

525. G. Bredig und G. v. Schukowsky: Prüfung der Natur
der flüssigen Krystalle mittels elektrischer Kataphorese.

[Mittheilung aus dem Heidelberger Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. August 1904.)

Die eigenthümlichen optischen Erscheinungen, welche an gewissen, von Reinitzer und von Gattermann¹⁾ zuerst dargestellten Körpern beobachtet worden sind, sind bekanntlich von O. Lehmann²⁾ durch die Aufstellung des Begriffes der »flüssigen Krystalle« gedeutet worden, nach welchem in diesen trüben Schmelzen die Doppelbrechung dadurch zu Stande kommt, dass zwar die sogenannte molekulare Structur des Körpers noch krystallinisch-orientirenden, inneren Kräften unterworfen ist, die Gesammtmasse dagegen sich für äussere Kräfte wie eine Flüssigkeit benimmt. Hiernach bestehen diese Schmelzen trotz ihres optisch trüben Aussehens aus einem chemisch einheitlichen Körper, und dieser von Lehmann in zahlreichen Arbeiten vertretenen Ansicht haben sich Schenck³⁾, Hulett⁴⁾, de Kock⁵⁾ und Andere mit gewichtigen Gründen angeschlossen.

Im Gegensatze hierzu ist von Tammann und G. Quincke⁶⁾ die Behauptung aufgestellt worden, dass es sich bei diesen, als flüssige Krystalle bezeichneten, trüben Schmelzen um Suspensions- oder Emulsions-Gemische verschiedener Körper handelt, mit anderen Worten, dass die Trübung in einer äusserst fein suspendirten Verunreinigung der Schmelze durch fremde Körper oder Zersetzungssproducte bestehe.

Da es nun bekannt ist, dass solche Suspensionen durch elektrische Kataphorese, d. h. durch Wanderung der suspendirten Theilchen im elektrischen Strome, meistens geklärt und getrennt werden können, so hatten wir uns die Aufgabe gestellt, diese vermeintlichen fremden Suspensionskörperchen, welche nach Tammann und Quincke in obigen trüben

¹⁾ Monatsh. für Chem. 9, 435; diese Berichte 23, 1738 [1890].

²⁾ Eine historische Literaturübersicht vergl. in der grossen Monographie von O. Lehmann, Flüssige Krystalle, Leipzig 1904.

³⁾ Diese Berichte 36, 3873 [1903]; Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 337; 27, 167; 28, 280; 29, 546; Drude's Ann. [4] 9, 1058.

⁴⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 28, 639.

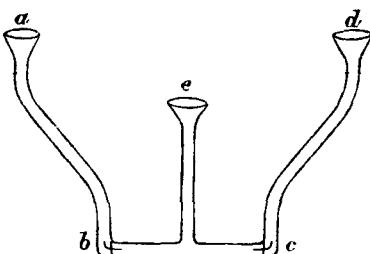
⁵⁾ ebenda 48, 129.

⁶⁾ Wied. Ann. 53, 618; 68, 655; Drude's Ann. 4, 524; 8, 103; s. auch Rotarsky, diese Berichte 36, 3158 [1903].

Schmelzen vorkommen, durch elektrische Kataphorese¹⁾ unter Anlegung eines Potentialgefälles aus der Flüssigkeit zu entfernen und so die trübe Schmelze der »flüssigen Krystalle« zu klären und damit ihrer doppelbrechenden Eigenschaften zu berauben.

Es ist zwar bekannt, dass nicht immer solche mechanische Suspensionen sich durch elektrische Kataphorese klären lassen, jedoch sind dies nur besondere, vereinzelte Specialfälle, und es ist nicht wahrscheinlich, dass sämmtliche, von uns untersuchte Arten der flüssigen Krystalle, welche ja ganz verschiedenen Körperklassen angehören, zufällig alle kataphoresefrei sind.

Die Stromquellen. Als Stromquellen benutzten wir 1) eine Accumulatorenbatterie von 72 Volt oder 2) den Secundärkreis eines grossen Inductoriums mit Quecksilberunterbrecher. Um den Wechselstrom des Secundärkreises in einen gleichgerichteten zu verwandeln, hatten wir eine kleine Funkenstrecke (1 mm) in denselben eingeschaltet. Die zu untersuchenden Substanzen befanden sich in Glasröhren



von nebenstehender Form. Hierin sind *b* und *c* zwei eingeschmolzene Platindrähte, welche als Elektroden dienen und den Strom von den Quecksilberzufuhrn *ab* und *cd* erhalten. *e* ist zum Einfüllen der Substanz bestimmt. Die Strecke *bc* hatte eine Länge von ca. 3—4 cm. Die innere Weite des Rohres betrug 0.3 cm. Die an den Elektroden

herrschende Potentialdifferenz wurde bei der Accumulatorenbatterie mit einem gewöhnlichen Voltmeter, beim Inductorium durch die Funkenlänge einer parallelgeschalteten Funkenstrecke zwischen zwei Kugeln von 1 cm Durchmesser in bekannter Weise²⁾ bestimmt. Das Vorzeichen der Pole wurde durch elektrolytische Einschaltung eines feuchten Jodkaliumstärkepapierstreifens festgestellt.

