12. *Über die Natur der „flüssigen Kristalle“. III; von G. Tammann.*

Nach den Verhandlungen in Karlsruhe und den letzten Mitteilungen von O. Lehmann¹⁾ scheint mir die Diskussion über die Frage nach der Natur der bezeichneten Stoffe auf einen Punkt gelangt zu sein, von dem aus sie mit Nutzen wohl nur nach einer eingehenden chemischen Untersuchung und einer ausführlichen Untersuchung der optischen Eigenschaften in experimenteller und theoretischer Beziehung fortzusetzen wäre.

Eine solche Untersuchung der optischen Eigenschaften hätte vor allem die Frage aufzuklären, woran man die Doppelbrechung in trüben Medien erkennt und wie dieselbe von Erscheinungen, welche nur an Doppelbrechung erinnern, zu unterscheiden ist. Vielleicht würde durch eine solche Untersuchung der Hauptwiderspruch gegen die sonstigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Kristallphysik, der darin besteht, daß bei den flüssigen Kristallen nur die optischen Eigenschaften Vektore sein sollen, während die elastischen Eigenschaften und die Erscheinungen des Wachstums nicht vektorieller Natur sind, fortgeschafft werden, und dadurch die allgemeine Regel, daß die optischen Eigenschaften eine höhere Symmetrie als die Eigenschaften der beiden anderen Gruppen haben, in ihrer vollen Gültigkeit wieder hergestellt werden.

In welcher Richtung der erste Teil der Untersuchung auszuführen ist, möchte ich im folgenden genauer angeben, indem ich zuerst einen fingierten Stoff, welcher die wesentlichen Eigenschaften eines sogenannten flüssigen Kristalles besitzt, behandle und dann einen Weg zur eventuellen Spaltung der realen Stoffe, die sich wie jener fingierte Stoff verhalten, angebe.

Wir denken uns zwei Stoffe A und B , die etwa im Verhältnis zweier Isomeren miteinander stehen, gehen diese beiden Stoffe eine chemische Verbindung $A_m B_n$ miteinander ein, welche

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 18. p. 796. 1905.

mit ihren Komponenten eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet, und dissoziiert beim Schmelzen die Verbindung zum größten Teil in ihre Komponenten, welche miteinander *nicht* in allen Verhältnissen mischbar sind, so gibt das Diagramm, Fig. 1, eine Übersicht über die Zustandsänderungen aller binären Systeme, welche aus den Komponenten A und B aufgebaut sind.

Bei der Temperatur t_0 ist der Kristall von der Zusammensetzung $A_m B_n$ mit den beiden Flüssigkeiten von der Zusammensetzung der Punkte c und d im Gleichgewicht.

Man hat also hier ein nonvariantes System, und der Stoff $A_m B_n$ besitzt einen „scharfen“ Schmelzpunkt, während

Fig. 1.

alle A und B reicheren Kristalle innerhalb eines Temperaturintervalles schmelzen. Liegt die Konzentration des Mischkristalles zwischen den Punkten G und H , so beginnt die Schmelzung auf einen Punkt der Kurvenstücke ge oder he , und indem die Zusammensetzung der Kristalle sich bis zum Punkt e ändert, findet vollständige Schmelzung schließlich bei der Temperatur t_0 statt. Alle Kristalle von

einer Zusammensetzung, welche zwischen den Punkten G und H liegt, schmelzen zu einem Gemenge zweier Flüssigkeiten, zu einer trüben Emulsion. Dagegen schmelzen die Kristalle von einer Zusammensetzung zwischen den Punkten AG und BH zu je einer klaren Flüssigkeit.

Bei weiterer Temperatursteigerung werden die trüben Flüssigkeiten, welche man durch Schmelzen der Kristalle zwischen G und H erhalten hat, klar, wenn die Kurve ckd überschritten wird. Dieses Klarwerden kann ganz plötzlich eintreten, wenn der obere Teil der Kurve ckd flach verläuft und die beiden Äste der Kurve fast senkrecht abfallen, dann bleibt die Menge der beiden Flüssigkeiten innerhalb des Temperaturintervalles $t_0 t_1$ fast ungeändert und die Aufhellung der trüben Flüssigkeit findet auf einmal bei einer bestimmten Temperatur t_1 statt.

Man ersieht also, daß Zwei-Stoffsysteme existieren können, welche sich thermisch genau wie die Stoffe der Gruppe des

p-Azoxyanisols verhalten. Wenn die Dichten der beiden Flüssigkeiten c und d und ihre Dielektrizitätskonstanten dieselben sind, wird eine solche Emulsion auch durch Zentrifugieren und Kataphorisieren nicht zu trennen sein, die Spaltung der Verbindung $A_m B_n$ ist natürlich weder durch Kristallisation aus der Schmelze noch durch Umkristallisieren aus Lösungsmitteln zu erzielen. Auch die anderen Eigenschaften einer solchen Emulsion können den des p-Azoxyanisols und verwandter Stoffe zum Verwechseln ähnlich sein. Wenn bei der gegenseitigen Lösung der beiden Flüssigkeiten im Punkte k eine Volumenänderung eintritt, so kann dieselbe sich scheinbar diskontinuierlich vollziehen, dasselbe kann, aber braucht nicht für die Änderung anderer Eigenschaften zu gelten. Die optischen Eigenschaften einer solchen sehr feinen Emulsion würden an Doppelbrechung erinnern, besonders würde die Aufhellung des Gesichtsfeldes zweier gekreuzter Nicols eine ungewöhnlich starke sein können, da dieselbe mit der Anzahl der Tröpfchen in der Emulsion zunimmt.

