

ZGODOVINA RAZISKOVANJA TEKOČIH KRISTALOV

1. DEL: ZAČETKI KRISTALOGRAFIJE IN ODKRITJE TEKOČIH KRISTALOV

Stanislav Južnič*

The History of Liquid Crystals Research Part I: The Beginning of Crystallography and the Discovery of Liquid Crystals

ABSTRACT

We researched the discovery, later development, and the contemporary use of the liquid crystals in technology. We are publishing the very first among the researches of the topics that finds the genesis of the modern ideas in the past centuries.

To find the origins of the liquid crystal concept we studied the Jesuit prints and manuscripts in *Collegio Romano* and in the college of Ljubljana, especially in their relation to the interpretation of the Aristotelian and other concepts of matter and its species up to the later Boscovich's physics. A time development of the theories of matter in the Jesuit manuscripts and prints were used to illustrate the development of concepts of matter in Jesuit schools of Italy and Ljubljana. We described how they evolved from the peripatetic concepts of earth, water, air (and fire), through the Cartesian snow-flake crystals, Boyle's chemical concepts of matter, and Gassendi's atomic theory in the mid 17th century, to the Boscovich's views in the in the second part of the 18th century. We tried to show how Jesuit and other concepts of the 18th century influenced the changing of the concept of matter in the next century, especially in connections with the intermediate states of matter expressed in the discovery of the liquid crystals. We described the idea of the intermediate states between liquid and solid as an extension of the former Boscovich's idea of the general continuity in nature. In that as in other cases Boscovich's general theory was extended to the areas he didn't think about, sometimes in Great Britain also contrary to Boscovich's original worldview. The Boscovich influence was traced at the development of the early crystallography to the separate branch of science in the first half of the 19th century. The Boscovich continuity ideas finally became very influential in the biological and physiological research of the group around the Berlin physical society which published the first descriptions of the (lyotropic) liquid crystals in the mid 19th century.

POVZETEK

Opisujemo odkritje in razvoj raziskovanja tekočih kristalov ter njihovo sodobno uporabo v tehnologiji. Objavljamo prvo raziskavo tega področja, ki išče vire sodobnih pojmovanj v preteklih stoletjih.

V jezuitskih rokopisih in tiskih iz *Collegio Romano* in ljubljanskega kolegija smo našli nekaj virov za poznejšo idejo o tekočih kristalih kot posebnem vmesnem stanju snovi. Sledi poznejših idej o kristalni mreži in tekočih kristalih smo poiskali v Aristotelovem in kasnejših opisih snovi vse do Boškovičeve fizike. Zanimalo nas je, kako se je opis vrst oziroma agregatnih stanj snovi v jezuitskih rokopisih in tiskih razvijal od peripatetičnih konceptov zemlje, vode, zraka (in ognja), preko kartezianskega opisa kristalov snežink, Boyleve kemije in Gassendijevega opisa Demokritovih atomov sredi 17. stoletja, do sodobnejših Boškovičevih pogledov v drugi polovici 18. stoletja. Poiskali smo podobnosti med jezuitskimi opisi iz 18. stoletja, poznejšimi kristalnimi mrežami in vmesnimi stanji med starogrškimi vrstami snovi. Ideje o vmesnih stanjih med tekočim in trdnim smo opisali kot razširitev starejše Boškovičeve ideje o splošni zveznosti v naravi. Zasedovali smo Boškovičev vpliv na razvoj zgodnje kristalografije kot samostojne panoge znanosti v prvi polovici 19. stoletja in na raziskovanje biologov in fiziologov, povezanih z Berlinskim fizikalnim

društvom, ki so objavili prve opise (liotropskih) tekočih kristalov sredi 19. stoletja. Pokazali smo, da so bile pri opisu kristalov Boškovičeve ideje razširjene na področja, o katerih sam ni razmišljal, ponekod v Veliki Britaniji tudi v nasprotju z Boškovičevim svetovnim nazorom.

1 Uvod

Tekoči kristali so večinoma organske snovi, ki vplivajo na polarizacijo prepuščene svetlobe. Sestavljajo jih molekule podolgovatih oblik, ki so orientacijsko in v mnogih primerih tudi delno pozicijsko urejene. Orientacijska urejenost dolgih osi molekul je popolnoma drugačna od navadne translacijske urejenosti kristalov oziroma trdne snovi ¹.

Zaradi zgodovinskih okoliščin delimo tekoče kristale na dva različna načina. Po vzrokih za fazni prehod jih delimo med liotropne in termotropne, po vrsti simetrije pa med nematske, holesterične in smektične.

Tekoče kristale so odkrili biologi pred več kot sto leti. Zaradi občutljivosti za majhne zunanje električne napetosti so že več desetletij v središču pozornosti zaradi svojega pomena v industriji prikazovalnikov in v biofiziki membran ². Po stoletnem raziskovanju v fiziki se sodobno raziskovanje tekočih kristalov znova seli v biokemijo, kjer je danes tudi lažje dobiti denar za temeljne raziskave ³.

Minilo je že skoraj stoletje od prve Lehmannove monografije in od prvih doktorskih disertacij o tekočih kristalih, branjenih predvsem na univerzi v Halleju. V kristalografskih revijah so že od začetka tridesetih let izdajali posebne številke, posvečene tekočim kristalom. Med različnimi poskusi razvrščanja vedno številnejših tekočih kristalov v osnovne skupine so v tridesetih letih uzakonili najuporabnejšega. Pri Bunsonovem in pri Faradayevem društvu so začeli prirejati konference o tekočih kristalih že v zgodnjem 20. stoletju, številne mednarodne znanstvene konference pa se vrstijo od šestdesetih let dalje. Kmalu so se od splošnih, kristalom posvečenih revij osamosvojile periodične publikacije, posvečene izključno tekočim kristalom, na anglosaškem jezikovnem območju predvsem londonska *Molecular Crystals*, ki je začela izhajati leta 1966. Tri leta pozneje se je zaradi velikih gospodarskih pričakovanj pri uporabi tekočih kristalov preimenovala v *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. Leta 1975 je začela izhajati tudi serijska publikacija *Advances in Liquid Crystals* v New Yorku. Pred desetletjem je bila podeljena prva Nobelova nagrada za raziskovanje tekočih kristalov. Zato je danes raziskovanje tekočih kristalov že samostojna znanost. Njen razvoj je mogoče opisati s potrebne zgodovinske razdalje, čeprav se aktivnim raziskovalcem pogosto

* Dr. Stanislav Južnič je profesor fizike in računalništva na srednji šoli v Kočevju. Leta 1980 je diplomiral iz tehniške fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, magistriral leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani, kjer je leta 1999 tudi doktoriral.

1 Slavinec, 1999, 3; Muševič, 1993, 9

2 Litster, Birgenau, 1982, 26; O'Mara, 1991, 65; Ambrožič, 1994, 11

3 Opomba prof. dr. Rudija Podgornika

zdi, da je glavna odkritja lažje razumeti iz poznejših povzetkov kot z branjem originalnih del⁴.

2 Začetki znanstvenega raziskovanja kristalov

2.2 Prve geometrične ponazoritve oblik kristalov

Ko so biologi odkrili snovi, pozneje imenovane tekoči kristali, so imeli fiziki in kemiki za seboj že skoraj stoletje načrtnega preučevanja kristalov trdnih snovi. Da bi razumeli spore ob odkritju tekočih kristalov, si moramo najprej ogledati zgodnje znanstveno raziskovanje kristalov trdnih snovi in faznih prehodov.

Snovi so že v antiki delili na zemljo, vodo, zrak in še posebej ogenj⁵. Pravilne kristalne oblike so od vekomaj privlačile pozornost raziskovalcev, ki so v njih pogosto videli prevladujočo obliko trdne snovi. Simetrija se je v antičnih kulturah in v renesansi uveljavila predvsem v umetnosti in matematiki in je niso povezovali z geometrijsko urejenostjo kristalov⁶. Posebno lepe kristale so uporabljali v zdravilne namene.

Največje odkritje grške matematike je bilo petero pravih konveksnih teles, ki so jih imeli za poseben razred. Odkritje je prvi uporabil Platon, ki je povezal agregatna stanja z geometrijskimi oblikami njihovih gradnikov: kocka-zemlja, tetraeder-ogjenj, oktaeder-zrak, ikozaeder-voda in dodekaeder-vesolje v celoti. Geometrijska telesa je pripisoval posameznim agregatnim stanjem glede na povezave pri faznih prehodih. Za delce vode je izbral ikozaedre, ki so najbolj podobni krogli in zato najlažje ponazorijo fluidnost vode. Izparevanje je pomenilo prehod od ikozaedrov vode v oktaedre pare, katerih oblike so si bile dovolj podobne⁷. Oblika delcev je tako opredeljevala makroskopske lastnosti teles. Velikost delcev v eni izmed štirih geometrijskih oblik je določala razlike med snovmi v enakem agregatnem stanju. Za poznejše ideje o tekočih kristalih je bil zanimiv Platonov opis mešanja med agregatnimi stanji, predvsem med trdnim in tekočim, s tedanjimi besedami med zemljo in vodo. Razlikoval je dva tipa vode, tekočo brez oblike in »taljivo«, ki je obsegala predvsem snovi, ki jih danes imenujemo kovine⁸.

Aristotel je pozneje kritiziral Platonovo uporabo konveksnih teles, saj prostor lahko popolnoma zapolnimo le s kockami; sam je sicer pomotoma mislil, da tudi s

tetraedri. Zato Platonovi elementi ne bi mogli zapolniti prostora, v katerem Aristotel ni priznaval vakuuma⁹.

Clavius (1537-1612), profesor matematike na jezuitskem kolegiju v Rimu, je v pouk geometrije ponovno vključil Platonova pravilna konveksna telesa v povezavi z agregatnimi stanji snovi. Kepler je v svojih delih skoraj stokrat citiral Calviusa in po njem povzel svoj model poliedrov v zgradbi vesolja¹⁰. V »novoletnem darilu prijatelju« je opisal šestkotno obliko snežink. Raziskal je podobnost s satjem čebel, vsebnost soli v snežinkah in druge domneve, dokončen odgovor pa je prepustil kemikom. Snežinke si je zamislil sestavljene iz majhnih krogel, ki jih ni povezoval z atomi. Keplerjevi rombični dodekaedri so zapolnjevali prostor. Ideja je bila nenavadna za Keplerjev čas, v katerem so grško besedo *krystallos* (led) uporabljali predvsem za kremen, ki so ga imeli za stalno zmrznjen led. Kristalov še niso popolnoma razlikovali od fosilov in tudi ne od žive snovi¹¹. V Keplerjevem delu je simetrija prvič postala fizikalna lastnost, čeprav jo je sistematično vpeljal šele Haüy skoraj dve stoletji pozneje¹².

Leta 1619 je Kepler opisal tesno zlaganje pravih likov na ploskvi: enakostraničnih trikotnikov, kvadratov in pravih šestkotnikov. Umetniki njegovega časa so problem že dolgo poznali, vendar ga je Kepler prvi načrtno raziskal¹³.