Die Erwärmung der Röhren auf die Existenztemperatur der doppelbrechenden Flüssigkeiten geschah meistens in mit Paraffinöl gefüllten Bechergläsern, die mit einem durch Elektromotor getrie-

¹⁾ Ueber elektrische Kataphorese vergl. G. Quincke, Poggend. Ann. 118, 513; Wied. Ann. 28, 529; Winkelmann, Handbuch der Physik III (1), 502; Zeitschrift für Elektrochemie 9, 738; ferner Wilh. Biltz, diese Berichte 37, 1095 [1903]; Neisser und Friedemann, Münch. med. Wochenschr. 1904, Nr. 19; Bechold, Zeitschr. für physikal. Chem. 48, 385; A. Müller, Zeitschr. für anorgan. Chem. 39, 150.

²⁾ Vergl. Heydweiller, Wied. Ann. 48, 233.

benen Rührer und mit Thermometer versehen waren. Die Temperatur wurde auf ca. 1° constant gehalten.

Nullversuche. Zuerst wurde die Wirksamkeit unserer elektrischen Vorrichtung mit bekannten Suspensionen und colloidalen »Lösungen« festgestellt.

Bei Schellack-Suspension in Wasser beginnt die Klärung des Kathodenraumes fast sofort nach Schliessung des Stromkreises, und schon nach 5 Minuten war eine ganz deutliche Trennungsschicht zwischen der dunkleren und der helleren Flüssigkeitsschicht erkennbar. Diese Versuche gelangen sowohl mit dem Batteriestrom von 72 Volt wie mit dem Secundärstrom des Inductoriums bis zu Spannungen von 20 000 Volt. Unter dem Mikroskop konnte man bemerken, dass bei Anschaltung von 70 Volt die Schellacktheilchen sich fast momentan an der Anode ansammelten und dort eine dichte Massenanhäufung bildeten, während die übrige Flüssigkeit beinahe kein Schellacktheilchen mehr enthielt.

Die Versuche mit Lösungen von colloidalem Arsensulfür, sowie mit elektrisch zerstäubten, colloidalen Silber- und Platin-Suspensionen zeigten, dass hier die Trennung von der Flüssigkeit mit dem 70 Voltstrom noch schneller verlief, denn schon nach 10 Minuten hatten sich sämmtliche Theilchen an der Anode angesammelt. Später traten dann noch secundäre Wanderungen in der umgekehrten Richtung ein, die auch bereits längst bekannt sind.

Versuche mit flüssigen Krystallen.

Unsere Versuche erstreckten sich auf folgende fünf Stoffe, welche, wie man sieht, sehr verschiedenen chemischen Körperklassen angehören:

1. *p*-Azoxyanisol; 2. Anisaldazin; 3. Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Benzidin; 4. Condensationsproduct von Toluylaldehyd mit Benzidin; 5. Cholesterin-propionat.

1. *p*-Azoxyanisol.

Unsere ersten Versuche führten wir mit einem Präparate aus, das im biesigen Laboratorium hergestellt war. Es schmolz bei 116° und hatte bei 137° den Umwandlungspunkt in die isotrope Flüssigkeit. Seine Reinheit war nach der Methode von Schenck und Eichwald¹⁾ geprüft worden. Es zeigte keine Rothfärbung mit concentrirter Salzsäure, wie sie bei Verunreinigung mit Azokörpern hätte entstehen müssen.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3873 [1903].

Folgende Versuche zeigten keine Änderung der trüben, doppelbrechenden Schmelze bei Einwirkung des elektrischen Stromes:

Versuch	Spannung	Temperatur	Dauer des Versuches	Abstand der Platin-drähte im Rohre
1	72 Volt	132,6°	45 Min.	106 mm
2	72 »	121°	1 Std. 30 »	81 »
3	72 »	121°	1 » 40 »	73 »
4	72 »	121°	2 Stdn.	35 »
5	36 000 »	122°	1 Std. 12 »	35 »
6	36 000 »	122°	1 » 20 »	35 »
7	36 000 »	122°	1 » 20 »	36 »
8	36 000 »	122°	1 » 30 »	36 »
9	36 000 »	122°	2 Stdn. 40 »	36 »

Ferner haben wir ebensolche Versuche auch mit einem Präparat gemacht, das uns freundlichst von Hrn. R. Schenck in Marburg übersandt war. Es schmolz bei 116° und wandelte sich bei 134° in die isotrope Schmelze um.

