Ultramikroskopische Untersuchungen kristallinischer Flüssigkeiten.

Von P. P. von Weimarn, St. Petersburg. (Vorläufige Mitteilung.¹⁾)

Einleitung.

Systeme, die in der Wissenschaft unter dem Namen „flüssige Kristalle“ oder „kristallinische Flüssigkeiten“ bekannt sind, wurden und werden jetzt noch von den verschiedenartigsten Gesichtspunkten aus und nach den verschiedensten Methoden untersucht. Jedoch kann die Frage der Homogenität dieser Systeme auch jetzt noch nicht als endgültig entschieden betrachtet werden, weder nach der einen, noch nach der anderen Seite hin. Angesichts dieser Sachlage glaube ich, daß eine Arbeit, die eine detaillierte ultramikroskopische Untersuchung sämtlicher Stadien des Kristallisationsprozesses in „flüssig-kristallinen“ Systemen sich zum Ziele setzt, eine große wissenschaftliche Bedeutung hat.

Es muß bemerkt werden, daß eine ultramikroskopische Untersuchung der flüssigen Kristalle bis jetzt noch nicht ausgeführt worden ist, soweit mir bekannt. Der Grund liegt darin, daß bis jetzt ein „heizbares Ultramikroskop“ noch nicht konstruiert worden ist.

Im Anfang des Jahres 1908 wandte ich mich an die Firma C. Reichert, Wien, mit dem Ersuchen, ein heizbares Tischchen zu konstruieren für ein Mikroskop, das die Anwendung eines Ultrakondensors ermöglicht. Bis jetzt jedoch ist es, wahrscheinlich infolge einiger technischer Schwierigkeiten, nicht gelungen, einen derartigen Apparat zu konstruieren. Ich habe mich deshalb entschlossen, vorläufige Untersuchungen flüssiger Kristalle auszuführen unter Benutzung eines gewöhnlichen Mikroskoptischchens. Das betreffende Präparat wurde vorerst auf einem Bunsenbrenner erwärmt und dann aufs Tischchen gebracht. Obgleich diese Methode von der Vollkommenheit weit entfernt ist, so liefert sie dennoch durchaus positive Resultate. Da ich aber von den verschiedenen Stadien des Kristallisationsprozesses Ultramikrophographien festhalten möchte (dies würde der Untersuchung einen vollkommen objektiven Charakter verleihen), so bin ich gezwungen, die weiter unten mitgeteilten Beobachtungen nochmals auszuführen, aber schon unter Benutzung eines Heiztischchens. Vorliegende Mitteilung hat deshalb nur einen vorläufigen Charakter.

¹⁾ I. Mitteilung s. Koll.-Zeitschr. 3, 166 (1908).

Bis jetzt sind von mir untersucht worden das Para-Azoxyanisol und das Cholesterilpropionat. Jedoch beabsichtige ich auch andere flüssige Kristalle zu untersuchen, deren Präparate mir durch die Liebenswürdigkeit meines Kollegen G. J. Schukowsky²⁾ zur Verfügung gestellt worden sind.

Für die ultramikroskopischen Untersuchungen wurde ein Platten-Ultrakondensor von Reichert, Marke Fb, benutzt. Die Vergrößerung des Mikroskops variierte zwischen 15 — 1500 mal (Achromat von Reichert Nr. 2, 3, 5 mit den Okularen von Huigens I und II und Kompensationsokularen 4 und 12, ein apochromatisches Immersionsobjektiv 2 mm, das zu ultramikroskopischen Untersuchungen hergerichtet war, mit den Kompensationsokularen 4 und 12). Die geeignetesten Systeme für Beobachtungen sind: Objektiv N 3 und N 5 mit dem Okular 12.

Es muß bemerkt werden, daß die Erwärmung des Immersionsöls beim Herauflegen des angewärmten Präparats die ultramikroskopischen Beobachtungen nicht nachteilig beeinträchtigte; das ultramikroskopische Bild war vollkommen deutlich.

Indem ich zur kurzen Beschreibung einiger der von mir beobachteten Erscheinungen übergehe, muß ich die Aufmerksamkeit des Lesers besonders darauf lenken, daß das Erkalten des Präparats, wie es auch aus der Versuchsanordnung hervorgeht, sehr schnell vor sich ging. Die vollständige Erstarrung des Präparats trat nach 1—5 Min. ein.