Celo Dekart, ki je močno nerad vstajal iz postelje pred poldnevom, se je 4. 2. 1635 že ob osmih zjutraj spravil k opazovanju snežink. S skicami snežink je podprl svojo teorijo, ki jo je pozneje zavrnil de Mairan¹⁴. V Dekartovi dobi so filozofi »zadnjič« razpravljali o realnih trdnih snoveh¹⁵.

Gassendi je 6. 7. 1635 v pismu Galilejevemu prijatelju in Kircherjevemu zaščitniku Nicolasu Claudu Fabriju de Peirescu (1580-1637) opisal vedno enake oblike kristalov soli. Domneval je, da oblike kristalov določajo pravilne oblike atomov v njih¹⁶. Naslednje leto so posmrtno natisnili Cesijevo knjigo o mineralogiji. V porazdelitvi naravoslovnih panog, povzeti po Aristotelu, je novo področje mineralogije uvrstil kot del meteorologije¹⁷.

Hooke je raziskoval diamante iz Cornisha in kvadre kristalov kamene soli ter ugotovil, da jih je mogoče sestaviti iz majhnih krogel. Leta 1665 je skiciral kroge, zložene v različne oblike poligonov. Pokazal je, da so številne različice kristalnih ploskev v izbrani snovi vedno postavljene pod enakimi koti.

4 De Gennes, 1974, VI

5 Aristotel, 1987, 11

6 Smith, 1992, 19; Senechal, 1995, 8

7 Plato, 1977, 75-84

8 Plato, 1977, 83-84

9 Senechal, 1995, 7, 10

10 Zadnje, 16. knjigo Evklidovih elementov o pravih likih je Clavius povzel po dopolnitvi François de Foixa, grofa de Candale (1504-1594), prvič objavljeni leta 1566 (Clavius, 1589, 545, 761, 873, 917; Schmeer, 1981, 290)

11 Obdobje, ki ga je med letoma 1600 in 1612 Kepler s presledki preživel v Pragi, je bilo najbolj plodno obdobje njegovega življenja, v katerem je postavil temelje raziskovanja optičnih naprav in teorijske astronomije (Kepler, 1966, 41, 49; Beli, 1971, 80; Senechal, 1995, 11)

12 Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 19

13 Senechal, 1995, 13

14 Smith, Burke, 1966, 43, 51. Jean Jacques Dorotheus de Mairan (Dortoux, 1678-1771) je pozneje postal tajnik Pariške akademije

15 Smith, 1992, 4

16 Halleux, 1982, 139

17 Baldini, 1992, 12. Jezuit Bernard Cesi (1581-1630) je bil rojen v Modeni

Danec Steno je prvi raziskal rast kristalov in jo strogo ločil od rasti rastlin, ki uporabljajo hrano. Opisal je tudi poskuse, čeprav jih sam verjetno ni opravljal. Poznal je Hookovo delo, ko je leta 1669 v uvodu k nikoli dokončani knjigi o »trdninah, vsebovanih v trdninah« zapisal »prvi zakon kristalografije«: kristali vsake snovi imajo stalne značilne kote, pod katerimi se stikajo njihove ploskve¹⁸. Po Platonu je pet pravih likov povezal s snovjo v naravi. Povzel je postopek Albrechta Dürerja (1471-1528) iz leta 1525 za konstrukcijo modelov matematičnih poliedrov in z njim ponazoril model kristala hematita z otoka Elbe. Steno je zavrnil Platonove idealne trdne snovi, povzete v delih Keplera, Dekarta in Hooka. Zavzel se je za raziskovanje mineralov, kot jih najdemo v naravi. Vendar je Steno prehitel razvoj kristalografije, saj je poldrugo stoletje pred Haüyjem in Georgesom Cuvierom (1769-1832) zapisal idejo o »morfološki bazi hipoteze mreže«, kot jo je pozneje imenoval Georges Friedel¹⁹.

E. Bartholin je pol stoletja po Keplerju raziskal snežinke in nato sočasno s Stenovim raziskovanjem kristalov objavil odkritje dvojnega loma²⁰. Četrto stoletje pozneje je Huygens ugotovil, da dvojni lom povzročajo eliptično oblikovani delci kalcita. Tako je postal predhodnik raziskovanj Bergmanna in Romé de l'Isle²¹. Huygensove in poznejše Haüyjeve skice so bile popolnoma enakovredne strukturam, ki jih je poltretje stoletje pozneje razkrilo sipanje rentgenskih žarkov na kristalih v Münchnu²².

2.3 Haüy, začetnik znanstvenega raziskovanja kristalov v Parizu

Zgodnja raziskovanja kristalov so bila tesno povezana s Parizom.²³ Pariški akademik René Antoine Ferchault

de Réamur (1683-1757) je bil nezadovoljen s tedanjim poznavanjem jeklarstva in steklarstva. Zato je leta 1722 objavil svoje lastne raziskave kristalizacije. Svojo korpuskularno filozofijo je povzel po Jacquesu Rohaultu (1620-1675), zetu Dekartovega prijatelja Clauda Clerseliera (1614-1684), ki ga je tudi večkrat citiral.²⁴

Leta 1783 so v Parizu ustanovili *École des Mines*, kjer so poučevali praktično kristalografijo. Naslednje leto je Haüy²⁵ začel znanstveno raziskovanje v kristalografiji v dobi, ko sta se petrografija in kristalografija razvili kot novi veji raziskovanja v geologiji oziroma mineralogiji²⁶. Haüy je primitivne celice kristala imenoval »*lames de superposition*«²⁷. Odkril jih je po nesreči, ko sta s prijateljem razbila kristal islandskega dvolomca. Haüy je ugotovil, da imajo razbiti koščki še vedno obliko romboedra. Domnevo je dokazal z razbijanjem drugih kristalov v svoji zbirki²⁸. Zdelo se mu je, da bi razbijanje lahko nadaljeval do »atomov« in bi pri tem dobival vedno manjše delce enake oblike. Ideja o vedno manjših sestavinah podobnih oblik ni bila tuja niti starejšemu akademiku Boškoviću, ki je leto pred tem izidom Haüyjevega dela zapustil Pariz. Seveda pa je imel Bošković atome za točkasta središča sil.

Leta 1787 je Haüy napisal še knjigo o elektriki in magnetizmu. Tik pred septembrskimi pokoli so ga 13. 8. 1792 zaprli skupaj z drugimi duhovniki iz *Collège du Cardinal-Lemoine* in s slovničarjem Lhomondom. Iz zapora jih je rešil Haüyjev nekdanji študent, naravoslovec Étienne Geoffroy Saint-Hilaire (1772-1844). Bajje je Haüy z obžalovanjem zapustil zaporniško celico, kjer je dotlej navdušeno razporejal svoje kamnine²⁹.

Haüyjeva opazovanja so dobila oporo v simetričnih oblikah, ki jih je prvi uporabil njegov sodelavec Legendre v geometrijskem učbeniku, napisanem za *École Normale*, ustanovljene tistega leta v Parizu. S tem je

18 Senechal, 1995, 12. Luteran Steno (Nils Stensen, Stenon, 1638-1686) je končal študij medicine v Leydnu leta 1664. Prestopil je v katoliško vero in postal dvorni zdravnik toskanskega velikega vojvode Ferdinanda II (1610-1670), ki je podpiral tudi Galileja in delovanje *Accademia del Cimento*. V knjigi iz leta 1669 je Steno raziskoval geološke razmere v Toskani. Leta 1677 je postal škof Titopolisa (Schneer, 1981, 291).

19 Schneer, 1981, 291-292

20 Erazem Bartholin (1625-1698) je bil šesti sin Casparja Bartholinusa (Berthelius, 1585-1629), doktorja medicine in zdravnika v Wittenbergu, pozneje profesorja elokvence in nato medicine na univerzi v Kopenhagnu med letoma 1619 in 1624 in končno kanonika v mestu Koeshher. Drugi sin Casparja je bil doktor medicine Thomas (1616-1680), leta 1647 profesor matematike in nato do leta 1661 profesor anatomije na univerzi v Kopenhagnu. Erazem je leta 1646 začel desetletno popotovanje po Angliji, Nizozemski, Franciji in Italiji. Na Nizozemskem je spoznal tudi Huygensa (1629-1695). Po vrnitvi je leta 1657 postal profesor matematike in nato medicine na univerzi v Kopenhagnu (Bartholin, 1991, 14).

21 Senechal, 1995, 14; Schneer, 1981, 291. Šved Tobern Olof Bergmann (Bergman, 1735-1784) je bil rojen v Katrinebergu. Študiral je v Uppsali pri Linnéju in doktoriral leta 1758 ter se navdušil za razvrščanje kristalov. Ni jih razporejal le glede na videz, temveč, po vzoru na rokaja Cronstedta, predvsem glede na kemijske lastnosti, ugotovljene s kvantitativno analizo in s tehtanjem. Bergmannova razprava o kristalizaciji kalcita, objavljena leta 1779 pri Uppsalski akademiji, je usmerila zgodnja Haüyjeva raziskovanja (Haüy, 1784, 39-41). Francoz Jean Baptiste Romé de l'Isle je bil rojen leta 1736 v kraju Gral. Leta 1757 je postal tajnik topniških sil v Pondichéryju v Indiji, kjer se je med sedemletno vojno udeležil boja proti Angležem. Leta 1764 se je vrnil v Pariz in objavilo številne knjige. Leta 1778 je objavil tudi kritiko teorij grofa Buffona. Umril je v Parizu leta 1790.

22 Poskus so opravili privatni docent Max von Laue (1879-1960), asistent Walter Frederich (1883-1968) in doktorand Paul Knipping (1883-1935). Po kratkem poročilu v aprilu je predstojnik Arnold Sommerfeld (1868-1951) njihove dosežke predstavil Münchenski akademiji 8.6.1912.

23 Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 72

24 Smith, Burke, 1966, 18, 21, 24

25 Abbé René Just Haüy (izgovori aüi) (1743-1822) je bil sin siromašnega tkalca, zato je študiral za duhovnika in se je za mineralogijo začel zanimati šele pri tridesetih letih. Leta 1783 je bil sprejet v razred za mineralogijo in naravoslovje Akademije v Parizu (Burckhardt, 1988, 16). Pred revolucijo je predaval v Parizu in sodeloval z Antoinom Laurentom Lavoisierom (1743-1794) pri meritvah gostote vode in določitvi standardne enote mase. Bil je eden redkih, ki je pozneje skušal rešiti Lavoisiera pred giljotino. Na 30.10.1794 ustanovljeni *École Normale* v Parizu je poučeval fiziko. Pod Napoleonovo vlado je postal profesor mineralogije v Naravoslovnem muzeju v Parizu. V naslovnici svoje knjige je bil naveden kot častni član »metropolitanske« cerkve v Parizu in profesor mineralogije (Haüy, 1806). Po Napoleonovem padcu se je upokojil.

