

3. *Ueber die Natur der flüssigen Krystalle; von Rudolf Schenck.*

Hr. Tammann¹⁾ hat in neuerer Zeit mehrere Male seine Ansichten über die von Hrn. O. Lehmann entdeckten, von ihm und mir²⁾ in ihren Eigenschaften näher studirten sogenannten flüssigen Krystalle oder krystallinischen Fähigkeiten dargelegt. Er kommt zu einem Schlusse, welcher dem von Quincke³⁾ früher gezogenen sehr ähnlich ist, dass man es in den flüssigen Krystallen nicht mit homogenen Stoffen, sondern mit einem Gemisch mehrerer chemischer Individuen, mit einer Emulsion zu thun habe.

Hr. O. Lehmann hat die Gründe, welche Hr. Tammann für seine Anschauungen ins Feld führt, bereits einer Kritik unterzogen, es scheint mir aber nicht nutzlos zu sein, auch meinerseits auf die Tammann'schen Ausführungen nochmals einzugehen und vor allen Dingen experimentelles Material herbeizubringen, von dem ich hoffe, dass es die Bedenken, welche gegen die von Hrn. Lehmann zuerst ausgesprochene und von mir verfochtene Auffassung noch bestehen sollten, völlig zerstreuen wird.

Einen Einwand gegen die Auffassung der flüssigen Krystalle als chemisch einheitlicher Substanzen sieht Hr. Tammann in dem Umstande, dass sie alle trübe sind. Wir stossen hier auf eine Anschauung, der ich auch sonst schon des öfteren begegnet bin. Viele, welche sich nicht näher mit diesen eigenartigen Stoffen abgegeben haben, neigen zu der Meinung, dass

1) G. Tammann, Ann. d. Phys. 4. p. 524—530. 1901; 8. p. 103 bis 108. 1902.

2) R. Schenck, Zeitschr. f. physik. Chem. 25. p. 337. 1898; 27. p. 1. 1898; 28. p. 280. 1899; 29. p. 546. 1899; Phys. Zeitschr. 1. p. 409 bis 413, p. 425—428. 1900.

3) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 613. 1894.

eine Menge trübflüssigen p-Azoxyanisols, welche sich in einem Gefäss befindet, *einen* flüssigen Krystall, ein Krystallindividuum repräsentirt. Es ist aber in dem Bestehen einer Trübung kein Einwand gegen unsere Anschauung von diesen Flüssigkeiten zu sehen. Hr. O. Lehmann hat in seiner letzten Abhandlung bereits seinen Standpunkt präcisirt, der sich mit dem meinen vollständig deckt. Wir haben die trüben Schmelzen nicht als einheitliche Krystalle zu betrachten, sondern wir vergleichen sie am besten mit einem Krystallpulver von ausserordentlicher Feinheit, welches bekanntlich gleichfalls nicht durchsichtig ist, sondern trübe.

Ebenso wenig gestatten die Rotarski'schen Versuche¹⁾, auf welche Hr. Tammann sich bezieht, irgend einen Schluss auf die Natur der flüssigen Krystalle. Diese Untersuchungen über das Verhalten des p-Azoxyanisols bei der Destillation, im Vacuum sowohl wie in einem Strom von überhitztem Wasserdampf hatten das Ergebnis, dass die Klärungstemperatur des Destillates weit schneller sank als die des im Destillationsgefäss hinterbleibenden Rückstandes. Aus dieser Thatsache zieht nun Hr. Tammann den Schluss, dass das p-Azoxyanisol bez. das Azoxyphenetol keine chemisch einheitlichen Stoffe, sondern Mischungen verschiedener Substanzen seien.

Jedem, der sich mit den fraglichen Stoffen näher befasst hat, ist es bekannt, dass diese Azoxyverbindungen und noch mehr als diese das Cholesterylbenzoat bei lang andauerndem Erhitzen Veränderungen und Zersetzungen erleiden. Ich habe bereits früher darauf hingewiesen.²⁾ Zudem ist es eine den Chemikern geläufige Thatsache, dass Azoxyverbindungen bei der Destillation teilweise zerfallen, so entsteht z. B. bei der Destillation des einfachsten Vertreters der Reihe, des Azoxybenzols, Anilin und Azobenzol. Bei unseren Producten dürfen wir demnach ähnliches erwarten.

Sind nun die Zersetzungsproducte flüchtiger als das ursprüngliche Product, so werden sie sich vor allen Dingen im Destillat ansammeln und dort den Klärungspunkt bedeutend

1) G. Tammann, Ann. d. Phys. 4. p. 528. 1901.

2) R. Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. 28. p. 281. 1899.

mehr erniedrigen, als im Rückstand. Eine Erklärung der Rotarski'schen Resultate lässt sich also völlig ungezwungen geben, ohne dass man die chemisch einheitliche Natur der verwendeten Azoxykörper in Frage zu stellen braucht.