I.

Para-Azoxyanisol³⁾.

Zu den Versuchen wurde ein sehr feines Pulver des Para-Azoxyanisols verwendet. Es wurde zum Schmelzen in verschiedenen Mengen auf ein Objektglas gebracht, um den Kristallisationsprozeß in Tropfen von verschiedener Größe (der größte Tropfen hatte 1 cm im Durchmesser) bei Dunkelfeldbeleuchtung zu beobachten.

²⁾ Es ist mir eine Pflicht, Herrn G. J. Schukowsky hiermit meinen herzlichsten Dank für die wertvollen Präparate auszusprechen.

³⁾ Jetzt habe ich auch Anisaldazin ultramikroskopisch untersucht; die Resultate sind analog denen für Para-Azoxyanisol.

Es ist am günstigsten, die Untersuchung mit einem Deckglas, mit Hilfe dessen man die Tropfen der Flüssigkeit sehr fein auseinanderpreßt, vorzunehmen. Hierbei wird eine beträchtliche Unterkühlung beobachtet. Das Präparat wurde stets über die Temperatur des vollständigen Klarwerdens der Flüssigkeit hinaus erhitzt, um es auf das Ultramikroskopischchen noch vor Beginn der Trübung hinlegen zu können.

Es wurden von mir zirka zwanzig ultramikroskopische Beobachtungen bei verschiedenen Vergrößerungen und an Präparaten von verschiedener Darstellungsweise gemacht. Die Resultate der Beobachtungen sind folgende:

Anfangs ist die Flüssigkeit frei von ultramikroskopischen Teilchen (die großen Staubteilchen nicht mitgerechnet) und zeigt keine Opaleszenz. Alsdann, in dem Maße des Erkalts, wird das Gesichtsfeld wie von einem bläulichweißen Schleier überzogen. Die Intensität der Trübung wächst schnell; jedoch ist die Trübung in einzelne ultramikroskopische Teilchen nicht differenzierbar⁴⁾ (s. weiter II.). Darauf erscheinen auf einzelnen Teilen der Oberfläche der Flüssigkeit Häutchen, die von den Wärmeströmen zerrissen und fortgeschoben werden. Schließlich wird die Oberfläche der trüben Flüssigkeit von einem faltigen Häutchen⁵⁾ überzogen.

Bei weiterem Abkühlen beginnt eine schnelle und stürmische Kristallisation in der ganzen Masse der Flüssigkeit; die ganze Flüssigkeit erstarrt fast momentan zu feinen zweigförmigen kristallinen Fädchen.

Ein vollständig erstarrtes Präparat erinnert bei den kleinen Vergrößerungen sehr an ein längs von Falten überzogenes Häutchen. Bei großen Vergrößerungen ist die aus zweigförmigen feinsten gebogenen kristallinen Nadel-Fäden bestehende Struktur des Präparats vollkommen deutlich.

II.

Cholesterilpropionat⁶⁾.

Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie im ersten Fall. Die Resultate der Beobachtungen sind folgende:

⁴⁾ Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei einer feineren Flüssigkeitsschicht es gelingen wird, die Trübung in einzelne ultramikroskopische Körner zu differenzieren.

⁵⁾ Seiner Konsistenz nach ist das Häutchen halbfest und erinnert in vielen Beziehungen an die Zellenhüllen der grobzelligen Gallerten des BaSO₄. (S. meine Abhandlungen Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4.)

⁶⁾ Jetzt habe ich auch Cholesteril-Benzozat untersucht. Bei diesem Stoff ist es möglich, auch in der trüben kristallinisch-flüssigen Phase die Anwesenheit ultramikroskopischer Teilchen zu konstatieren.

Zuerst ist keine Opaleszenz bemerkbar. Dann erscheint eine bläulichweiße Opaleszenz, jedoch sind einzelne ultramikroskopische Teilchen nicht zu sehen. Darauf wird die Opaleszenz bedeutend stärker und nimmt eine bläulichgrüne Färbung an. Bei aufmerksamer Beobachtung bemerkt man deutlich, daß die bläulichgrüne Opaleszenz von einer unzähligen Menge feinsten ultramikroskopischer Teilchen herrührt.