26 Rezanov, 1988, 29

27 Haüy, 1784, 20; Haüy, 1806, 1: 62

28 Haüy, 1784, 10-11; Rousseau, 1955, 535

29 Rousseau, 1955, 529, 535. Poldrugo stoletje po Haüyju so zaprli tudi drugega pomembnega kristalografa Frederiksa.

odprl novo vejo matematike, katere uporabnost so kmalu ugotovili kristalografiji naslednje generacije.³⁰

Leta 1801 je Haüy objavil učbenik mineralogije s korpuskularno teorijo, tolerantno tudi do nasprotnikov.³¹ Njegov atomizem nikakor ni bil sprejemljiv za tedanjo nemško filozofijo narave. Kritizirali so ga tudi nekateri študentje³², ki jim je bila bližje Boškovičeva dinamika točkastih središč sil. Haüy je sprejel Laplaceovo domnevo o razdalji med molekulami, mnogo večji od njihovih premerov. Zato je gostota molekul veliko večja od gostot teles, ki so zato lahko prozorna³³. Danes vemo, da so medsebojni razmiki molekul v kristalih približno enaki njihovi velikosti.

Haüy je imel kristalne oblike za bistveno razliko med minerali in organsko snovjo.³⁴ Osem desetletij pozneje se je ob odkritju tekočih kristalov predvsem organskih spojin pokazalo, da ni imel prav.

Legendrovo prostorsko geometrijo je Haüy sistematično uporabljal pri razvrščanju oblik kristalov. Sistematizacija te vrste je bila v duhu dobe, ki je segala od razvrščanja zdravil in mineralov Agricole, preko Raya³⁵, Boerhaavejega učenca Šveda Carla Linnéja (1707-1778) leta 1735 do Rusa Mendelejeva ter celo v sodobni čas delcev, manjših od atoma. Razporejanje kristalov je po Dekartovi dobi znova postalo akademsko, če že ne filozofsko področje.

Poleg Haüyjeve so se pojavile tudi druge možnosti za sistematizacijo kristalnih oblik. Wallerius je objavil svoj sistem v Berlinu leta 1750. Zanj so se zanimali tudi jezuiti, ki so del rokopisa Walleriusove mineralogije z razporeditvijo kamnin hranili v *Collegio Romano*. Francoski prevod dela je izšel leta 1753, nemški pa 10 let pozneje. Francoski prevod so kmalu nabavili tudi v Ljubljani in je pozneje postal del licejske knjižnice. Vseboval je tudi številne skice simetričnih vzorcev snežink in drugih mineralov³⁶.

Avtor najpomembnejše razvrstitve mineralov je bil Šlezijec Abraham Gottlieb Werner (Gottlob, 1750-1817).

Leta 1774 je predložil, da bi za rudnine uporabili naravno razporeditev po Linnéjevem modelu. Linnéjeve predloge iz leta 1735 so upoštevali tudi pri Erbergovih predavanjih na ljubljanskih višjih študijah³⁷. Linné se je zavzemal za razvrščanje po številu ploskev kristalov, medtem ko so Werner in njegovi učenci za identifikacijo raje uporabljali kemijske lastnosti. Kot profesor na Višji rudarski akademiji v Freiburgu je Werner ločil mineralogijo od drugih rudarskih ved in leta 1774 zasnoval kristalografsko metodo, ki pa ni prekašala Haüyjeve. Zagovarjal je namreč v Nemčiji zelo razširjen neptunizem, po katerem naj bi vse kamnine izvirale iz usedlin, nastalih z delovanjem vode³⁸.

Haüyjev učbenik je bil kmalu po natisu leta 1801 preveden tudi v nemščino, saj se je njegov vpliv širil z uspehi Napoleonovih čet. Pri prevodu je sodeloval tudi Wernerjev študent C. S. Weiss³⁹. Weiss je prevodu dodal kritičen komentar Haüyjevega statičnega opisa z Boškovič-Kantovim dinamičnim načinom, kjer so privlačne in odbojne sile povzročale oblike kristalov. Weiss je kristale razvrstil glede na njihove kristalografske osi, Haüyjeve zakone simetrije pa je razvil v uporabnejši »zakon vlomljenih indeksov«. Pravilnost kristalnih oblik pri Weissu ni več izražala Haüyjevih osnovnih celic ali celo atomov, temveč notranjo strukturo sil, opisanih s tremi prostorskimi osmi⁴⁰. Med najbolj znamenitimi Weissovimi učenci je bil F. E. Neumann⁴¹.

Haüyjeve ideje je razvijal tudi André-Maria Ampère (1775-1836) v pismu Claudu Louisu Bertholletu (1748-1822) leta 1814. Narisal je petero pravih konveksnih likov, ki naj bi jih sestavljalo od 4 do 14 molekul oziroma atomov. Te like je pripisal najbolj navadnim plinom in kapljevina. Združevali so se v druge pravilne oblike, ki jih je ponazoril s skicami triindvajsetih pravih poliedrov, enakovrednih kristalom v Haüyjevi teoriji⁴².

V začetku 19. stoletja so opazili dvojni lom že pri več kot 150 vrstah kristalov. Tako so lahko vzporedno z Haüyjevimi kristalografskim delom v Parizu pojasnili

30 Burckhardt, 1988, 14; Legendre, 1794, VI. knjiga, XVI. definicija. Adrien Marie Legendre (1752-1833) je bil rojen v Toulousu. Leta 1774 je končal kolegij kardinala Mazarina v Parizu. Med letoma 1775-1780 je bil profesor v vojaški šoli, med letoma 1788-1815 izpraševalec na Politehniški šoli in po letu 1813 član Urada za določitev zemljepisnih dolžin ter obenem predavatelj na *École Normale*. Leta 1783 je postal član Akademije v Parizu, sočasno z Haüyjem. Leta 1793 je postal član njenega naslednika, Narodnega instituta. Raziskoval je tudi teorijo geodetskih meritev, podobno kot nekdanji profesor matematike na *Collegio Romano* Rudjer Josip Bošković (1711-1787), ki je dokončno zapustil Pariz v letu Legendrovega sprejema v Akademijo.

31 Haüy, 1806 1: 57-77

32 Senechal, 1995, 15

33 Haüy, 1806, 1: 50

34 Haüy, 1806, 1: 50

35 Anglež John Ray (1628-1705), FRS, je svoj sistem objavil leta 1693

36 Johann Gottschalk Wallerius (1709-1785) je pred tem napisal tudi knjigo o vodah, ki ga je isti francoski prevajalec prevedel kot *L'Hydrologie* (Wallerius, 1753, Uvod).

37 Grmek, 1963, 298

38 Rousseau, 1955, 536-537; Sonin, 1986, 59; Palter, 1989, 367; Rezanov, 1988, 29. Wernerjev neptunizem je med drugim podpiral tudi Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832).

39 Christian Samuel Weiss (1780-1856) je začel študirati medicino v Leipzigu, leta 1800 pa je končal študij kemije in fizike. Naslednje leto je obrnil disertacijo o agregatnih stanjih. Leta 1801/1802 je študiral kemijo pri Klaprothu v Berlinu in mineralogijo pri kraljevski zbirki mineralov D. L. G. Karstena. Študij je nadaljeval v Jeni in je nato študiral mineralogijo pri Wernerju v Freiburgu. Leta 1807 in 1808 je Weiss sodeloval z Haüyjem v Parizu, vendar sta se razšla zaradi Weissovega zavračanja atomizma. Med letoma 1808-1810 je bil Weiss profesor na univerzi v Leipzigu, nato pa profesor mineralogije na novo ustanovljeni univerzi v Berlinu, kamor je bil poklican tudi Fichte. Weiss je postal član Berlinske akademije leta 1815, tri leta pred svojim prijateljem Thomasom Johannom Seebeckom (1770-1831). Weiss je razvrščal kristale na osnovi polarnega načela, povzete po filozofiji narave Schellinga in Fichteja, s katero pa ni bil povsem zadovoljen. Friderich Wilhelm Schelling (1775-1854) je bil profesor na univerzi v Jeni med letoma 1798-1802, Johann Gottlieb Fichte (1762-1814) pa med letoma 1794-1801, kjer sta oba spadala v Goethejev krog (Nielsen, 1989, 119; Scholz, 1989, 112-113).

40 Haüy, 1804b, 32; Smith, 1992, 19-20; Scholz, 1989, 114

41 Burckhardt, 1988, 27

42 Sadoun-Goupil, 1977, 135-138

tudi Bartholinovo poldrugo stoletje staro odkritje dvojnega loma predvsem z uporabo polarizacije svetlobe. Leta 1808 je Malus odkril polarizacijo z odbojem, tri leta pozneje pa je Arago odkril kromatično polarizacijo, obarvanje bele svetlobe po prehodu skozi plasti kristala. Boit je leta 1815 opisal optično aktivnost in krožno polarizacijo⁴³, odkril pa je tudi kristale s po dvema optičnima osema⁴⁴.

Haüyjevo kristalografsko delo je nadaljeval Bravais⁴⁵, ki je dokazal matematično natančno urejenost molekul kristalov. Ugotovitev so s pridom uporabili pri preučevanju sipanja rentgenskih žarkov na kristalih v 20. stoletju.

Po Huygensu je bila pravilna zunanja oblika povezana s fiziko kristala. Idejo je v naslednjem stoletju prevzel tudi Haüy, ki se je ukvarjal predvsem z Buffonovim problemom določitve oblike molekule v kristalu. Ta naj bi določala odvisnost sil med molekulami od razdalj med njimi. Haüy je imel nevidne pravilne oblike molekul za vzroke vidnih pravilnih oblik kristala.⁴⁶ Idejo je podprl nemški kemik Eilhardt Mitscherlich (1794-1863) z odkritjem izomorfizma leta 1819. Poznejši bolj pozitivistično in eksperimentalno usmerjeni kristalografi so opustili prizadevanja v tej smeri, tako da so atomi kristalografij postajali vedno bolj podobni okroglim atomom kemikov. Vendar so tudi Vorländer (1907), Lehmann⁴⁷ in drugi pozneje zagovarjali Haüyjevimi podobne povezave med obliko molekul in obliko kristalov.

Haüy je zagovarjal Laplaceov opis prehodov med agregatnimi stanji, še posebno kondenzacije. Menil je, da je specifično toploto prehoda mogoče opazovati na dva različna načina⁴⁸:

1) Toplota se veže v telesu, ki spreminja svoje stanje ali se krči. Pojav je podoben kot pri kristalizaciji soli, le da tu nimamo opraviti z nasičenostjo raztopine, temveč s previsoko temperaturo. Haüy se je zavedal, da ima sprememba koncentracije raztopine podoben učinek kot sprememba temperature. Povezava je postala znova pomembna leta 1888 ob analogiji med liotropnimi in termotropnimi tekočimi kristali.

2) Kapaciteta za kalorik je odvisna od sile, s katero ga telo vleče nase. Ta sila se spreminja s temperaturo. Trdne snovi potrebujejo večjo silo za vezavo enake količine kalorika od tekočin.

Haüy je sprejel drugi način. Podobno je storil tudi Avogadro leta 1816/1817, ko je veličino »*affinità per calorico*« izračunal kot razmerje med kvadratom specifične toplote in relativno gostoto snovi glede na zrak⁴⁹.