In der Discussion über die Natur der flüssigen Krystalle darf man sich unmöglich auf Beobachtungen stützen, welche an einem Material gewonnen sind, welches durch lang andauernde Erhitzung eine partielle Zersetzung erfahren hat.

Derselbe Vorwurf trifft auch die übrigen von Hrn. Tammann angestellten Versuche, bei denen er ein Präparat 30—40 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 118° erhitzt hat. Er beobachtet, dass sich nach Ablauf dieser Zeit, abgesehen von braunen Tröpfchen, welche sich am Boden des Gefässes abgesetzt haben, deutlich zwei Schichten erkennen lassen, eine untere getrübe und eine obere vollständig klare. Auch dieser Versuch giebt ihm nicht das Recht, die trübe Schmelze als eine Emulsion aufzufassen, denn offenbar rührt die Bildung von zwei Schichten daher, dass sich bei der getroffenen Versuchsanordnung Zersetzungsproducte gebildet haben, die eine Depression des Klärungspunktes, des Schmelzpunktes der flüssigen Krystalle bewirkt haben. Es ist eine Auflösung von Zersetzungsproducten in p-Azoxkörper entstanden, welche sich im chemischen Gleichgewicht (wenigstens local) mit den flüssigen Krystallen, die vermöge ihrer grösseren Dichte am Boden ruhen, befindet. Die Verhältnisse compliciren sich noch etwas durch den Umstand, dass auch die flüssigen Krystalle ein, wie Hulett¹⁾ und ich²⁾ früher gezeigt haben, nicht unwesentliches Lösungsvermögen für andere organische Substanzen besitzen.

Hr. Tammann glaubt als Begleiter des p-Azoxyanisols und die Veranlasser der eigenartigen Erscheinungen die Verunreinigungen annehmen zu müssen, die namentlich bei der von mir vorgeschlagenen Modification des Gattermann'schen Verfahrens stets entstehen. Die so erhaltenen Stoffe sind etwas rötlich gefärbt. Die Färbung wird anscheinend durch minimale, kaum wägbare Mengen von Azokörpern, welche bei der Reduction der Nitrokörper ebenfalls entstehen, verursacht,

1) H. Hulett, Zeitschr. f. physik. Chem. 28. p. 643. 1899.

2) R. Schenck, l. c. 29. p. 549. 1899.

es ist aber nicht möglich, sie durch Krystallisation oder Kochen mit Tierkohle vollständig zu entfernen. Der Hauptvorteil meines Verfahrens liegt ja aber auch nur darin, dass man sich in sehr viel kürzerer Zeit, als dies nach dem Gattermann'schen möglich ist, grosse Quantitäten des p-Azoxyanisols darstellen kann. Der färbende Stoff hat aber nichts mit den „braunen Tröpfchen“ Hrn. Tammann's zu thun. So weitgehend zersetzte Producte für meine Messungen zu verwenden, würde ich niemals gewagt haben.

Im Laufe der verschiedenen Jahre, in denen mich die flüssigen Krystalle beschäftigt haben, sind Präparate der verschiedensten Provenienz durch meine Hände gegangen, unreine und reine, rötlich gefärbte und schwach citronengelbe, bei möglichst niedrigen Temperaturen dargestellte. Auf Grund meiner Erfahrungen kann ich nur sagen, dass die Erscheinungen, welche diese Körper bieten, um so schöner und charakteristischer in die Erscheinung treten, je heller die verwendeten Präparate sind, und dass sie durch die braunen Zersetzungsproducte direct beeinträchtigt werden. Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Elbs in Giessen verdanke ich einige Präparate, welche auf ganz anderem Wege erhalten worden sind als die früheren, sie sind durch elektrolytische Reduction aus Nitroanisol dargestellt worden. Sie unterscheiden sich aber in nichts von den durch die rein chemischen Reduktionsverfahren erhaltenen, sodass die Annahme Hrn. Tammann's, bei ganz hellen, nahezu farblosen Präparaten würden die trüben Schmelzen nicht aufzufinden sein, durchaus als hinfällig zu betrachten ist. Uebrigens möchte ich an dieser Stelle noch bemerken, dass meine ersten, in meiner Habilitationsschrift ¹⁾ niedergelegten Messungsergebnisse an sehr reinen, citronengelben, nach dem Gattermann'schen Verfahren dargestellten Präparaten erhalten worden sind, die mit Tierkohle in alkoholischer Lösung behandelt und oftmals umkrystallisirt waren.

