

ponenten, kontinuierlich solche mit festen Gemengteilen entstehen. Das Komponentenverhältnis verändert sich dabei auch kontinuierlich innerhalb des Existenzbereiches, der ja bei Metallsalzlösungen mit Hydrolyse schon z. T. mit dem der „echten“ Lösung zusammenfällt und bis zum Bereiche des Geles geht. Die Solbildner bestimmen dann den Wert der Funktionen, von denen der Zustand „Lösung“ abhängt. Sobald diese Funktionen genügend verschieden werden, tritt Scheidung ein. Die Erscheinung, daß verschiedene Formen eines Stoffes ungleich löslich sind, lehrt einen Umstand kennen, der auf die eben erörterten Funktionen einwirkt, nämlich die Kristallisation. Bekanntlich sind die amorphen Formen von  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  usw. sehr viel löslicher als die kristallinen. Daraus folgt, daß an für sich das System  $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in weit höherem Betrage homogene Mischungen eingehen könnte, aber der Uebergang in die Kristallform verhindert das. Man hat hier ein Beispiel von der Abhängigkeit der Funktionen! Die, welche die Kristallisation darstellen, sind die bestimmenden. Es genügte also, ihren Einfluß zu schwächen, um  $\text{CaSO}_4$  reichlicher zu lösen, d. h. man muß Solbildner finden. Die Kristallisation ist aber eine Funktion der Oberflächenspannung, die in den entsprechenden Kristallflächen bzw. Kanten gleiche Werte besitzen muß; ihr Einfluß ist eine Bestätigung für die Anschauung, daß bei den Kolloiden der Oberflächenspannung oder einer anderen Eigenschaft der Oberfläche eine besondere Rolle zukommt. Daher bilden auch hauptsächlich die Stoffe Kolloide, die auch sonst im amorphen Zustand bekannt sind, während ausgesprochene Kristallbildner nur sehr schwer als Kolloide erhalten werden können. Denn in den Kristallflächen bilden sich die Trennungsflächen aus, welche das System heterogen machen. Der Solbildner wirkt dann so, daß er die Aus-

bildung der Trennungsfläche verhindert. Stoffe, welche in gleichem Sinne wirken, können offenbar beliebig hinzugefügt werden, während alle, die zur Ausbildung der Trennungsfläche führen, gerinnen machen.

Beachtet man ferner, daß der Kristall mit seiner Forderung, einen Raum in bestimmter gesetzmäßiger Lagerung auszufüllen, für körperliche Gebilde einen Zwangszustand bedeutet, denen eine Mehrzahl derselben, besonders wenn sie unter sich verschieden sind, offenbar nur bei wenigen ganz bestimmten Mischungsverhältnissen, oder gar einem einzigen, am zweckmäßigsten genügen kann, so erhält man einen weiteren Anhaltspunkt für die Wirkung des Solbildners, der ja gerade die Ausbildung dieses Verhältnisses stört.

Uebrigens ist es an sich nicht ausgeschlossen, daß auch ein Kristall mit einer Flüssigkeit ein homogenes Gemisch bilden, sich also im Solzustand befinden könnte!

Die Vorgänge bei Kolloiden kann man sich im einzelnen auf jede Weise versinnbildlichen, welche den besprochenen Grundprinzipien genügt. Daher wird von Fall zu Fall die eine Anschauungsweise die Einzelheiten besser wiedergeben als die andere. Eine allgemeine Theorie der Kolloide kann nur die einfachsten Grundlagen umfassen. Unter ihr müssen für die verschiedenen Zweige der Kolloidchemie besondere Anschauungsweisen ebenso entstehen, wie in der „reinen“ Chemie, die sich weiterhin in immer detailliertere, aber auch engere Regeln auflösen. Erst wenn eine allgemeine Theorie der Chemie überhaupt, die alle Verbindungen aller Elemente umfaßt, gefunden sein wird, ist auch die allumfassende Theorie der Kolloide möglich! Die Grundzüge einer Theorie, wie man sie unter dieser Einschränkung heute aufstellen kann, wird eine spätere Arbeit bringen.