43 Chapert, 1977, 42

44 Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 20

45 Francoz Auguste Bravais (1811-1863) je bil mornariški oficir, botanik, mineralog, raziskovalec in še kaj. Njegove razprave je pariški akademiji predstavljal Cauchy. Oficir je bil tudi eden najpomembnejših kristalografij naslednje generacije Rus Evgraf Stepanovič von Fedorov (Senechal, 1995, 17, 19).

46 Sonin, 1986, 62

47 Lehmann, 1910a, 47; Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 20-21

48 Haüy, 1806, 1: 123, 126, 127

49 Avogadro, 1911, 111-118

50 Haüy, 1806, 1: 195

51 Haüy, 1806, 1: 80

52 Haüy, 1806, 1: 128

53 Haüy, 1806, 1: 190

54 Janez Krstnik Kersnik (1783-1850), ded pisatelja Janka (1852-1897)

Po Lavoisierovi reformi kemije je Stahlovo teorijo flogistona⁵⁰ nadomestil kalorik. Za Haüyja to ni bil pravi fluid, temveč nekakšen agent, podoben etru v Newtonovi optiki⁵¹. V poznejših desetletjih so objavili razlage, po katerih naj bi bila ideja flogistona podobna sodobni potencialni energiji. Obstoje etra za Haüyja ni bil dovolj podprt z dokazi. Zato ga je imel le za delovno hipotezo, postavljeno v teorijo in ne v naravi.

Po vzoru Newtonovih Principov je tudi Haüy zavračal uporabo hipotez v fiziki. Haüyjev dvom v eter in v fluide (brez teže) se je sto let pozneje pokazal kot upravičen.

Haüy je za opis prevajanja toplote uporabil matematično fiziko profesorja pariške univerze Jeana Baptista Biota (1774-1862), ne pa Fourierove, ki je bila napisana šele za natečaj Akademije med letoma 1807 in 1811 in objavljena v knjigi leta 1822. Haüy je bil zagovornik Laplaceove fizikalne šole, ki je naravne pojave razlagala predvsem z mehanskimi modeli. Zato gotovo tudi pozneje ni sprejel Fourierove teorije toplote, ki je nasprotovala kaloriku. Fourierova teorija ni bila utemeljena v »*calcul propre*« in je bila zato deležna kritik Laplaceove šole.

Haüy je razpravljal tudi o permanentnih plinih.⁵² Ideja o takšnih snoveh se je ohranila do prve kondenzacije kisika in dušika leta 1877. Pozneje se je namesto naziva »permanentni« uveljavil naziv »idealni« plin. Haüy je zagovarjal tudi nove tedaj ideje Angleža Johna Daltona, po katerih se pri mešanju plinov ne spreminja nasičeni parni tlak⁵³.

Haüyjev učbenik iz leta 1806 je bil napisan po Napoleonovem naročilu za potrebe prenovljenega pouka. Zelo hitro so ga nabavili tudi na Ljubljanskih centralnih šolah, ki so bile osrednja izobraževalna ustanova v Ilirskih provincah med letoma 1809 in 1813. Kot del Francoskega cesarstva so Ljubljančani v tem času zelo hitro prihajali do informacij preko knjig, tiskanih v samem središču tedanje znanosti, v Parizu. Tako hitra nabava pariških knjig v Ljubljani seveda ni bila v navadi ne prej, ne pozneje. Ljubljanski profesor fizike Kersnik je Haüyjevo knjigo gotovo uporabljal pri svojih predavanjih v francoskem jeziku.⁵⁴ Kvaliteta učbenika kaže, da so morala biti predavanja na Ljubljanski univerzi v času Ilirskih provinc na visoki ravni.

Nobeno izmed Haüyjevih del ni bilo opisano v knjižnici najpomembnejšega kranjskega mineraloga Žige Zoisa (1747-1819), ki ni bil preveč naklonjen niti Haüyjevemu zaščitniku Napoleonu. Zois pa je imel 16 knjig in 6 dodatkov Haüyjevega predhodnika na položaju uprav-

nika Kraljevega vrta v Parizu, grofa Georgesa Louisa Leclerca de Buffona (1707-1788) in tudi 4 knjige temeljitelja znanstvene geologije in mineralogije Déodata de Grateta de Dolomieuja (1750-1801), ene od približno petdesetih oseb, s katerimi si je Zois dopisoval o mineralogiji⁵⁵.

3 Začetki kristalografije v Ljubljani in v habsburški monarhiji

3.1 Pouk o sestavi snovi na višjih študijih v Ljubljani

Po slovesnem odprtju 4. 11. 1704 so na jezuitskem kolegiju v Ljubljani začeli predavati fiziko na višjih filozofskih študijih, ki so jih dijaki obiskovali po končanih nižjih študijih na »gimnaziji«. Po ukazu Marije Terezije, podpisanem 25. 6. 1752, in splošnih predpisih iz leta 1753 so v dveletnem študijskem programu v Ljubljani predavali trije profesorji na katedrah za matematiko, splošno in posebno (eksperimentalno) fiziko ter filozofijo. V prvem letniku so poučevali logiko, metafiziko in matematiko, v drugem pa etiko, splošno in posebno (eksperimentalno) fiziko, mineralogijo, botaniko in zoologijo. S tem je cesarica nekoliko omilila odlok ustanovitelja Družbe sv. Ignacija Loyole o prepovedi pouka medicine v jezuitskih kolegijih,⁵⁶ ki je oviral tudi pouk naravoslovja in z njim mineralogije. Minerale in tekočine so zato v jezuitskih šolah pred terezijanskimi reformami omenjali predvsem v uvodnih poglavjih fizike o agregatnih stanjih. Optične lastnosti snovi so obravnavali ob koncu pouka fizike v komentarjih k Aristotelovim knjigam *De generatione et corruptione* in *De mundo et caelo*. Posebna vrsta jezuitskih zapisov o kristalih pa so bili teksti s kuharskimi in kemijskimi navodili, ki so pogosto vsebovali tudi opazovanja mineralov.

Leta 1754 je profesor fizike na višjih študijih v Ljubljani Bernard Ferdinand Erberg (1718-1773) dal v Ljubljani natisniti latinski prevod četr stoletja stare knjige o magnetizmu Nizozemca Musschenbroeka (1692-1761). V knjigo je dal vezati teze za izpit, kjer je trdne snovi razdelil v štiri razrede: kristalne snovi (kot kalcit), mavci, stekla in gline. Razlikoval je tudi med polkovinami in kovinami⁵⁷.

Istega leta je Erberg za knjižnico ljubljanskega kolegija nabavil tudi številna druga Musschenbroekova dela. Po Musschenbroekovem mnenju se kristal ne stali zaradi dovedene toplote. Taljenje povzročajo delci atmosfere, ki se zmešajo s kristali in povzročijo neko vrsto fermentacije, s katero odvedejo ogenj (toploto) v pore⁵⁸. Večina raziskovalcev Musschenbroekove dobe je študirala medicino. Zato so radi poudarjali analogijo med fermentacijo in življenjskimi procesi, ki jo najdemo tudi v Boškovičevem delu.

Naslednje leto je Erberg poleg naprav za demonstracijo zakonov geometrijske optike za nabavo predložil še 4 mikroskope ter prizme in stožce. Številni mikroskopi kažejo Erbergovo zanimanje za Leeuwenhoekovo delo.

Franc Tricarico (1719-1788) je leta 1757 poučeval fiziko na višjih študijih v Ljubljani. Leta 1756 so v Ljubljani nabavili Regnaultovo fiziko, ki jo je Tricarico leto poprej dal natisniti v nemškem jeziku ob svojih izpitnih tezah v Gradcu. Regnault je svoje delo razdelil v 17 dialogov, med katerimi je drugi imel naslov »Zemlja in minerali«, štirinajsti pa »Svetila in fosforji«.

Ljubljanski profesor fizike na višjih študijih Inocenc Taufferer (1722-1794) je dal leta 1760 ob svojih izpitnih tezah natisniti tudi prevod 35 let stare knjige o meteorologiji Boškovičevega prijatelja de Mairana. Že leta 1758 so v Ljubljani nabavili šest let starejši nemški prevod de Mairanove knjige o ledu. Med svojimi predhodniki pri raziskovanju snežink je de Mairan omenil E. Bartholina⁵⁹. V drugem delu knjige je opisal glavne pojavne oblike ledu⁶⁰. Za tiskanim delom knjige je dal vpeti še pet slik:

- 1) Oblike ivja in ledu
- 2) Različne kristalne oblike: krogle, kvadrati, snežinke
- 3) Oblike snežink
- 4) Geometrijska ponazoritev tvorbe ledenih oblik
- 5) Model vrtinca

De Mairan je bil prvi znanstveni opazovalec tvorbe ledu, ki ga je povezoval tudi s severnim sijem. Raziskoval je meteorologijo in kristalografijo, ki sta se razvili šele v 19. stoletju. De Mairanove ideje je Taufferer uporabil v svojih izpitnih tezah, ki jih je dal vezati ob prevod de Mairanove knjige. Po Tauffererjevem mnenju vse gore niso nastale z vesoljnim potopom, ampak so večinoma enako stare kot Zemlja. Izviri dobijo vodo od dežja, staljenega snega in tudi od podzemnih hlapov. Podzemni minerali naj bi nastali iz toka raznih kovin, polkovin in tekočin, katerih molekule naj bi se izločale in mešale zaradi toplote podzemnih ognjev ob izbruhih lave. Kovin ni imel za kemijske elemente, temveč za zmesi, nastale pod vplivom podzemnega ognja, večinoma že ob nastanku sveta. Alkimijo je odklanjal kot nenaravno, nemogočo in moralno nedopustno. Tedanji »kemijski element« in »molekula« nista bila enaka poznejšim idejam Francoza Antoina Laurenta Lavoisiera (1743-1794), ki je prvi objavil tabelo »33 enostavnih tvarin«, med njimi tudi sedemnajstih kovin. Spojine v kamninah si je Taufferer predstavljal kot zmesi molekul zemlje in sokov, ki jih odnaša voda in se strdijo zaradi odvedene toplote. Zapisal je, da kamnine nastajajo s pomočjo toplote iz molekul Zemlje in iz sokov, ki jih spira voda. Slanost in grenkost morja je pripisal spiranju soli v nižjih delih obal, podmorskim izvirov bitumna, delcem žvepla itd. Vzrok plime in oseke naj bi bilo bruhanje in ponovno vračanje vode v

55 Zoisove knjige so skupaj s 76 drugimi znanstvenimi deli pozneje prišle v licejsko knjižnico v Ljubljani, katere naslednica je današnji NUK. Drugače od drugih zbiralcev mineralov v Evropi je podjetnik Zois svoje minerale zaračunal naročnikom (Šumrada, 2001, 66, 71). Zoisova zbirka mineralov, popisano leta 1804, je od njegovih potomcev odkupil Rudolfinum, današnji Narodni muzej v Ljubljani.

