

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

2. Fließende Kristalle (mit Gestaltungskraft)

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

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 Gebilde.
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.