Versuch	Spannung	Temperatur	Dauer des Versuches	Abstand der Platin-drähte im Rohre
10	34 000 Volt	122°	20 Min.	105 mm
11	34 000 »	122°	1 Std.	105 »
12	34 000 »	122°	1 »	37 »
13	48 000 »	123°	1 » 10 Min.	37 »
14	30 000 »	122°	1 » 12 »	105 »
15	38 000 »	123°	2 Stdn.	37 »
16	36 000 »	123°	2 » 37 »	37 »

Auch in diesen Versuchen war keine Klärung der trüben Flüssigkeit durch den elektrischen Strom zu erkennen, und ebenso erhielten wir bei Behandlung der Schmelze mit 70 Volt unter dem Polarisationsmikroskop von Lehmann bei Stromschluss keine Veränderung des Gesichtsfeldes.

2. Anisaldozazin.

Dieses Präparat war von Hrn. Dr. H. Franzen-Heidelberg hergestellt und uns freundlichst überlassen worden. Es schmolz bei 160° und wurde bei 180° isotrop-flüssig.

Wir machten folgende Versuche, welche ganz ähnliche Resultate wie beim *p*-Azoxyanisol ergaben, indem sich niemals eine Aufhellung der trüben Schmelze durch den Strom an irgend einer Elektrode zeigte.

Versuch	Spannung	Temperatur	Dauer des Versuches	Abstand der Platin-drähte im Rohre
1	72 Volt	173°	1 Std.	36 mm
2	72 »	173°	1 » 40 Min.	36 »
3	38 000 »	171°	1 » 7 »	36 »
4	38 000 »	171°	1 » 30 »	36 »

Die Beobachtung der Stromwirkung unter dem Mikroskop war etwas schwierig, da die hohen Temperaturen auf dem Objecttisch lange Zeit hindurch schwer constant gehalten werden konnten. Immerhin wurde durch abwechselndes Ein- und Aus-Schalten des Stromes festgestellt, dass dieser ohne Einfluss auf die Schmelze im geprüften Sinne war.

3. Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Benzidin.

Dieser von Hrn. L. Gattermann in Freiburg i. B. uns freundlich zur Verfügung gestellte Körper von der Formel $(C_6H_4 \cdot N)_2(CH \cdot C_6H_5)_2$ schmilzt bei 234° und geht bei 260° in die isotrope Flüssigkeit über. Wegen der hohen Temperatur des Existenzgebietes der krystallinischen Flüssigkeit verwandten wir anstatt des Paraffinbades ein Luftbad, das aus einem doppelwandigen Kasten von Asbestpappe mit Glimmerfenstern constraint war. Die Luft darin wurde ebenfalls mittels eines Rührers durchgeführt, sodass die Temperatur bis auf 2° constant blieb. Die Beleuchtung geschah mittels einer im Luftbade angebrachten elektrischen Glühlampe.

Wir machten hier folgende Versuche:

Versuch	Spannung	Temperatur	Dauer des Versuches	Abstand der Platin-drähte im Rohre
1	72 Volt	2550°	3 Stdn.	39 mm
2	31 000 "	2440°	10 Min.	38 "
3	31 000 "	2440°	20 "	38 "
4	38 000 "	2440°	45 "	38 "
5	32 000 "	2440°	1 Std. 20 "	38 "

Auch hier konnten wir keine Klärung der trüben Schmelze durch den Strom beobachten. Das Mikroskop liess ebenfalls keine Änderung im Strome erkennen¹⁾.

4. Condensationsproduct von *p*-Toluylaldehyd mit Benzidin.

Dieses Präparat von der Formel $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH)_2 \cdot (C_6H_4 \cdot N)_2$, welches wir ebenfalls Hrn. Gattermann verdankten, schmolz bei 231° und zeigte noch bei 300° keine Klärung der Schmelze.

Auch hier war in den folgenden Versuchen keine Klärung der selben an den Polen zu sehen.

¹⁾ Sehr bequem für mikroskopische Beobachtungen bei hohen Temperaturen sind kleine Uhrgläser, sogen. »savonettes chevées«, die man von Berndt, Berlin S.W., Friedrichstr. 37a, erhalten kann.