56 Gorman, 1994, 30

57 Erberg, 1754, teze 46-48

58 Meyer, 1913, 97

59 Mairan 1752, 130, 243

60 Mairan 1752, 83

podmorske ponore⁶¹ in ne gravitacija Lune in Sonca po Newtonovi teoriji.

V šestdesetih letih osemnajstega stoletja je pri pouku v Ljubljani prevladala Boškovičeva fizika. Boškovič je opisal trdne snovi, sestavljene iz piramid in prizem s trikotno ali kvadratno osnovo. Posebej je opisal delce soli, ledu in »zvezde snega«. Razlikoval je tri vrste fluidov: prašne delce, kapljevine in pline. Snovi so tem bolj fluidne, čim bolj okrogli so njihovi sestavni deli. Osnovni delci v obliki paralelepipedov in drugih površin neenakomernih oblik povzročajo čvrstost, značilno za trdne snovi⁶². Boškovič ni šel tako daleč kot Platon, pol stoletja po Boškoviču pa Haüy, saj geometrijskih likov ni neposredno povezal s posameznimi vrstami kristalov.

Ljubljanski profesor matematike Janez Krstnik Schöttl (1724-1777) je v svojih poznejših predavanjih na dunajskem Terezijanišču leta 1763 kamne delil med: kamnine, minerale in fosile. Kamnine je delil naprej v kemijske elemente raznih vrst. Nasprotno od Lavoisiera imponderablov (svetloba, toplota, elektrika) ni štel med kemijske elemente⁶³.

Učenci ljubljanskega profesorja splošne in posebne fizike Gregorja Schöttla (1732-1777) so morali na izpitu povedati tudi: »Ktere vrste teles topi voda? Ali je vodo mogoče pretvoriti v zemljo? Ktere so lastnosti zemlje⁶⁴?« Ker so z nazivi zemlja in voda označevali sodobno trdo in kapljevinsko agregatno stanje, so študentje ob teh vprašanih morali razmišljati tudi o faznih prehodih in o raztopinah, pozneje imenovanih (liotropni) tekoči kristali.

Naslednje leto so študentje opisali homogeno kristalno strukturo⁶⁵ in z razlikami v strukturi pojasnjevali optične lastnosti snovi: »Presojna telesa nimajo v vseh delih pravilno postavljenih por; vendar se tkivo teles ponavlja, zato se sile, ko vplivajo na svetlobo, kažejo kot homogene.« V zapisu o ponavljajočem se tkivu teles najdemo zametke tri desetletja poznejše ideje kristalne mreže.

Avgusta leta 1775 je študij pri Schöttlu končal Jurij Vega (1754-1802). Skupaj s sošolci je dal natisniti izpitne teze po Boškovičevi teoriji⁶⁶:

»Zakon na videz skoraj sovпада s slovito Boškovičevo krivuljo. Resnična nepredirnost se kaže v tem zelo znanem tolmačenju kot odboj pri majhnih razdaljah; kohezija se na omejenem območju izmenjuje z odbojem v številnih neenakih ponovitvah, med katerimi se sili privlačnosti in odboja uravnovesita; elastičnost deluje do meje kohezije; pri fluidih je enaka v točkah znotraj navidezno koncentrično porazdeljenih sfer; v trdnih snoveh je drugače; kemijske raztopine večine

teles so deloma tekoče s stalnimi notranjimi silami; delovanje sil v raztopini se z oddaljenostjo zmanjšuje; fermentacijo povzroča sila spremenljive smeri; fluidnost je odvisna od hitrosti molekul pri gibanju okoli lastne rotacijske osi; podobno pride tudi do zgoščevanja, kristalizacije in sublimacije pri različnih silah in pri različnem medsebojnem delovanju molekul. Odboj med molekulami ob spremembi agregatnega stanja telesa je posledica zakona sil in je, po domače rečeno, le vprašanje vztrajnosti molekul.«

Poleg Baltazarja Hacqueta de La Motta (1739-1815) je največ kristalografskih del med ljubljanskimi profesorji objavil jezuit Gotlib Leopold Biwald (1731-1805). Vendar sta oba objavljala o kristalih predvsem po odhodu iz Ljubljane, Hacquet v Galiciji, Biwald pa v Gradcu. V Gradcu se je Biwald zanimal tudi za botaniko, zato je prijateljeval in si dopisoval z Linnéjem in z jezuitom Francem Ksavrom Wulfnom (1728-1805) iz Celovca, prvim predavateljem Newtonove fizike v Ljubljani. Leta 1764 je Biwald v Gradcu ob svojih izpitnih tezah ponatisnil izbor iz Linnéjevih del o sistematizaciji vrst. Leta 1771 je Biwald prevedel iz francoščine v nemščino poročilo profesorja fizike Aepinusa pri Peterburški akademiji o podobnosti med električno in magnetno silo. Poročilo je bilo del razprave o novih poskusih z električnostjo turmalina iz leta 1756, v kateri je poročal o odkritju piroelektričnosti, ki so jo sicer poznali že v antiki. Pojav je Haüy pozneje pojasnil s sestavo določenih vrst kristalov, kjer segrevanje povzroči neenakomerno porazdelitev elektrike. Piroelektričnost sta leta 1888 ponovno raziskala brata Jacques (1855-1941) in Pierre Curie (1859-1906)⁶⁷. Napetost, s katero deformiramo kristal turmalina, povzroči polarizacijo in z njo električno napetost. Pojav opazimo tudi pri drugih kristalih, ki nimajo središča simetrije. To lastnost turmalina še danes uporabljamo v radiotehniki.

Leta 1771 je Biwald svoje teze ponatisnil tudi ob prevod razprave Williama Lewisa, FRS, avtorja pomembnih knjig o kemiji⁶⁸. Biwald je teorijo leda in zmrzovanja povzel po de Mairanu⁶⁹. Dve leti pozneje je iz francoščine v nemščino prevedel trinajsti zvezek glasila berlinske akademije⁷⁰. Vseboval je poskuse s platino, ki so jo v Evropi spoznali po odkritju Amerike, vendar je sprva niso imeli za posebno kovino. Prvi je njene kovinske lastnosti opisal J. Scaliger leta 1557, za njim pa še Anton de Ulloa leta 1748, Anglež William Watson leta 1750 in švedski kemik Heinrich Teophile Scheffer leta 1752. Leta 1777 je razpravo o platini objavil tudi tedanji ljubljanski profesor Hacquet.

Leta 1777 je Biwald svoje izpitne teze vezal v Cronstedtovo novo razvrstitev mineralov z upoštevanjem kemijske sestave⁷¹. Pozneje je Biwald ponatisnil še

61 Taufferer, 1760, tezi 34, 35

62 Boškovič, 1974, XXXIV, 166, 191, 192, 195, 198-200; Paušek-Baždar, 1983, 49-50

63 Raigersfeld, 1763

64 Schöttl, 1771, teza 3

65 Schöttl, 1772, teza 35

66 Schöttl, 1775, teza 16, stran 40

67 Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 21; Cladis, 1988, 108

68 Priestley, 1966, 10, 45

69 Biwald, 1771, tezi 32, 33

70 Sitzungsberichte der wissenschaftliche Akademie

71 Šved Axel Frederik Cronstedt (1722-1765) je bil sin visokega častnika, podobno kot šest let mlajši Wulfen. Cronstedt je s pihalnikom dvigoval temperaturo ognja in iz barve in izparin kristala ugotavljal njegove lastnosti. Njegova klasifikacija mineralov glede na kemijsko strukturo je prvič izšla leta 1758, skoraj dve desetletji pred Biwaldovim ponatisom.

popis strupenih rastlin na Švabskem, ki ga je objavil Nemeč Johann Friedrich Gmelin. Gmelin je bil začetnik dinastije kemikov, ki sta jo nadaljevala sinova in nato vnuka, Leopold Gmelin (1788-1853) in Christian Gottlieb Gmelin (1792-1860).

3.2 Preučevanje mineralov na rudarskih šolah

Ob Idriji je bilo mesto Schemnitz⁷² med najpomembnejšimi rudarskimi središči v habsburški monarhiji. Agricola⁷³ je bil po letu 1531 mestni zdravnik v Schemnitzu, podobno kot Scopoli in Hacquet dve stoletji pozneje v Idriji. Agricola je razvrščal zdravila in minerale v skupine v času, ko še ni bilo posebne razlike med farmacevti in kemiki.

Že od leta 1735 je v Schemnitzah delovala rudarska šola. Leta 1764, dve stoletji po Agricolovi smrti, je Marija Terezija dala v Schemnitzu ustanoviti prvo rudarsko visoko šolo v Evropi. Leta 1770 je bila povišana v akademijo in je bila preko jezuitskih profesorjev povezana z univerzama v Trnavi⁷⁴ in na Dunaju⁷⁵. Pri svojem razvoju se je zgledovala po nemških zgledih, tudi po višji rudarski akademiji v Freiburgu.

Med letoma 1734 in 1737 je bil predstojnik manjše jezuitske skupnosti v Schemnitzu Sebastjan Stainer (1679-1748), nekdanji ljubljanski profesor matematike in fizike. V Schemnitzu je bil rojen slovaški jezuit Maximilian Hell (1720-1792) in je sprva tam tudi poučeval. Nato je postal profesor na univerzi v Trnavi in upravitelj cesarske zvezdarne na Dunajski univerzi od leta 1755. Leta 1758 je na Dunaju zbral in natisnil astronomska opazovanja, ki jih je s Kitajske pošiljal Auguštín Hallerstein (1703-1774) iz Mengša, član Peterburške akademije. Leta 1769 je Hell sodeloval pri odpravi za opazovanje prehoda Venere čez Sonce. V svojih eferidah je zbral vsa jezuitska opazovanja prehoda, tudi tista iz Ljubljane. Po Hellu so poimenovali tudi krater na Luni. Dva izvoda njegove knjige o izdelovanju magnetov so pred letom 1803 nabavili tudi v knjižnici liceja v Ljubljani.

Tudi botanik in zdravnik Nikolaus Joseph baron Jacquin (1727-1817) iz Leydna je nekaj časa poučeval na rudarski akademiji v Schemnitzu. Po odhodu na Dunaj ga je tam nadomestil Janez Anton Scopoli (1723-1788) iz Južne Tirolske, zdravnik v Idriji med letoma 1754 in 1769. Od 23.9.1763 do Scopolijevega odhoda je v Idriji delovala metalurška in kemična šola. Scopoli je bil njen

direktor in prvi predavatelj kemije v deželah, poseljenih s Slovenci. Jožef Mrak je prevzel praktični in teoretični pouk. Med letoma 1769 in 1776 je bil Scopoli profesor mineralogije in metalurgije na rudarski akademiji v Schemnitzu. Med letoma 1783 in 1784 je prevedel P. G. Macuerjev slovar kemije iz francoskega v italijanski jezik. Prevod je objavil v Paviji, kjer je bil od leta 1777 profesor kemije in botanike in pozneje tudi rektor. Na isti univerzi je od leta 1778 poučeval tudi Volta⁷⁶.