## Der kristallinisch-flüssige Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie.<sup>1)</sup>

Von P. P. von Weimarn, St. Petersburg.

(Vorläufige Mitteilung.)

In meinen früheren Untersuchungen, die in deutscher und russischer Sprache<sup>2)</sup> in den

<sup>1)</sup> Siehe gleichfalls: Nachrichten des Berg-Instituts der Kaiserin Katharina II. Bd. I. Lieferung 4 (1908).

<sup>2)</sup> Journal der Russisch. Chem. Gesellschaft 1905

Jahren 1905—1908 publiziert wurden, zeigte ich, daß jeder beliebige Körper, sowohl ein-

bis 1908. Kolloid-Zeitschr. 2 (1907—1908). Nachrichten des Berg-Instituts 1907—1908.

facher als auch komplizierter chemischer Zusammensetzung, dargestellt werden kann:

1. in guten, deutlichen Kristallen,
2. in „irreversiblen“ kolloiden Zustände (in Form von Solen und in „irreversiblen“ kolloid-amorphen Niederschlägen),
3. in „reversiblen“ kolloiden Zustände (durch schnelle Abkühlung und Vergrößerung der Assoziation der Teilchen der gelösten Substanz in der Lösung).

Ich habe mit anderen Worten bewiesen, daß der kristallinische und kolloid-amorphe Zustand allgemeine Zustände der Materie sind.

In meinen weiteren Arbeiten habe ich auf Grund sorgfältigster Experimente dargetan<sup>3)</sup>, daß derjenige Zustand, der bis jetzt kolloid-amorpher Zustand genannt wurde, keinen „besonderen“ Zustand der Materie darstellt, da es sich erwiesen hat, daß alle „kolloid-amorphen“ Bildungen aus festen kristallinischen Körnern bestehen, die die Eigenschaft, die Uebersättigung stark übersättigter Lösungen aufzuheben, nicht verloren haben. Des weiteren kam ich notwendigerweise zu dem Schluß, daß der kristallinische Zustand der einzige innere Zustand der Materie in allen drei Zustandsarten ist.

Schließlich gelang es mir, zu beweisen, daß der Uebergang gasförmig-flüssig und flüssig-fest vollständig gleichartig vor sich geht, d. h. daß es sowohl für den ersten als auch für den zweiten Uebergang kritische Punkte gibt. Die Notwendigkeit eines kritischen Punktes für das System fest-flüssig geht daraus hervor, daß die Volumkonzentration der Flüssigkeit — im Falle einer homogenen Flüssigkeit deren molekulare Dichte<sup>4)</sup> — und sehr wahrscheinlich

<sup>3)</sup> Siehe darüber ausführlicher Teil II: Zur Lehre von den Zuständen der Materie, der in Kürze in der „Koll.-Zeitschr.“ erscheinen wird.

<sup>4)</sup> Es handelt sich hier selbstverständlich um die molekulare Dichte  $\frac{1000 \cdot d}{M}$ , worin  $d$  die Dichte in bezug auf Wasser und  $M$  das Molekulargewicht ist.

Die Notwendigkeit des Zunehmens der molekularen Dichte entsprechend der Schmelzkurve ist augenscheinlich. Denn wenn auch der Ausdehnungskoeffizient von Flüssigkeiten ( $\alpha$ ) nicht selten 10 bis 15 mal größer ist als ihr Kompressibilitätskoeffizient ( $\beta$ ), so ist es doch notwendig, Drucke von nicht selten mehr als 50 Atmosphären anzuwenden, um die Erstarrungstemperatur derselben um 1° C zu erhöhen.