Die Zahl der ultramikroskopischen Teilchen ist so groß, daß bei kleinen Vergrößerungen die Teilchen einander fast vollkommen berühren. In keiner einzigen kolloidalen Lösung hatte ich Gelegenheit, eine solche Menge von Teilchen zu sehen.

Das ultramikroskopische Stadium währt wegen der schnellen Abkühlung nur einige Sekunden. Dann tritt eine Aggregation der ultramikroskopischen Teilchen in feinste Flocken ein. Diese sind ultramikroskopisch vollkommen deutlich differenziert und stellen gewissermaßen Gewebefetzen mit ultramikroskopischen Löchern dar⁷⁾. In diesem Stadium verbleibt das Präparat relativ lange und hat eine scharfgrüne Färbung, jedoch ist der Farbton trübe.

Alsdann tritt vollständige Erstarrung ein, wobei entweder vollkommen runde, strahlige Sphärolithe oder lange feine Nadeln entstehen.

Die Sphärolithenbildung gelang mir nur drei-, viermal zu beobachten, obgleich die Gesamtanzahl der Beobachtungen über zwanzig betrug⁸⁾.

Die strahlenförmige Struktur der Sphärokristalle wird mit Hilfe des Ultramikroskops sogar in den Fällen mit großer Deutlichkeit beobachtet, in denen diese Struktur so fein ist, daß das Mikroskop sie fast nicht zu differenzieren vermag.

Die Bildung der Sphärolithe geht gleichzeitig an vielen Stellen des Präparats vor sich, wobei die Strahlen der einzelnen wachsenden Sphärolithe sich schnell begegnen und biegen. Schließlich geht die Deformierung im Präparat soweit, daß einzelne Zentren der Sphärokristalle nur sehr schwer zu unterscheiden sind. Manchmal hat das Präparat das Aussehen eines sonderbaren faltigen Häutchens.

⁷⁾ Dies beweist, daß die ultramikroskopischen Teilchen nicht flüssig sind, denn flüssige Teilchen würden zu Tropfen zusammenfließen.

⁸⁾ Hier sind zweierlei Sphärolithe zu beobachten: die einen besitzen bei ihrer Entstehung einen rötlichen Farbton, die anderen einen hellblauen; beim Sinken der Temperatur verschwindet die Färbung. Es ist auch möglich, ein solches Präparat anzufertigen, bei welchem alle drei Arten von Kristallen vorhanden sind.

Wie schon oben erwähnt, entstehen bedeutend häufiger beim schließlichen Erstarren lange feine Nadeln. Der dabei stattfindende Kristallisationsprozeß stellt ein wunderbar schönes Bild dar:

An irgend einem Rande des Gesichtsfeldes entsteht plötzlich ein Bündel feiner, wachsender Nadeln von herrlicher grüner Farbe. Die Nadeln verbreiten sich fächerförmig und treiben eine Welle einer bläulichgrünen Flüssigkeit vor sich her. Diese Welle enthält eine zahllose Menge von Teilchen und deren Aggregaten resp. Flocken. Häufig überflutet die Welle die wachsenden Nadeln und strömt über sie hinweg, wodurch neues Nährmaterial für das Wachstum der Nadeln zugeführt wird. Die Nadeln werden in dem Maße der Abkühlung stärker, ihre grüne Farbe trübt sich und verschwindet schließlich ganz. Vor dem gänzlichen Verschwinden jedoch schlägt die grüne Färbung in einen roten Ton um. Exakter ausgedrückt müssen wir sagen, daß nach dem Verschwinden der grünen Färbung die Nadeln einen rötlichen Schimmer besitzen, der aber fast momentan erlischt.

Schluß.

In meiner ersten Mitteilung über flüssige Kristalle⁹⁾ kam ich auf Grund von Beobachtungen einiger in Zellenwänden grobzelliger Gallerten stattfindender Erscheinungen zu dem Schluß, daß der trübe kristallinisch-flüssige Zustand bedingt ist durch das Vorhandensein feinsten kristallinischer Teilchen, in denen Kristallisationskräfte von relativ geringer Spannung wirken.

