Aus der pseudoisotrop gewordenen fließend-kristallinen Mod. II kristallisiert die Mod. I beim Eintritt der Umwandlung beim Erwärmen wie aus einer gewöhnlichen Lösung, aber in wurmförmig gekrümmten Kristallen oder Trichiten.

10. Die beiden fließend-kristallinen Modifikationen können sich in beschränktem Maße in einander lösen und zwar ist das Mischungsverhältnis bestimmt durch die Temperatur (wahrscheinlich auch vom Druck abhängig) und von dem Gehalt an etwa beigemischten fremden Stoffen (z. B. Paraazoxyphenetol).

11. Durch Mischung der beiden genannten fließend-kristallinen Modifikationen, sowie durch Mischung von flüssig-kristallinischem Paraazoxyphenetol mit Mod. II entstehen prachtvolle Farbenercheinungen sowohl in gewöhnlichem Licht, wie auch namentlich zwischen gekreuzten Nicols, speziell dann, wenn die Masse (durch Drücken auf das Deckglas) pseudoisotrop geworden ist. Die Farbenercheinung ist im allgemeinen mit Drehung der Polarisationssebene verbunden. Ihre theoretische Ableitung dürfte nach Ansicht von Herrn Dr. Siedentopf möglich sein im Anschluß an die Versuche von Christansen über Monochrome.

Bei Zusatz von Paraazoxyphenetol erscheinen die Höfe um die Kristallnadeln dieser Substanz wegen der dort herrschenden geringeren Konzentration in allen Farben des Spektrums.

12. Aus der auftretenden Farbe kann man auf das Mischungsverhältnis der beiden Modifikationen schließen, auch dann, wenn bei dem betreffenden Stoff im reinen Zustand nur eine der beiden Modifikationen auftritt. In solchem Fall läßt sich dann durch geeignete Zusätze das Mengenverhältnis derart abändern, daß auch die andere Modifikation zur Ausscheidung kommt.

13. Da in der Nähe der Umwandlungstemperatur die Farben von selbst auftreten, bestätigt die Erscheinung die oben dargelegte Ansicht, daß die Anomalien in der Nähe eines Umwandlungspunkts (Erstarrungspunkt, Siedepunkt) bedingt sind durch Mischung der beiden Modifikationen (Lösung der festen Modifikationen in der flüssigen, Lösung der flüssigen in der gasförmigen), welche nach der herrschenden Kontinuitätstheorie der Aggregatzustände unmöglich ist.

3. Flüssig-kristallinische Phasen.

Die Eigenschaften eines Kristalls sind im allgemeinen vektorielle, d. h. sie hängen von der Richtung ab; in einem Aggregat verschieden orientierter Kristalle (einer kristallinischen Phase) wechseln sie deshalb von Stelle zu Stelle für eine bestimmte Richtung, man kann nicht von Eigenschaften des Aggregats, einer Phase, sprechen. Eine Ausnahme machen die nicht von der Richtung abhängigen sogenannten skalaren Eigenschaften. Zu diesen gehören nach meinen Ergebnissen (im Gegensatz zu einer vielverbreiteten Auffassung): Löslichkeit, Schmelzpunkt und Dampftension, so daß eine Phase hinsichtlich derselben thermodynamisch als ein Körper betrachtet werden kann. Ferner ergaben meine Untersuchungen bezüglich der Phasen folgendes:

1. Die Stabilität monotroper flüssig-kristallinischer Modifikationen (deren Lebensdauer) kann durch Beimischungen erhöht werden, z. B. bei Ammoniumoleat durch Beimischung von Trimethylaminoleat.

2. Bei enantiotropen flüssig-kristallinischen Modifikationen kann ebenfalls die Stabilität durch Beimischung erhöht werden, z. B. bei Cholesterylbenzoat durch Benutzung von Olivenöl als Lösungsmittel, wobei zugleich, vermutlich infolge der Bildung von Oleat, die Größe der Individuen sich ändert, indem nicht mehr Mod. I, sondern Mod. II zur Ausscheidung kommt.

3. Bei Stoffen wie Paraazoanisol und -phenetol, welche ohne weiteres keine flüssig-kristallinische Phase bilden, kann eine solche erhalten werden bei Überkühlung isolierter Tropfen (in Glycerin) in dünner Schicht.

4. Bei verschiedenen Stoffen, welche wie die vorigen für sich keine oder keine beständige flüssig-kristallinische Phase bilden, kann eine solche gewonnen werden durch fremde Beimischungen, wie z. B. Paraazoxyphenetol oder Paraazoxyzimtsäureaethylester (speziell bei den neuen Präparaten von Voländer¹ und Jaeger²). Ebenso entsteht eine flüssig-kristallinische Phase bei Mischung von Paraazophenetol und -anisol.