Gegen die Tammann'sche Emulsionshypothese lassen sich nun dieselben Gründe geltend machen, welche ich früher

1) R. Schenck, Untersuchungen über die kryst. Fähigkeiten. Marburg i. H. 1897.

gegen die Quincke'sche Auffassung ins Feld geführt habe. In beiden Fällen wird ja unseren Substanzen der Charakter als einheitliche chemische Verbindungen abgesprochen. Ich möchte daher an dieser Stelle auf meine frühere Beweisführung¹⁾ hinweisen und vor allen auf die Versuche, welche ich damals angestellt habe, noch einmal zurückkommen. Der Gedankengang, welcher diesen Versuchen zu Grunde liegt, ist ein ähnlicher wie der, welcher der Rotarski'schen Untersuchung Veranlassung gegeben hat. Sind die Präparate, welche flüssige Krystalle bilden, Mischungen verschiedener chemischer Substanzen, so muss sich das gegenseitige Verhältnis der Mischungscomponenten durch Destillation oder durch Umkrystallisiren verschieben lassen und eine Verschiebung dieses Verhältnisses muss sich dann an einer Aenderung des Aufklärungspunktes erkennen lassen. Die Destillation hat sich, wie wir oben gesehen haben, als für diesen Zweck ungeeignet erwiesen. Das Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln hatte, wie ich früher gezeigt habe, keinen Einfluss auf den Aufklärungspunkt, obgleich die verschiedensten Lösungsmittel, deren Lösungsvermögen für p-Azoxyanisol ein durchaus verschiedenes war, verwendet wurden. Wir haben es also bei der von mir untersuchten Substanz sicher mit einer einheitlichen chemischen Verbindung zu thun, bei welcher eine Emulsionsbildung im flüssigen Zustand, wenn nicht Zersetzungen eintreten, völlig ausgeschlossen ist.

Um die Lehmann'sche Auffassung einer weiteren, einwandsfreien Prüfung zu unterziehen, habe ich neue Versuche angestellt. Wären die trüben flüssigen Krystalle wirklich Emulsionen, so hätte man ihre klaren Schmelzen, welche man bei höheren Temperaturen erhält, als Lösungen der Verunreinigung in der Grundsubstanz anzusehen. Der Punkt, bei welchem die Trübung auftritt, ist dann die Temperatur, bei welcher die eine Componente des Gemisches für die andere gesättigt ist. Unterhalb dieses Punktes wird eine Ausscheidung des einen Stoffes in Tröpfchenform eintreten. Die Menge der ausgeschiedenen Tröpfchen müsste, da die Löslichkeit eine

1) R. Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**. p. 282. 1899.

Temperaturfunction ist, mit abnehmender Temperatur zu nehmen und mit ihr die Intensität der Trübung, die ja in einer Emulsion durch die Zahl der suspendierten Teilchen bedingt wird.

Ich habe nun die Frage „nimmt bei den flüssigen Krystallen die Intensität der Trübung mit abnehmender Temperatur zu oder nicht?“ der experimentellen Prüfung unterworfen und die Stärke der Lichtabsorption durch eine dünne Schicht von trübflüssigem p-Azoxyanisol während der Abkühlung messend verfolgt.

Diese Messungen wurden mit Hülfe eines Glan'schen Spectrophotometers ausgeführt. Ueber das Absorptionsspectrum des p-Azoxyanisols ist zu bemerken, dass es im blauen Teile ein sehr starkes Absorptionsband besitzt. Für die Untersuchung wurde ein Teil des Spectrums im Gelb (Wellenlänge 591—576) benutzt.

Das p-Azoxyanisol befand sich in einem aus zwei Objectträgern hergestellten Troge, der so bemessen war, dass die Dicke der absorbirenden Schicht ungefähr 0,5 mm betrug. Dieser Trog mit Inhalt wurde auf ca. 150° erwärmt, der Schmelzfluss ist vollständig durchsichtig.

Die Schmelze wurde vor dem Spalte des Spectrophotometers der freiwilligen Abkühlung überlassen. Sie durchläuft dabei alle Phasen, geht zuerst in den trübflüssigen und nach einiger Zeit in den festen krystallisirten Zustand über. In Zwischenräumen von einigen Secunden wurden die Absorptionsintensitäten bestimmt und man konnte auf diese Weise ein vollständiges Bild über das Verhalten der Substanz während der Abkühlung erhalten.

Die flüssigen Krystalle zeigten bei der Abkühlung *keine* Verstärkung der Absorption bez. der Trübung, wie das aus den unten mitgetheilten Beobachtungsdaten hervorgeht. Die Absorption erwies sich als völlig constant. Bei der Bildung der festen Krystalle dagegen war mit zunehmender Abkühlung eine deutliche Zunahme der Absorption zu constatiren.

In der folgenden Tabelle bezeichnet t die Beobachtungszeiten, in Secunden ausgedrückt, vom Beginn der Beobachtungen aus gerechnet, φ bedeutet den Drehungswinkel, die jeweilig beobachtete Einstellung des Instrumentes.