Den Aggregationsprozeß dieser Teilchen in den Versuchsbedingungen von O. Lehmann¹⁰⁾ in radiale (ihrer inneren Struktur nach), weiche oder flüssige Kristalle bezeichnete ich als „Aggregations-Kristallisationsprozeß“¹¹⁾.

Die oben angeführten Versuche bestätigen meinen Schluß vollkommen.

Kristallinische Flüssigkeiten stellen also bei Temperaturen, die von der

Temperatur der vollständigen Aufklärung wenig abweichen, eigenartige feine Suspensionen dar. Ihre Eigenartigkeit besteht darin, daß zwischen den suspendierten überultramikroskopischen Teilchen und der übrigen Masse der Substanz (oder der Substanzen), die sich in molekularer Zerteilung befindet, ein bewegliches Gleichgewicht besteht¹²⁾.

Aus der eben gegebenen Definition einer kristallinischen Flüssigkeit ist es auch vollkommen verständlich, warum die Opaleszenz nicht durch elektrische Kataphorese aufgehoben werden kann.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen (s. meine Abhandlung in der Koll.-Zeitschr.: „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“, 3 und 4), muß ich zum Schluß noch bemerken, daß die feinsten Suspensionen (überultramikroskopische) und Emulsionen (z. B. die Trübungen von Lösungen im kritischen Gebiet) durch elektrische Uebertragung überhaupt nicht in einzelne Bestandteile zerlegt werden können.

Systeme, in denen die überultramikroskopischen Teilchen sich im dynamischen Gleichgewicht mit der übrigen molekular zerteilten Masse der Substanz befinden, besitzen außer der Opaleszenz keine wesentlichen qualitativen Verschiedenheiten von solchen Flüssigkeiten und Lösungen, in denen sich die Substanz in molekularer Zerteilung befindet und die wir als „homogen“ zu bezeichnen pflegen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

St. Petersburg, 29. Dezember 1908.

Laboratorium
der Physikalischen Chemie des Berginstituts.

* * *

Nachtrag.

Jetzt ist es mir gelungen, den Platten-Kondensor von Reichert so umzuarbeiten und zu ihm einen Heiz-Tisch so anzupassen, daß die ultramikroskopischen Beobachtungen bei

⁹⁾ Journ. d. Russ. Chem. Gesell. 40 (1908). Koll.-Zeitschr. 3, 166 (1908).

¹⁰⁾ „Flüssige Kristalle“, Leipzig (1904).

¹¹⁾ Die auf irgend eine Weise von einander isolierten fließenden oder flüssigen Kristalle bestehen gewissermaßen aus einem Beutel, der durch die obere Schicht gebildet ist und der mit einer eine zahllose Menge überultramikroskopischer oder ultramikroskopischer Teilchen enthaltenden Flüssigkeit angefüllt ist. Je weniger durch die Ungleichförmigkeiten die innere Struktur der flüssigen Kristalle sich stört, desto winziger ist die Opaleszenz. (Vergleiche die oben zitierte Monographie von Lehmann.)

¹²⁾ Es ist leicht verständlich, daß bei geringer Spannung der Kristallisationskräfte verschiedene Ungleichförmigkeiten des Systems (z. B. die der Wärme im Sinne Maxwell's), die einen konstanten Charakter besitzen, die Teilchen an der Vereinigung zu großen Kristallen behindern.

langsamer Erwärmung und Abkühlung des Präparates ausgeführt werden können. Selbstverständlich kann man bei solcher Anordnung der Versuche Erscheinungen beobachten, die bei schneller Abkühlung unmöglich sind.

Die Vervollkommnung und Anfertigung des elektrisch heizbaren Platten-Kondensors habe ich der Firma C. Reichert in Wien übergeben.

St. Petersburg, 27. Januar (9. Febr.) 1909.

Scheinbare Kolloid-Diffusion. Porösität von Kollodion-Membranen.

Von Raphael Ed. Liesegang.