Versuch	Spannung	Temperatur	Dauer des Versuches	Abstand der Platin-drähte im Rohre
1	72 Volt	255°	3 Stdn.	37 mm
2	36 000 »	261°	45 Min.	37 »
3	32 000 »	276°	40 »	37 »
4	36 000 »	276°	1 Std.	37 »

Bei Stromeinwirkung unter dem Mikroskope mit 72 Volt zeigte sich an der Anode eine Wirbelbewegung, die sich aber nicht in der Richtung zur Kathode hin ausdehnte. Wir haben hier den Strom eine halbe Stunde einwirken lassen und außer dieser Wirbelbewegung nichts Besonderes, wie etwa eine Klärung oder ein Verschwinden der Doppelbrechung an den Polen, wahrgenommen.

5. Cholesterinpropionat.

Dieser Körper wurde nach den Angaben von Obermüller¹⁾ aus Cholesterin der Firma Merck-Darmstadt und Propionsäureanhydrid unter Erwärmung auf dem Wasserbade hergestellt und mehrmals aus Alkohol-Aether-Gemisch umkristallisiert. Er schmolz bei 98° und zeigte einen Umwandlungspunkt bei 114°. Es wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch	Spannung	Temperatur	Dauer des Versuches	Abstand der Platin-drähte im Rohre
1	72 Volt	103°	27 Min.	39 mm
2	72 »	103°	35 »	39 »
3	72 »	103°	40 »	39 »
4	72 »	103°	1 Std.	39 »
5	72 »	103°	1 » 25 »	39 »
6	72 »	103°	1 » 40 »	39 »
7	34 500 »	103°	1 » 40 »	39 »

Bei diesem Körper wurde in den Versuchen 4–6 bei längerer Versuchsdauer an der Kathode eine Aufhellung der Flüssigkeit beobachtet, jedoch liess sich die Erscheinung durch Commutiren der Stromrichtung nicht umkehren. Bei 50 Minuten langer Beobachtung im Polarisationsmikroskop bei Einwirkung eines Stromes von 72 Volt und einem Elektrodenabstande von 0.68 mm war keine Änderung des Gesichtsfeldes zu bemerken und verschwand die Doppelbrechung der Flüssigkeit an keiner Stelle. Wir sind daher geneigt, obige Aufhellung der trüben Schmelze in diesem einzigen Falle nur auf eine Zersetzung des bekanntlich recht unbeständigen und chemisch wenig definirten Präparates zurückzuführen.

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 15, 40.

Schluss.

Aus den hier geschilderten Versuchen ergiebt sich, dass die von Lehmann als flüssige Krystalle bezeichneten, trüben, doppelbrechenden Flüssigkeiten die Erscheinungen der elektrischen Kataphorese, wie sie feinen Suspensionen, Emulsionen und colloidalen Flüssigkeiten meistens zukommen, in keinem der einwandfreien Fälle zeigten. Bisher also bestätigt das Ergebniss unserer elektrischen Prüfung der flüssigen Krystalle durchaus nicht die Ansicht, dass es sich bei diesen trüben Flüssigkeiten um Emulsionen oder Suspensionen von zufälligen Verunreinigungen handelt, sondern lässt sich besser mit der Ansicht von O. Lehmann, Schenck, de Kock u. A. vereinigen, dass es sich hier um eine specifische optische Eigenschaft reiner chemischer Individuen handelt.

Der Einwand, dass wir hier zufällig gerade nur solche Emulsionen oder Suspensionen vor uns haben, welche keine elektrische Kataphorese zeigen, lässt sich wohl durch den Hinweis entkräften, dass ein solches zufälliges Zusammentreffen bei Stoffen so verschiedener Körperklassen und Herkunft nicht wahrscheinlich ist. Eine Untersuchung im Ultramikroskop ist übrigens noch in Aussicht genommen.

Zum Schlusse sei es uns gestattet, den Herren Gattermann-Freiburg, Schenck-Marburg und Franzen-Heidelberg für Ueberlassung ihrer schönen Präparate unseren besten Dank auszusprechen.

Heidelberg, August 1904.

526. Franz Sachs und Siegfried Hilpert: Chemische Lichtwirkungen¹⁾.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. August 1904.)

Die schönen Untersuchungen der Hrn. Ciamician und Silber haben uns unter vielen anderen Ergebnissen die Kenntniß der merkwürdigen Umlagerung gebracht, welche die aromatischen *o*-Nitrobenzaldehyde im Lichte erleiden, indem sie sich in Nitrosobenzoësäuren verwandeln:



¹⁾ Frühere Untersuchungen von F. Sachs und seinen Mitarbeitern über Lichtwirkungen vergl. diese Berichte 35, 2707, 2716 [1902]; 36, 962, 3302, 4373 [1903].