Es ist meiner Ansicht nach sehr verwunderlich, daß in allen mir bekannten theoretischen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen flüssigen

auch ihr Assoziationsgrad gemäß der Schmelzkurve immer mehr und mehr anwachsen. Auf der anderen Seite habe ich aber in bezug auf die Ausscheidung fester Phasen aus Lösungen an mehr als 200 Beispielen bewiesen, daß in **allen** Fällen des Festwerdens bei sehr großen Volumkonzentrationen und starker Assoziation nur Glas oder Gallerte entsteht. Auf diese Weise wird im kritischen Punkt flüssig-fest ebenso wie im selben Punkt für gasförmig-flüssig innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs die Gleichheit der Energie und der Volume gewahrt.

Angesichts des Dargelegten war es mir natürlich sehr interessant zu erfahren: Was stellen denn die flüssigen Kristalle dar?

Das Studium der Mikrostruktur der Zellwände von Systemen, die ich grobzellige Gallerten nannte, führte mich häufig auf Gedanken, welche die eigenartige Natur flüssiger Kristalle zu erklären schienen. Jedoch hielt ich es nicht für zweckmäßig, meine Ansichten zu publizieren, bevor ich nicht persönlich die Eigenschaften flüssiger Kristalle mikro- und ultramikroskopisch kennen gelernt hatte. Ich bestellte zu diesem Zwecke bei der Firma Reichert in Wien spezielle Erwärmungstischen.

Die liebenswürdige Zusendung der letzten Untersuchungen meines geehrten, indirekten Lehrers Prof. Dr. Otto Lehmann, „Flüssige Kristalle, Myelinformen und Muskelkraft“ und „Künstliche Zellen mit flüssig-kristallinischen Wänden“ und die Kenntnismahme deren Inhalts geben mir die Möglichkeit und das Recht, meine Data und Ansichten schon jetzt zu veröffentlichen.

Erstens muß ich aus denselben Gründen, aus welchen Prof. Dr. Otto Lehmann z. B. die grobzellige Gallerte  $\text{CaCO}_3$  (Quincke) zu den flüssigen Kristallen<sup>5)</sup> rechnet, alle von mir

und festen Zuständen gar nicht die Frage nach dem Einfluß der Zunahme der molekularen Dichte gemäß der Schmelzkurve auf die Zahl der Kristallisationszentren (resp. auf die Größe des kristallinischen Kornes) erörtert wird, trotzdem es vom Standpunkte der kinetischen Theorie ganz klar und anschaulich ist, daß eine sehr große Annäherung der Moleküle (resp. ein großes Zunehmen der molekularen Dichte) die Zahl der Kristallisationszentren vergrößern und folglich die Größe der kristallinischen Körner verringern muß.

<sup>5)</sup> Der Ausdruck „flüssig“ drückt meiner Meinung nach nicht ganz genau die Konsistenz der Zellwände aus. Diese von der Konzentration der reagierenden Lösungen abhängige Konsistenz wechselt zwischen der einer schwachen Gelatinegallerte bis zu Konsistenz des Kautschuks. Bei maximalen Kon-

erhaltenen grobzelligen Gallerten als flüssige Kristalle betrachten. Zweitens muß ich, da die von mir angegebene Methode der Darstellung grobzelliger Gallerten eine durchaus universelle, d. h. bei jedem Körper anwendbare ist, notwendig zu dem Schluß kommen, daß der kristallinisch-flüssige Zustand eine allgemeine Eigenschaft der Materie ist.

Andererseits erlaubt mir die detaillierte Kenntnis der Ultramikro- und Mikrostruktur der Zellenhüllen grobzelliger Gallerten und gleichfalls die Kenntnis aller in ihnen stattfindender Vorgänge, vollkommen, nach meiner Ansicht, die Natur der flüssigen Kristalle aufzuklären:

Die Zellenhüllen (ebenso wie eine dünne Schicht einer „reversiblen Gallerte“, etwa  $\text{Mn}(\text{CNS})_2$ , Gelatine,  $\text{Sr}(\text{CNS})_2$  und auch nicht vollständig erstarrte Gläser) bestehen aus einer unzähligen Menge elementarer, kristallinischer Massen (großer Molekular-komplexe), die so klein sind, daß sie anfangs im Ultramikroskop unsichtbar sind. Diese Massen haben noch die Fähigkeit, sich selbständig langsam fortzubewegen, nicht eingebüßt und sie zeigen bei der Berührung eine vektoriale Verkettung, wenn auch nur von einem geringen Spannungsgrade. Die Existenz dieser Spannung bedingt, daß anfangs die in Unordnung zerstreuten Massen, die häufig eine klare Aggregationspolarisation zwischen gekreuzten Nikols zeigen, sich radial zu orientieren beginnen<sup>6)</sup> und ein (wegen der geringen Größe der Spannung der Vektorkräfte) der Konsistenz nach flüssiges System geben, das auf das polarisierte Licht einwirkt. Dieses System zerfällt teilweise allmählich wegen der engen Verbindung der nächsten elementaren Massen in sehr kleine feste Kristalle, obgleich dieselben unter sich durch Vektorspannung zu Aggregaten (Flocken) verbunden sind, so ist doch diese Verbindung so außerordentlich schwach, daß die Regelmäßigkeit der Aggregation bald fast verschwindet.

Es ist daher klar, daß Körper einfacher Zusammensetzung wie  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  aus dem

zentrationen der reagierenden Lösungen sind die Wände der Zellen fest. (Ausführlicheres darüber siehe in meinem in Vorbereitung befindlichen Buch: „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie“, Verlag von Theodor Steinkopff in Dresden.)

<sup>6)</sup> Man kann diesen Prozeß im Unterschied zu dem gewöhnlichen „molekularen“ Kristallisationsprozeß als „aggregierten“ Kristallisationsprozeß bezeichnen. (Vgl. „Koll.-Zeitschr.“ 3, 27, 1908.)

Grunde dem komplizierten ähnlich werden, weil durch entsprechende Auswahl der Kristallisationsbedingungen sich in der Lösung Kristalle von solch geringer Größe gebildet haben, daß sie noch nicht die Fähigkeit verloren haben, sich fortzubewegen und sich zu radialen Aggregaten zu orientieren.

Daher ist es vollständig verständlich, warum flüssige Kristalle den chemisch komplizierten und stark assoziierten Körpern eigentümlich sind, denn die Kompliziertheit und Assoziation bedingen eine geringe Spannung vektorialer Kräfte und das langsame Anwachsen derselben beim Sinken der Temperatur.

Nach diesem erscheinen die Ursachen des Uebergangs aus flüssigen in feste Kristalle bei Körpern wie Para-azoxyphenetol vollständig klar, und es ist gar nicht erstaunlich, daß dabei eine Energieänderung vor sich geht und eine Uebergangstemperatur beobachtet wird.

Ein flüssiger Kristall ist also ein System aus chemisch oder physikalisch assoziierten festen kristallinen Teilchen, zwischen welchen Vektorkräfte geringer Spannung wirken. Die geringe Größe der Spannung im Falle der chemischen Assoziation (Kompliziertheit des Körpers) ist bedingt durch den Energieaufwand zum inneren Aufbau des komplizierten Moleküls, im Falle der physikalischen Assoziation aber durch den Energieaufwand, den die Vereinigung einiger gleichartiger individueller kristallinischer Massen zu einer elementaren kristallinen Masse erfordert.

Zum Schlusse dieser kurzen Mitteilung möchte ich folgenden Satz aussprechen:

Jedes reale materielle System, wie es auch seiner Konsistenz nach beschaffen sein möge, besteht aus kleinsten, festen, vektorialen Elementen (Moleküle und deren Komplexe). Die Konsistenz eines solchen Systems bei gegebenen Bedingungen ist von zwei Faktoren abhängig: 1. vom Spannungsgrad der Vektorkräfte und 2. vom Beweglichkeitsgrad der festen Vektorialelemente.

August 1908.

Laboratorium der  
physikalischen Chemie des Berg-Instituts  
der Kaiserin Katharina II.