Po Scopoliju je na rudarski akademiji v Schemnitzu poučeval nekdanji jezuit Ignac baron Born (1742-1791)⁷⁷. Mineralog Born je pozneje postal dvorni svetnik, kustos dvornega naravoslovnega kabineta na Dunaju in veliki mojster najpomembnejše dunajske prostozidarske lože »Pri pravi slogi«. Dopisoval se je s Ž. Zoisom in Hacquetom in njuna pisma tudi objavil. Po letu 1788 je bil profesor matematike in mehanike na akademiji v Schemnitzah Dunajčan Karl Maria Haidinger (1756-1797).

3.3 Zbirke in naprave za preučevanje kristalov v Ljubljani

V popisu nabav Erberg leta 1755 ni naštel mineralov. Po letu 1773 so pri pouku gotovo uporabljali Hacquetove mineraloške, geološke in druge zbirke, ki si jih je uredil na liceju. Hacquetove zbirke so si ogledovali tudi mnogi pomembni sodobniki: poznejši ruski car Pavel I. (1754-1801) leta 1782, nadvojvodinja Marijana, papež Pij VI. in cesar Jožef II. leta 1784. Zbirke je Hacquet pozneje odnesel s seboj v Galicijo in končno prodal univerzi v Krakovu⁷⁸. Hacquet je bil Scopolijev sodelavec kot rudniški kirurg v Idriji med letoma 1766 in 1773 in nato do leta 1787 profesor anatomije, fiziologije, kirurgije in porodništva na ljubljanskem liceju. Objavil je številna mineraloška dela, tudi o Idriji.

V začetku 19. stoletja so imeli v kemijskem in fizikalnem kabinetu v Ljubljani med »kemijskimi objekti«⁷⁹ že skoraj sto mineralov. Popisali so tudi dva mikroskopa med napravami za »optiko in astronomijo«, vendar med njimi seveda še ni bilo naprav za raziskovanje polarizacije⁷⁹, ki so jih sestavili šele pozneje. Naprave, ki so jih uporabili pri odkrivanju tekočih kristalov, so bile razvite v desetletjih po Haüyjevem odkritju kristalne mreže. William Hyde Wollaston (1766-1828) je konec 18. stoletja izumil kontaktni optični goniometer za natančno ugotavljanje kotov v kristalu⁸⁰. Leta 1828 je

72 Nemško Schemnitz, latinsko Schemnitzium, slovaško Banská Štiavnica v habsburški severni Ogrski, 100 km severno od Budimpešte v današnji Slovaški. Kraja ne gre zamenjevati z ukrajinskimi Černovci (nemško Czernowitz) v nekdanji Bukovini zunaj avstrijske jezuitske province, kjer so v 19. stoletju ustanovili univerzo. Leta 1758 je rudnik v Schemnitzu zaslovel po posebnem nabiranju snega na ventilu, skozi katerega je stisnjen zrak zapuščal rudarsko črpalko. Pojav je opisal Gabriel Jars iz Lyona leta 1768, pozneje pa sta ga pojasnila Darwin leta 1784 in 1788 ter Tobija Gruber leta 1791 (Fox, 1971, 59, 337). Erasmus Darwin (1731-1802) je bil ded Charlesa Darwina (1809-1882). T. Gruber (1744-1806), brat ljubljanskih profesorjev Gabrijela (1740-1805) in Antona Gruberja, je objavil tudi kristalografska raziskovanja.

73 Sas Agricola (Georg Bauer, 1494-1555) je študiral v Leipzigu in Ferrari. Med letoma 1527-1531 je bil zdravnik v rudarskem središču Joachimsthal. V svoji knjigi je zbral vse praktično znanje tedanjih saških rudarjev. V Ljubljani so nabavili natis knjige iz leta 1546, ki je postal pozneje del licejske knjižnice. Knjiga žepnega formata je imela 86 strani in na koncu še 7 strani kazala. Prvi izmed dveh nagovorov pred začetkom knjige je bil posvečen deset let poprej umrlemu Erasmu Rotterdamskemu Desideriusu (1469-1536). Večina zgodovinarjev citira deset let poznejšo posmrtno izdajo iz leta 1556. Že leta 1563 je bila Agricolova knjiga prevedena tudi v italijanski »toskanski«⁸⁰ jezik.

74 Nemško Tyrnau, 100 km zahodno od mesta B. Štiavnice v habsburški Ogrski na današnjem Slovaškem

75 Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 72

76 SBL, 1967, 10: 256; Polvani, 1942, 152; Jozelj, 1992, 40-41

77 Winter, 1971, 233

78 Voroncov-Beljaminov, 1985, 23; SBL, 1927-1932, 1: 268

79 Kersnik, 1811

80 Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 21; Senechal, 1995, 13. Po drugih virih je goniometer izumil Romé de l'Isle (Rezanov, 1988, 30), izboljšal pa Britanec H. Miller (1801-1880) leta 1874

Tabela 1: Naprave za kristalografijo, ki so jih nabavili v gimnazijah v Kopru in Ljubljani

Nabava	Kraj	Naprava	Cena (Fl:kr)	Izdelovalec	Inventarna številka
1845	Ljubljana	Baumgartnerjev polarizacijski aparat	54:60	Hanaczik	1847/169, 1866/12
1858	Ljubljana	Nörrenbergerjev polarizacijski aparat	77:79		1866/35
1868	Koper		55:0		1868/261
1857	Ljubljana	Turmalinske klešče	8:40		1857/168, 1866/11
1866	Ljubljana		8:40		1866/36
1864	Koper				1864/160-b6
1858	Koper	Romboeder iz islandskega dvolomca			1858/85-33
1869	Koper	Dva islandska dvolomca			1869/266
1845	Ljubljana	Ročni goniometer (na odboj, Baumgartnerjev)	33:60	Hanaczik	1847/163, 1866/6
1847					1847/171

Škot William Nicol (1768-1851) izumil po njem imenovano polarizacijsko prizmo. Z njo so kmalu opremili tudi polarizacijske mikroskope. Tehniko njihove uporabe je konec 19. stoletja dopolnil še so-iznajditelj (termotropnih) tekočih kristalov Lehmann⁸¹.

V času prvih opazovanj (liotropnih) tekočih kristalov so na gimnazijah v Ljubljani in Kopru že nabavljali naprave za kristalografijo, predvsem goniometre, polarizatorje in turmaline (tabela 1)⁸².

Uporabljali so številne mikroskope, tudi takšne s projekcijskimi aparati in »mikrofotografskimi objekti«. Najdražji je bil Nörrenbergerjev polarizacijski aparat z Nicolovo prizmo kot analizatorjem. Primerek, nabavljen leta 1858 v Ljubljani, je imel tudi dodatno opremo: pet steklenih podstavkov, ki jih je bilo mogoče ohlajevati, sedem kristalov, stekleno kocko in stiskalnico iz stekla. Z Nörrenbergerjevo ali Baumgartnerjevo napravo je bilo mogoče ponoviti večino polarizacijskih poskusov⁸³, tudi tiste s tekočimi kristali.

3.4 Kristalografija na Dunajski univerzi do srede 19. stoletja

Anton Ambschell (1751-1821) je bil profesor fizike in rektor na liceju v Ljubljani do njegovečasne ukinitve leta 1785, nato pa je bil do leta 1804 profesor fizike in mehanike na Dunajski univerzi. Tekočine je delil na kapljevine in pline, trdno snov pa na elastično in plastično. Kristalizacijo je obravnaval v dveh podpoglavjih⁸⁴. Opisal je tudi amalgame kot snovi na »sredi med trdnimi in tekočimi oblikami⁸⁵«.

V prvem poglavju optike je Ambschell obravnaval dvojni lom⁸⁶, ne da bi omenil Bartholina in islandski dvolomec. Ambschell je sledil Newtonovi optiki, bilo pa

je še prezgodaj za opis Malusovega raziskovanja polarizacije.

Ambschell je telesa delil na presojna (*diaphana*) oziroma prozorna (*pellucida*) in na senčnata⁸⁷. Homogeni deli teles so presojni, heterogeni pa ne. Če steklo vsebuje zrak ali terpentinsko olje, postane neprozorno, prav tako pa je neprozorna pena sicer prozornih kapljev. Presojne mešanice postanejo senčne med razkrojem in ponovno presojne, ko so znova popolnoma čiste. Dodajanje dušika ali soli vodi do nasičenja naredi vodo temno, po izločitvi pa postane znova presojna. Najtemnejša telesa, kot je raztopina srebra v dušikovi kislini, postanejo po razkroju presojna. Tudi z mešanjem dveh prozornih kapljev, npr. vode in terpentinskega olja, dobimo temno snov. Presojne kapljevine, ki se kemično spojijo, ostanejo prozorne v območjih popolne raztopine, tako na primer voda in vinski špirit (alkohol). Suha ploščica je manj prozorna od namočene v vodi in manj prozorna od ploščice, namočene v olju. Podobne pojave kaže neravna steklena plošča. Steklen kozarec, poln vode, je bolj prozoren kot na zraku in bolj prozoren od kozarca, polnega terpentinskega olja. Tanki lističi temnih teles, kot so zlato, srebro in les, kažejo določeno stopnjo prozornosti. Od tod sledi, da so homogena telesa (lahko) presojna⁸⁸.

S kemijskim sestavljanjem in razstavljanjem delov teles se spreminja gostota plasti, tako da se spremeni tudi barva teles. Tako vijolični sirup pordeči pod delovanjem kisline, barva soli ali oblek se spreminja glede na njihovo vlažnost. Rastlina na prostem bolj pozeleni kot v zaprtem prostoru ali v senci. Toplota in mrz se izmenjujeta in vplivata na globino in gostoto plasti,

81 Kelker, 1988, 7

82 Text of Footnote

83 Ganot, 1886, 603; Kunzek, 1852, 370, D53; Baumgartner, 1826, 355

84 145. Quid sit crystallisatio; 146. Crystallisatio salium (Ambschell, 1807, 1: 72-73, 169-171).

85 142. Quid sit Amalgamatio (Ambschell, 1807, 1: 165)

86 Ambschell, 1807, 2: 64

87 Temna, mračna (opaca) (Ambschell, 1807, 2: 73)

88 Ambschell, 1807, 2: 76-77

vsebovanih v telesu. Tako kobaltu podobna barva črk postane zelena po segrevanju⁸⁹.

Ambtschell je bil najplodovitejši avtor med ljubljanskimi profesorji fizike pred 20. stoletjem. Bil je tudi vesten opazovalec optičnih pojavov, tudi v snoveh, ki so jih pozneje imenovali organske. Pri svojih opazovanjih je uporabljal tudi mikroskop:

»V nekaterih fluidih, med njimi v spojinah krvi, lahko z mikroskopom opazimo okrogle molekule v sluzi. Tudi snovi, katerih molekul ne moremo razločiti z mikroskopom, so iz najmanjših krogel, ki tvorijo kapljice in povzročajo značilno fluidnost⁹⁰.«

Plastičnim trdnim snovem je Ambtschell pripisal oglede molekule. Elastične trdnine je ločil na živalske, rastlinske in mineralne, pri zadnjih pa je opisal tudi različne kristalne oblike. Kohezijo v elastičnih telesih je pojasnil z Boškovičevo krivuljo sil⁹¹. Ni še obravnaval Haüyjeve teorije kristalov, saj si lahko mislimo, da je zaradi vojnih razmer imel nekaj težav pri nabavljanju francoske literature na Dunajski univerzi.