5. Bei Paraazoxyzimtsäureaethylester ist das Existenzbereich der fließend-kristallinischen Modifikation so groß, daß es möglich

¹ D. Voländer, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 803, 1906

² F. M. Jaeger, Ber. d. Kgl. Akad. Amsterdam, 21. Aug. 1906.

sein dürfte, deren Dampfdruckkurve festzustellen, die sich natürlich von der der isotropen Modifikation unterscheidet. Da Überkühlung möglich ist, kann sich bei derselben Temperatur aber verschiedenem Druck der Dampf zur einen oder andern Modifikation kondensieren, umgekehrt entsprechen dem gleichen Druck zwei verschiedene Kondensations- und Siedetemperaturen.

6. Nicht die Dampf- oder Lösungstension ist an krummen Flächen eine andere als an ebenen, sondern die Verdampfungswärme.

4. Scheinbar lebende Kristalle.

Am 23. November 1905 übersandte mir Professor Vorländer in Halle a. S. eine kleine Menge des von ihm hergestellten Paraazoxymzimsäureäthylesters¹⁾, bei welchem er die Existenz einer fließend-kristallinen Modifikation festgestellt hatte, zu näherer Untersuchung. Das Ergebnis war ein überraschendes oder vielmehr verblüffendes. Beim Abkühlen der heiß gesättigten Lösung in sehr wenig Monobromnaphthalin entstanden fließende Kristalle von den merkwürdigsten Formen: einseitig abgeplattete Kugeln, gerundete Pyramiden und Prismen, bakterienartige Stäbchen, hantelförmige Verbindungen zweier Kugeln durch ein Stäbchen, lange vielfach gewundene Schlangen, eiförmige Köpfe mit verjüngt auslaufendem Schweif, komplizierte Rosetten usw. und die meisten waren teils in langsamer, teils in rascher drehender, kriechender oder schlängelnder Bewegung begriffen, so daß die photographische Aufnahme nur mittelst eines Apparates für Momentphotographie erfolgen konnte (Fig. 8 und 16 in polarisiertem Licht, 11—15 in natürlichem). Aus dem Dichroismus der Gebilde, ihrem Verhalten im polarisierten Licht, ihrer Fähigkeit zu wachsen und der geringsten deformierenden Kraft nachzugeben, läßt sich schließen, daß alle diese Gebilde fließende Kristalle sind, teils einfache Individuen, teils Zwillinge oder noch kompliziertere Aggregate. Da solche merkwürdigen Bildungen bei anderen fließenden Kristallen (zwei nahe verwandte Stoffe abgerechnet) nicht auftreten, können sie mehr als diese

¹⁾ S. D. Vorländer, Ber. d. chem. Ges. 39, 803, 1906 u. C. Bühner, Dissert. Marburg 1906. Bezugsquelle der Substanz: Dr. S. Gärtners pharmazeutisch-chemisches Laboratorium, Halle a. S.

zu weiterer Erforschung der Molekularkräfte beitragen. Vor allem kommen folgende Punkte in Betracht:

1. Die abgeplatteten Kugeln zeigen einen von der Mitte der Abplattung nach dem Kugelzentrum gehenden Strich, umgeben von einem grauen konischen Hof. Letzterer läßt sich nur deuten als Folge der Lichtbrechung in konischen den Strich umgebenden Molekülschichten. Durch Berechnung derselben ließe sich eine Gleichung zur Bestimmung der Beschaffenheit der Moleküle gewinnen.

2. Daß durch Kopulation zweier solcher Kugeln, je nachdem ihre Lage übereinstimmend ist oder nicht, Kugeln von gleicher Art, fazettierte Kugeln oder Doppelkugeln entstehen, weist ebenso wie die einseitige Abplattung der Kugeln (bezw. Pyramiden) auf hemimorphe Beschaffenheit der Moleküle hin und wesentlichen Einfluß derselben auf die spontane Homöotropie beim Zusammenfließen der Tropfen. (Zwillingsbildung hemimorpher Individuen in entgegengesetzter Lage.)

3. Die Entstehung zylindrischer Stäbchen an der Einschnürungsstelle der Doppeltropfen und das Auseinandertreiben der beiden Hälften durch das sich dazwischen schiebende Stäbchen (Schlangensbildung) kann nur erklärt werden durch außerordentlich große Anisotropie dieser fließenden Kristalle bezüglich der inneren Reibung, welche senkrecht zur optischen Achse etwa ebenso gering ist wie die des Wassers, parallel dazu aber derjenigen von steifem Syrup gleicht. Auch diese eigentümliche Anisotropie ist geeignet zur Aufklärung der Wirkungsweise der Molekularkräfte beizutragen.