Versuchsergebnisse:

		Versuch									
		I		II		III		IV		V	
		<i>t</i>	φ	<i>t</i>	φ	<i>t</i>	φ	<i>t</i>	φ	<i>t</i>	φ
Isotrope Schmelze		0''	42°	0''	42°	0''	40°	0''	43,5°	0''	43,5°
		12	42	19	42	8	40	16	42	12,5	42,5
		24	42,5	—	—	15,5	39,5	30	43	26,5	43
		—	—	—	—	25	40,5	—	—	39,5	43
		—	—	—	—	—	—	—	—	62	43,5
Flüssige Krystalle		40	60,5	49	58	44	60,5	49	62	78	63,5?
		54	60	64	58	55,5	63	63	60,5	89	60,5
		61	59	—	—	60,5	59	79	54	100,5	60,5
		73	60,5	—	—	66	60	—	—	113,5	60,5
		—	—	—	—	74	58,5	—	—	145	59,5
		—	—	—	—	81	58	—	—	—	—
Feste Krystalle		88	62,5	87	69	94	58	126	77	160	66,5
		99	68	110	70,5	119	59	139	77	185	73
		106	68	134	68	—	—	—	—	194	72
		116	75	156	72	—	—	—	—	204	74,5
		125	75,5	—	—	—	—	—	—	217	73
		136	78	—	—	—	—	—	—	227,5	74,5

Da die Trübung der flüssigen Krystalle während der Abkühlung sich als constante Grösse erwiesen hat, *sind sie sicher als homogen* zu betrachten, eine Emulsion hätte aus den oben dargelegten Gründen eine Verstärkung der Absorption zeigen müssen und es wäre eine solche, wie das ja auch aus den Beobachtungen an dem erstarrenden Präparat hervorgeht, unter den gewählten Versuchsbedingungen mit Sicherheit zu constatiren gewesen (vgl. besonders Versuch I und V).

Für die Richtigkeit der von Lehmann und mir vertretenen Auffassung sprechen noch viele andere Umstände, von denen ich den von mir am Azoxyanisol und -phenetol beobachteten Discontinuitäten in der inneren Reibung und in der Dichte beim Uebergangspunkte aus dem trüben in den durchsichtigen Schmelzfluss einen Hauptwert beimessen möchte.

Hr. Tammann bezweifelt zwar noch die Existenz einer plötzlichen Dichteveränderung beim Umwandlungspunkt, ich

bin aber sicher, wenn er einmal selbst das Verhalten des *p*-Azoxyanisols oder seines Homologen im Pyknometer unter den von mir benutzten Versuchsbedingungen gesehen hat, so ist er von dem Vorhandensein einer Discontinuität ebenso überzeugt wie ich.

Eine Emulsion aber, wie sie hier vorliegen soll, dürfte niemals einen Sprung in irgend einer physikalischen Eigenschaft zeigen, bei ihr müsste sich der Uebergang aus der trüben in die helle Form vollständig continuirlich vollziehen.

Auch aus der Seltenheit der Erscheinungen darf man nicht schliessen, dass sie überhaupt nicht existiren. Sie sind sicher häufiger als man denkt, sind aber, namentlich wenn das Temperaturintervall, innerhalb dessen die krystallinische flüssige Phase existirt, klein ist, häufig übersehen worden. Seitdem aber die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese merkwürdigen Zustände gelenkt ist, mehrt sich die Zahl der Stoffe, an denen man ihr Auftreten beobachtet hat.

So ist mir neulich von Hrn. Prof. Vorländer in Halle ein Präparat zugeschickt worden, welches eine krystallinisch flüssige Phase in sehr schöner Weise zeigt, der *p*-Azoxybenzoesäureäthylester. Diese nahezu farblose Substanz schmilzt bei $113,5^{\circ}$ zu einer trüben Flüssigkeit, welche bei $120,5^{\circ}$ plötzlich klar wird. Die trübe Schmelze erwies sich unter dem Mikroskop als doppeltbrechend und zeigt alle die Erscheinungen, welche früher von Hrn. O. Lehmann an den übrigen Stoffen beobachtet worden sind.

Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass diese Darlegungen dazu beitragen werden, die Zweifel, welche an der Existenz „flüssiger“ Krystalle immer noch gehegt werden, zu zerstreuen.

Ich möchte es nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Richarz, der mir in liebenswürdigster Weise die für die Untersuchungen notwendigen Hilfsmittel des physikalischen Instituts zur Verfügung stellte und Hrn. Dr. Schaum, welcher mich bei den Beobachtungen thatkräftigst unterstützte, meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Marburg, 20. September 1902.

(Eingegangen 22. September 1902.)