Es fragt sich nun, ob die Trennung der beiden Komponenten durch Destillation ausführbar ist? Da bei den uns interessierenden Stoffen die Dampfdrucke für den Kristallzustand so klein sind, daß die Ausführung der Destillation bei so kleinen Drucken sehr zeitraubend wäre, so wollen wir nur die Verhältnisse bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes t_0 berücksichtigen. Die Kurve $a_2 o b_2$ in Figg. 2 und 3 gibt die Zusammensetzung des Dampfes, und die Kurve $a_2 q b_2$ gibt für jede Temperatur die korrespondierende Zusammensetzung der Flüssigkeit an. Beide Kurven beziehen sich auf einen unveränderlichen Druck p . Im Gebiete der homogenen Flüssigkeiten wird es bei Trennung durch Destillation der Komponente A und B also darauf ankommen, wie weit die beiden Kurven der Flüssigkeit und des Dampfes voneinander in horizontaler Richtung entfernt sind. Ist diese Entfernung gleich der Geraden oq , so würde die Konzentrationsdifferenz zwischen Flüssigkeit und Dampf sehr bedeutend sein, doch können beide Kurven beliebig nahe aneinanderrücken, was besonders dann zu erwarten ist, wenn die Siedepunkte der beiden Komponenten sich voneinander nicht unterscheiden.

Im Gebiete der Flüssigkeitsemulsionen sind für die Aus-

führung der Trennung der beiden Komponenten voneinander außer der Entfernung der beiden Dampf- und Flüssigkeitskurven noch andere Verhältnisse von entscheidender Bedeutung. Wir haben hier zwei Fälle, welche in Figg. 2 und 3 dargestellt sind, voneinander zu unterscheiden. Entweder steigen die beiden Dampf- und Flüssigkeitskurven für den konstanten

Fig. 2.

Fig. 3.

Druck p von A nach B oder umgekehrt an, oder sie fallen von A und auch von B aus.

Die beiden Flüssigkeiten von der Zusammensetzung der Punkte c_1 und d_1 senden einen Dampf von der Zusammensetzung des Punktes e_1 aus; im ersten Falle erhält man nach Kondensation des Dampfes e_1 eine homogene Flüssigkeit, im zweiten Falle eine Emulsion.

Wenn die Kurve ee_1 , welche die Zusammensetzung des Dampfes angibt, aus dem Zustandsgebiet der beiden Flüssigkeiten herausfällt, wie in Fig. 2, so muß die Destillation eine klare Flüssigkeit ergeben, wenn diese Kurve dagegen in das Gebiet ckd , wie in Fig. 3, fällt, so kann eine klare Flüssigkeit erst nach mehrmaliger Destillation erzielt werden. Je mehr die Abstände e_1c_1 und e_1d_1 der Kurve ee_1 , Fig. 3, von der Löslichkeitskurve der beiden Flüssigkeiten ckd sich der Gleichheit nähern, desto häufiger ist die Destillation zu wiederholen, um ein Destillat zu erzielen, welches direkt zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, und wenn diese Abstände einander gleich sind, so ist eine Trennung der beiden Komponenten voneinander im betreffenden Temperaturgebiet nicht möglich.

Wenn durch Destillation eine Spaltung der Verbindung $A_m B_n$ nicht auszuführen ist, worüber nur der Versuch entscheiden kann, so bleibt noch die Untersuchung der Reaktionsprodukte (in unserem Falle der Produkte bei der Reduktion des p-Nitroanisols), unter denen sich die Verbindung $A_m B_n$ findet, übrig; es wäre möglich, daß sich in diesen eine der Komponenten im Überschuß findet. Ein Zusatz dieser Komponente zur Verbindung dürfte die Temperatur des Beginns der Kristallisation t_0 nicht beeinflussen.

In welcher Weise man auch der beiden Komponenten habhaft wird, man müßte, um schließlich zu beweisen, daß die Spaltung wirklich gelungen ist, die Verbindung $A_m B_n$ aus ihren Komponenten durch Zusammenschmelzen bilden und den Beweis erbringen, daß dieses Produkt bei der Temperatur t_0 zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt, welche bei der Temperatur des Punktes k klar wird.

Es ist nicht unbedingt notwendig, daß die Kristallart, welche wir als eine Verbindung angesprochen haben, wirklich eine solche ist, ob ihre Zusammensetzung dem Gesetz der multiplen Proportionen entspricht oder nicht, ist für die beschriebenen Erscheinungen vielleicht nicht von Bedeutung.

Die angedeuteten Wege haben bei der Untersuchung des p-Azoxyanisols noch zu keinem Resultat geführt, nur eins ist sicher festgestellt worden, daß man nämlich bei einmaliger Destillation keine klar schmelzenden Kristalle erhält, der Fall Fig. 2 ist also hier ausgeschlossen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

(Eingegangen 20. Dezember 1905.)