Graški profesor Mohs⁹² je utemeljil znanstveno mineralogijo v habsburški monarhiji. Vzporedno in neodvisno od Weissa je razvil simetrične koncepte dinamične geometrijske kristalografije v dvajsetih letih devetnajstega stoletja. V njuni kristalografiji se je Boškovičeva dinamika izkazala za uporabnejšo od Haüyjevega atomizma.

Kmalu po Ambtschellovi smrti je Baumgartner sprejel Haüyjevo in Mitscherlichovo teorijo kristalov. Opazoval je tudi dvojni lom in barvne pojave v snoveh brez kristalov, tudi v tekočem terpentinskem in limoninem olju⁹³. V Baumgartnerjevem času je na Dunajski univerzi že prevladoval atomizem in se raziskovalci niso več sklicevali na Boškovičevo dinamično teorijo sil.

F. E. Neumannov vpliv na kristalografska raziskovanja v habsburški monarhiji se je začel že julija 1834, ko je F.E. Neumann obiskal najznamenitejšo zbirko mineralov v Pragi, last grofa Stattenberga. Nato je obiskal še dunajske raziskovalce, med njimi Baumgartnerja, Andreasa von Ettingshausna (1796-1878) in tudi Johanna Philipa Neumanna (1774-1849), ki je bil do jeseni 1806 profesor fizike na liceju v Ljubljani. Leta 1860 je F. E. Neumann postal častni član Dunajske akademije.

Leta 1848 je organsko kemijo na Dunajski univerzi predaval kristalograf Schrötter von Kristelli, kristalo-

grafijo pa docent Botzenhart. Kristalografija je v habsburški monarhiji dosegla vrh v naslednji generaciji, še posebno v Grailichovem času⁹⁴. Dne 30. 5. 1855 je Dunajska akademija obljubila nagrado za kristalografske in optične raziskave, ki jo je dve leti pozneje podelila Grailichu. Ta je trdil, da lahko le točna teorija kristalov postane temelj teorije molekul, kar kaže, da se je bolj nagibal k Haüyjevemu kot k Boškovičevemu opisu molekul. Grailich in za njim Lang⁹⁵ in F. S. Exner sta program raziskovanja vodje Dunajskega fizikalnega inštituta Ettingshausna opravila na trdnih snoveh, medtem ko so Stefan in njegovi sodelavci raziskovali pline in kapljevine. Grailich je uporabljal naprave iz muzeja profesorja kemije na Dunajski politehnik in glavnega tajnika Dunajske akademije Schrötterja von Kristellija. Sodeloval je tudi s kemikom Josephom Redtenbacherjem, ki mu je posodil nekaj zanimivih organskih spojin⁹⁶. Kristalografska raziskovanja na dunajski in na drugih habsburških univerzah sredi 19. stoletja so bila temelj za Reinitzerjevo odkritje (termotropnih) tekočih kristalov leta 1888.

4 Začetki raziskovanja faznih prehodov

Tekoče kristale so odkrili pri raziskovanju posebne vrste faznih prehodov iz trdne snovi v kapljevino, ki se ne zgodijo v eni sami temperaturni točki, temveč na širšem temperaturnem intervalu. Vmesne snovi kažejo značilnosti posebnega agregatnega stanja, ki so ga imenovali tekoči kristal. Šele poznanje fizike faznih prehodov je omogočilo prehod raziskovanja tekočih kristalov iz biologije v fiziko po letu 1888, ki ga navadno povezujemo kar z odkritjem (termotropnih) tekočih kristalov. Šele odkritje temotropnih faz je omogočilo razvoj fizikalnega raziskovanja tekočih kristalov, saj je bil fazni prehod s spremembo temperature fizikom in kemikom dobro znan pojav. Prej odkriti liotropni fazni prehod ob spremembi koncentracije raztopine do leta 1888 niso povezovali s fizikalnim in kemijskim raziskovanjem faznih prehodov.

4.1 Andrewsovo raziskovanje faznih prehodov v Belfastu

Sistematično raziskovanje faznih prehodov se je začelo v 19. stoletju s poskusi kondenzacije plinov, ki so dotlej veljali za permanentne. Andrews⁹⁷ je med letoma 1861 in 1869 dokazal, da je fazni prehod kapljevine v plin bolj zvezen od ostrega prehoda med trdno snovjo

89 Ambtschell, 1807, 2: 97

90 Ambtschell, 1807, 1: 77

91 Ambtschell, 1807, 1: 78-79, 84

92 Frederich Mohs (1773-1839) je bil rojen v Genrodeju v Anhaltu. Poučeval je tudi na univerzah v Nemčiji. Danes po njem imenujemo skalo za določanje trdnosti materialov, ki jo je objavil leta 1822. Umrl je v mestu Agardo v Italiji.

93 Baumgartner, 1826, 81-85, 375. Andreas baron Baumgartner (1793-1865) je bil rojen v Friedbergu na Češkem v družini gostilničarja in peka. Leta 1814 je doktoriral na Dunajski univerzi, v času ko je bil Ambtschell že v Bratislavi. Leta 1823 je Baumgartner postal redni profesor fizike in uporabne matematike na Dunajski univerzi, po letu 1861 pa predsednik Dunajske akademije.

94 Joseph Wilhelm Grailich (1829-1859) iz Bratislave je habilitiral iz kristalografije leta 1855 na Dunajski univerzi in postal asistent varuha Dvorne zbirke mineralov na Dunaju. Kot profesor na Dunajski univerzi je bil predhodnik Jožefa Stefana. Leta 1856 je objavil prevod de Millerjeve (1801-1880) kristalografije, ki je že upoštevala prednosti F.E. Neumannovega kristalografskega sistema z uporabo sfere geometrije (*Geschichte der Wiener Universität*, 1898, 265, 291; Burckhardt. 1988, 61)

95 Victor von Lang (1838-1921) študiral pri Ettingshausnu na Dunajski univerzi. Leta 1863 je habilitiral iz fizike kristalov v Britanskem muzeju v Londonu. 2.3.1864 je postal izredni profesor matematične fizike na univerzi v Gradcu, od leta 1865 pa je bil redni profesor na Dunajski univerzi. Raziskoval je prevajanje toplote v kristalih (*Geschichte der Wiener Universität*, 1898, 288, 291)

96 Grailich, 1858, V, VIII

97 rec Thomas Andrews (1813-1885) je bil rojen v Belfastu. Kemijo je študiral v Glasgowu in Parizu, medicino pa v Dublinu in Belfastu. Leta 1835 je doktoriral iz medicine v Edinburghu. Nato je bil do leta 1879 profesor v Belfastu, od leta 1849 na Kraljevem kolegiju. Svojo znanstveno pot je pričel z medicino, ki jo je postopoma nadomeščal s kemijo in končno s fiziko, kjer je najprej raziskoval nizke tlake.

in kapljevino. Svoja raziskovanja je imel za nadaljevanje poskusov s Papinovo posodo Toura (1822) in Thilorierja⁹⁸. Faraday je leta 1823 z visokim tlakom utekočinil klor in nekatere druge pline, ki so jih dotlej imeli za permanentne⁹⁹.¹⁸⁵⁰

Meritve Angleža Johna Cantona (1718-1772) in jezuita Josepha barona pl. Herberta (1725-1794) iz Celovca, Ambschlovega profesorja eksperimentalne fizike na Dunaju, so dokazale, da je tudi voda stisljiva. Prva raziskovanja vpliva tlaka na fazni prehod med kapljevino in trdno snovjo sta objavila škotska raziskovalca brata Thomson na začetku svoje znanstvene poti. Zaradi anomalije vode se je sprva zdelo, da vode ni mogoče zmrzniti le s povečevanjem tlaka. Vendar je leta 1849 James Thomson (1822-1892) dokazal vpliv tlaka na temperaturo tališča, ki ga je njegov mlajši brat William (1824-1907), poznejši lord Kelvin, pojasnil s Carnotovo teorijo gibalne sile toplote¹⁰⁰.

Andrews je leta 1871 imel kapljevine za podaljšani fazni prehod med plini in trdno snovjo. Idejo je podprl z opisi sublimacije. Prehod med plinom in kapljevino je opisal kot neskončno mnogo vmesnih stanj, ki ga naredijo zveznega. Fazni prehod med kapljevino in trdno snovjo se mu je na Bakerovem predavanju leta 1869 sicer zdel trši oreh, vendar je menil, da je tudi tu možen zvezni prehod¹⁰¹.

Andrews ni eksperimentalno raziskoval prehoda med kapljevino in trdno snovjo, saj bi zanj potreboval veliko višje tlake od 400 barov, ki jih je dosegal v svojih steklenih posodah. Leta 1871 je napovedal rezultate domnevnih poskusov, ki pa jih v opisani obliki nikoli niso uporabili za pridobivanje tekočih kristalov:

»Kapljevine so zveza med trdnim in plinastim stanjem snovi ... Če hočemo dokazati zveznost med trdnim in tekočim stanjem, moramo s prepletajočim se delovanjem toplote in tlaka pridobiti trdno snov in kapljevino enakih gostot ter podobnih fizikalnih lastnosti. Za doseganje takšnih rezultatov bi verjetno potrebovali veliko večje tlake, kot jih lahko dobimo v prozornih ceveh; toda morda je mogoče s poskusi dokazati, da se trdna snov in kapljevina lahko približata zahtevanim pogojem¹⁰².«

Robida je rezultate Toura in Andrewsa pojasnil z domnevo, da zaradi dodatnega tlaka snov med faznim

prehodom dobi dodatno prosto toploto¹⁰³. Dodatna toplota naj bi se pojavila zato, ker je temperatura faznega prehoda pri višjih tlakih nižja. Po Robidi je za vsako izmed treh agregatnih stanj značilno neko ravnovesno razmerje med »polmerom molekule« in temperaturo, ki se ob faznem prehodu poruši in po njem zavzame neko drugačno vrednost¹⁰⁴. To razmerje naj bi določalo tudi razteznostni koeficient snovi, ki je največji pri plinih in najmanjši pri trdnih snoveh. Pri faznem prehodu naj bi se zunanji impulz sproti uporabljal za delo pri spreminjanju polmera molekul. Zato se temperatura ne spreminja, dokler se ne vzpostavi novo ravnovesno razmerje med polmerom molekule in temperaturo snovi.

Leta 1872 je Nizozemec Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) pojasnil Andrewsove rezultate s kinetično teorijo molekul. Njegova naslednje leto objavljena disertacija je vsebovala tudi prvo teorijo raziskovanja nizkih temperatur¹⁰⁵. Fazni prehodi so se v naslednjih desetletjih razvili v ključ za razumevanje sestave snovi. Poseben pomen je dobilo stanje snovi med samim prehodom, ki ga ni bilo mogoče zaznati kot posebno enoto na prehodu iz kapljevine v plin, temveč le pri nekaterih prehodih iz trdnine v kapljevino. Teh vmesnih stanj se je poldrugo desetletje po van der Waalsovi disertaciji prijelo ime tekoči kristali.