Eine aus Silbernitrat und Chlorlithium entstandene Chlorsilberkollodion-Emulsion, die einen ganz kleinen Ueberschuß des Chlorlithiums enthielt, war in dünner Schicht auf Glas ausgebreitet und ohne Wärmezufuhr getrocknet worden. Das Chlorsilber war feinkörnig im Kollodion verteilt. Nachdem die Schicht einige Wochen gelegen hatte, war ihr Aussehen vollkommen verändert. Das Chlorsilber war bis zur Undurchsichtigkeit grobkörnig geworden. Diese vergrößerten Molekülkomplexe saßen nicht mehr innerhalb der Kollodionschicht, sondern vollkommen außen darauf. Das Ueberwischen mit dem Finger genügte, sie zu entfernen.

Die scheinbare Wanderung des kolloiden Chlorsilbers in und aus der Kollodionhaut war ermöglicht worden durch die Gegenwart der geringfügigen Menge Chlorlithium. Dieses hatte zuerst eine kleine Menge Chlorsilber gelöst. Die Kollodionhaut war noch porös. Das Quellmittel der erstarrten Schicht: Aether-Alkohol, war während seines Verdunstens ersetzt worden durch Wasser (das mit der Silbernitratlösung hereingekommen war), durch salpetersaures und Chlorlithium. Diese bildeten also gewissermaßen eine Pseudomorphose auf den Aether-Alkohol-Poren. Das Kollodion bleibt nicht dauernd in diesem unnatürlichen Zustand. Seine Teile drängen zu einem engeren Zusammentritt. Sie üben also einen Druck auf die eingeschlossenen Salze aus. Das von Chlorlithium gelöste Chlorsilber wird hinausgepreßt. Außerhalb der Kollodionhaut wird das Chlorsilber grobkörniger. Das Chlorlithium begibt sich zu den kleineren Molekülkomplexen innerhalb der Schicht, deren Lösungstension größer ist, löst wieder etwas Neues, diffundiert und wird hinausediffundiert usw., bis alles draußen ist.

Sehr minimale Mengen eines Lösungsmittels konnten also unter diesen Umständen beträchtliche Mengen eines sonst kaum beweglichen Kolloids zur Bewegung bringen. Man darf

wohl die Wirkung gewisser Enzyme hiermit vergleichen. (Daß das Lösemittel nach einiger Zeit von der Substanz wieder losgelassen wird, ist als die Hauptsache bei diesem Prozeß zu betrachten.) Auch bei der Durchlässigkeit infolge von Lipoidlöslichkeit dürften Beziehungen zu finden sein.

Den Bemerkungen über die Porösität der Kollodionhaut sei hinzugefügt, daß ich vor etwa einem Jahrzehnt auf einer Naturforscherversammlung die Hoffnung aussprach, Filterschichten herstellen zu können, welche z. B. nur für Chlorlithium, nicht aber für das größere Chlorkalium oder Chlorbarium durchlässig sein sollten. Ich glaubte, daß in einer Chlorlithium enthaltenden getrockneten Kollodionhaut das erstere gewissermaßen eine feste Lösung in letzterem bilden müsse und daß man beim Auswässern des Chlorlithiums so feine Poren in der Kollodionhaut erzeugen könne, daß Chlorbarium nicht durchginge. Ich verstand zuerst nicht, weshalb die Poren doch größer waren. Die Quellung war auffallend lang durch zurückgehaltenen Aether-Alkohol erhalten worden, oder das hygroskopische Salz substituierte diese durch Wasser. Trieb man aber wirklich die Schicht zur Trocknung, so wurde das Salz so stark herausgepreßt, daß nachher von einem Wiederporösmachen durch Wasser keine Rede mehr war.

Ein anderer Mißerfolg gab einen ganz interessanten Aufschluß über die Verteilung des Emulgierten in Emulsionsschichten: Auf einer Chlorsilberkollodionschicht mit Silbernitratüberschuß war in der gewöhnlichen Weise ein Bild auskopiert und fixiert worden. Nach dem Auswaschen von allem Löslichen war die Schicht getrocknet worden. Im Glauben, daß das äußerst fein verteilte gelbe Silber vielleicht nach Art einer festen Lösung zwischen den Nitrozellulose-Molekülen liege, wollte ich es mit Bromkupfer in Bromsilber verwandeln, dieses dann mit unterschwefligsaurem Natron weg-