4. Daß sich die Stäbchen von selbst teilen oder die kugelförmigen Tropfen an der Abplattungsstelle Knospen gleicher Art abschnüren können (Fig. 12 u. 13), weist darauf hin, daß die Molekularanordnung in den Stäbchen eine labile ist, was wohl damit zusammenhängt, daß die Moleküle hemimorph sind, nicht aber die Stäbchen. Das Bestreben zu hemimorpher Anordnung zu gelangen, führt zur Abschnürung, da die in entgegengesetzter Lage aneinander grenzenden hemimorphen Teile nur mit geringer Kraft aneinander haften.

5. Daß die Stäbchen und Schlangen, sobald sie mit einer Glasfläche in Berührung kommen, ihre gelbe Farbe verlieren und weiß erscheinen, zwischen gekreuzten Nicols schwarz, d. h. daß

sie ihre Struktur derart ändern, daß überall die optische Achse senkrecht zum Glas steht, läßt sich wohl kaum anders erklären als durch erhebliche Ausdehnung der Moleküle nach zwei Dimensionen senkrecht zur optischen Achse, so daß sie durch die adsorbierende Wirkung der Glasflächen dieser parallel gerichtet werden.

6. Die eigentümlichen Bewegungserscheinungen der stäbchen- und schlangenförmigen Gebilde (Fig. 11, 14, 15, 16), das Vorwärts- und Rückwärtskriechen, sowie die Schlängelbewegung, die zeitweilige Rotation der Kugeln usw. beruhen wohl auf Kontaktbewegung und Formänderung durch einseitiges Wachstum infolge der Anisotropie bezüglich der inneren Reibung. Da sie indeß nur bei den fließenden Kristallen des Paraazoxyzimtsäureäthylesters und zweier verwandter Stoffe auftreten, scheint weitere Aufklärung sehr nötig.

5. Kristalle und Organismen.

Auf der Wirksamkeit der Molekularkräfte beruhen jedenfalls das Wachstum und mindestens ein Teil der Lebensfunktionen der Organismen. Man hat deshalb vielfach nach Analogien zwischen Kristallen und Organismen gesucht, indeß nur eine beschränkte Anzahl solcher gefunden. Berücksichtigt man, daß die Stoffe, aus welchen Organismen bestehen, von gallertartiger oder zähflüssiger Beschaffenheit sind, so läßt sich erwarten, daß solche Analogien namentlich bei fließenden und flüssigen Kristallen zu finden sein werden. Dies trifft in der Tat zu. Ich habe dieselben in einer besonderen Abhandlung zusammengestellt.¹ Es genüge hier die Kapitelüberschriften anzugeben, da dieses Thema in das Gebiet des Biologen, nicht das des Physikers gehört: 1. Keim, 2. Wachstum, 3. Aufzehren, 4. Gestalt, 5. Regeneration, 6. Homöotropie, 7. Kopulation, 8. Selbstteilung, 9. Intussusception, 10. Bewegungserscheinungen, 11. Vergiftung, 12. Kreuzung. Die nähere Untersuchung dieser Analogien dürfte wohl geeignet sein, weiteres Licht in die geheimnisvolle Tätigkeit der Molekularkräfte zu bringen.

¹ Archiv für Entwicklungsmechanik der Organismen von W. Roux, 21, Heft 3, 1906.

* * *

Wie diese flüchtige Zusammenstellung zeigt, hat die Entdeckung der flüssigen und scheinbar lebenden Kristalle zur Kenntniss einer Menge Tatsachen geführt, welche von jeder Molekulartheorie oder sonstigen Theorie der sogenannten Molekularerscheinungen und Molekularkräfte berücksichtigt werden müssen. Hierdurch dürfte es nicht nur möglich werden, ungeeignete Theorien auszuschneiden, sondern geradezu Anhaltspunkte zur Aufstellung einer zutreffenden Theorie zu gewinnen und dies wird um so leichter möglich sein, je mehr die Zahl der Tatsachen wächst.¹

¹ Um Jedem die Ausführung von Versuchen in dieser Richtung zu ermöglichen, wozu vor allem ein sogenanntes Kristallisationsmikroskop (s. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallographie I, Taf. V, Fig. 7, 1877 und Flüssige Kristalle, S. 27) gehört, habe ich zwei Firmen veranlaßt, solche Instrumente zu liefern. Einfache Mikroskope für subjektive Beobachtung können schon seit längerer Zeit bezogen werden von Voigt & Hochgesang (R. Brunnée) in Göttingen, vollkommene, welche gleichzeitig Projektion der Erscheinungen ermöglichen, sowie Serien-Momentphotographie während der subjektiven Beobachtung konstruiert neuerdings die optische Werkstätte C. Zeiss nach Angaben von Herrn Dr. Siedentopf. Beide Firmen liefern auch die erforderlichen Präparate, sowie eine in Form eines Dreigesprächs abgefaßte, im Verlag von J. F. Schreiber in Eßlingen erschienene Anleitung zur Ausführung der typischen Versuche, ausgestattet mit zahlreichen farbigen Figuren im Text.