5 Prvo obdobje raziskovanja tekočih kristalov (do leta 1908)

5.1 Raziskovanje anizotropnih kapljev in

Zgodovino raziskovanja tekočih kristalov bomo razdelili na šest obdobj, ki se končujejo s pomembnimi objavami povzetkov dotedanjih dosežkov¹⁰⁶. Prvo obdobje je prineslo predvsem opise tekočih kristalov. Njihovo odkritje, ki je stoletje pozneje omogočilo sodobno industrijo prikazovalnikov, se je posrečilo biologom. Prva generacija raziskovalcev tekočih kristalov je uporabljala predvsem mikroskope, pozneje pa so prešli k bolj fizikalnim metodam raziskovanja, čeprav je področje ostalo interdisciplinarno.

Spreminjanje barv v organskih raztopinah ni bilo posebno presenetljiv pojav za biologe, potem ko je Nizozemec Anton van Leeuwenhoek (1632-1723) popu-

Leta 1852 je kot profesor kemije na Queen's College v Belfastu izboljšal vakuumske črpalke s kemijsko metodo. Dve leti pred tem je na Dunaju obiskal profesorja kemije na Politehniku in glavnega tajnika Akademije kristalografa Antona Schröterja von Kristellija (1802-1875), pa tudi Postojnsko jamo in idrijski rudnik. V Idriji so tiste čase nakopali večino živega srebra, ki so ga po svetu uporabljali predvsem v barometrih. Tako se je verjetno prav v Idriji Andrews odločil za raziskovanje nizkih tlakov (Andrews, 1889, XXIV, 223-224). Po letu 1861 Andrews ni več raziskoval nizkih temveč visoke tlake, kjer je pionirsko eksperimentalno delo opravil dunajski zdravnik Johann August Natterer (1821-1901) od leta 1844 dalje. Andrews je poskušal utekočiniti pline, ki so dotlej veljali za »permanentne«. S tem je začel dolgoletno tekmo za doseganje absolutne temperaturne ničle. Prvi je spoznal pomen kritične točke ob kritični temperaturi, ki je bila znana že v 18. stoletju. S svojo razlago je vplival na več generacij raziskovalcev. Med Andrewsovimi sodelavci v Belfastu sta bila tudi raziskovalca kvaternionov W. R. Hamilton (1895-1865) in P.G. Tait (1831-1901), vendar je sam Andrews le redko uporabljal infinitezimalni račun, npr. v kemijski razpravi iz leta 1859 (Andrews, 1889, 280).

98 Charles Cagniard de la Tour (1777-1859) je bil uslužbenec notranjega ministrstva v Parizu. Francoz Thilorier je leta 1835 prvi pridobil večje količine tekočega ogljikovega dioksida, ki ga je tudi strdil (Rosenberger, 1890, 460).

99 Andrews, 1889, 296

100 Andrews, 1889, 340; Truesdell, 1980, 349; Rosenberger 1890, 425

101 Andrews, 1889, 314, 316, 333, 342-343

102 Andrews, 1889, 333, 342-343

103 Robida, 1860, 24. Karel Lucas Robida (1804-1877), je bil rojen v Mali vasi pri Ježici, ki je danes del Ljubljane. Med letoma 1830 in 1874 je poučeval fiziko in matematiko na liceju in na gimnaziji v Celovcu, kjer je bil med njegovimi dijaki tudi Jožef Stefan.

104 Šubic, 1862, 21; Pfaundler, 1876, 249; Rosenberger, 1890, 659; Robida, 1860, 24

105 Mendelssohn, 1977, 43

106 Kelker, 1973, 1

lariziral opazovanja z mikroskopi, ki ga je začel Italijan Marcello Malpigi (1628-1694) v petdesetih letih sedemnajstega stoletja. Strukturo krvi in rdeče krvničke je opisal že leta 1658 mladi Nizozemec Jan Swammerdam (1637-1680). Vendar je njegove risbe komaj pol stoletja pozneje objavil rojak Herman Boerhaave (1668-1738), profesor medicine, botanike in kemije v Leydenu leta 1708. Biologi so barvne posebnosti pripisovali življenjskim procesom. Ko pa so pod mikroskopi opazovane nenavadnosti organskih spojin konec 19. stoletja lahko povezali z novo fiziko faznih prehodov, so se za fizika nenavadne izkušnje biologov razvile v teorijo snovi, ki so jih imenovali tekoče kristale.

5.2 Frankenheim v Wrocławu (Breslau) o koheziji v kapljevih in o molekulski teoriji kristalne simetrije

V 18. stoletju je posebno med Nemci prevladoval opis kristalov kot samosvojih organizmov, podobnih živalim ali rastlinam. Veljala je tudi nasprotna zveza v opisu organizmov kot kristalizacijskega procesa. Tako je med letoma 1825 in 1831 tudi Goethe opisal kristalizacijo »Homunkulusa«¹⁰⁷.

Pri Frankenheimu so Haüyjeve ideje padle na posebno plodna tla, saj je nemško sistematičnost združeval s filozofijo narave, utemeljeno na simetriji in harmoniji. Vendar pa so Frankenheim in številni drugi kristalografi ugotavljali, da se večina kristalov v naravi odmika od Haüyjevih temeljnih oblik, ki zato niso uporabne. Nepravilnosti je seveda opazil tudi Haüy, vendar jih je opisal kot zanemarljivo posledico izjemne majhnosti molekul¹⁰⁸.

Frankenheim je leta 1826 razvil Weissov koncept simetrije v teorijo o 32 kristalnih razredih, vendar njegovega dela kristalografiji niso uporabili¹⁰⁹ pred Lehmannom. Frankenheim je pisal tudi o koheziji v kapljevih in o legah molekul v kristalih. Frankenheimove molekule so bile »središča sil, ki se spreminjajo po intenziteti in smeri«. Zato je v kristalografiji vseeno, ali imamo molekule za telesa, saj pri računih tako upoštevamo le njihova težišča¹¹⁰. Takšno stališče je bilo zelo podobno Boškovičevemu.

Med letoma 1836 in 1839 je Frankenheim odkril številne nove modifikacije trdnin in preučeval temperaturno odvisne okoliščine pri njihovih transformacijah. Kohezijo kapljev je opisal s posebno količino »Synaphie«, obratno sorazmerno atomski masi in lom-

nemu indeksu. V trdnih snoveh je opisal kristalizacijsko silo, odvisno od smeri, v tekočinah pa n^{111} , kar je bilo v nasprotju s poznejšim Lehmannovim opisom tekočih kristalov.

Frankenheim je temperaturo faznih prehodov imenoval »mejno temperaturo« in ugotavljal, da so nekateri prehodi obrnljivi, npr. pri solitru. Raziskoval je usmerjanje kristalnih ploskev sljude, ki vplivajo tudi na lego sosednjih kristalov drugih vrst¹¹². V letu svoje smrti je dal objaviti raziskave o nastajanju klic kot začetnem stanju rasti kristalov. Svoj sistem kristalov je razvijal med letoma 1842-1868. Leta 1851 je zapisal »da razlika med trdnimi in tekočimi telesi ni odvisna od oddaljevanja, približevanja ali od molekulske sile na zveznici med delcema, temveč le od upora proti gibanju ali nihanju, pravokotno na to zveznico«¹¹³. Kristal je definiral kot »telo, omejeno z ravninami, ki jih molekulske sile tvorijo na postavljenih ploskvah. Nagib teh ploskev ene proti drugim in njihova relativna velikost je odvisna predvsem od kemijske sestave teles, vendar tudi od okoliščin njihove postavitve in rasti.« Tudi v tekočinah je predpostavil molekulske sile, ki določajo obliko. Vendar te sile nimajo značaja zapolnjevanja prostora kot pri kristalih, temveč tekočine silijo v obliko krogle, ki jo lahko zunanja sila spremeni¹¹⁴.

Frankenheim je že leta 1860 povezoval kristale z živo snovjo, podobno kot pozneje Lehmann, čeprav je bil takšen vitalistični koncept v kemiji že zavržen. V rasti kristalov je videl procese, analogne zacelitvam ran pri živalskih in rastlinskih organizmih. Podobno stališče o kristalih s samodejnim in samostojnim življenjem je objavil tudi Franz Scharf leta 1876. Dunajski akademik von Ebner leta 1887 in drugi so zanje uporabljali naziv biokristali¹¹⁵.

Lehmannove raziskave reverzibilnih in ireverzibilnih faznih prehodov so bile neposredno nadaljevanje Frankenheimovih objav, ki jih je pogosto tudi citiral, kar 84-krat v svoji molekulski fiziki iz let 1888-1889¹¹⁶. Seveda je nekatere Frankenheimove ideje tudi kritiziral¹¹⁷. Lehmann je teorijo prostorske mreže v povezavi z molekulsko sestavo kristalov imenoval Bravais-Frankenheimovo, vendar se naziv ni prijel¹¹⁸.

Med Frankenheimovimi sodelavci v Breslauu je bil tudi kristalograf Ferdinand F. Runge, ki je objavljala dela o »gonilni sili« papirnate podlage pri tvorbi kristalov iz usedlin na papirju. Domneval je, da enaka življenjska sila tvori tudi rastline in živali. Runge je izhajal iz nemške idealistične filozofije in »znanstvenega optimizma« in je

107 Lehmann, 1889b, 528; Lehmann, 1900, 652; Lehmann, 1904a, 7; Goethe, 1996, 83-85

108 Frankenheim, 1856; Lehmann, 1889b, 378; Haüy, 1784, 16

109 Scholz, 1989, 116-118

110 Frankenheim, 1835, 1; Lehmann, 1889b, 378-379

111 Frankenheim, 1835, 62; Lehmann, 1889b, 447

112 Quincke, 1894, 615

113 Lehmann, 1888, 245

114 Frankenheim, 1869, IV, 1-2

115 Lehmann, 1888, 308-309; Lehmann, 1889b, 487; Lehmann, 1904a, 7

116 Moritz Ludwig Frankenheim je bil rojen leta 1801 v Braunschweigu. Leta 1826 je postal privatni docent na univerzi v Berlinu, leta 1832 pa neplačani izredni profesor na univerzi v Breslauu (Wrocław). Po smrti Hegelianca Georga Friedricha Pohla je dobil mesto rednega profesorja fizike v Breslauu, kjer je 4 leta sodeloval tudi z mladim Kirchhoffom. Frankenheim je poučeval v Breslauu do upokojitve leta 1866, ko ga je zamenjal Oscar Emil Meyer. Umril je leta 1869 v Dresdnu (Kelker, 1988, 11-12; Lehmann, 1902a, 920; Lehmann, 1904a, 188; Jungnickel, McCormach, 1986, 1: 18, 229, 233; Burckhardt, 1988, 34; Rosenberger, 1890, 251, 663).

117 Lehmann, 1888, 412

118 Lehmann, 1888, 302

bil skupaj s sodelavcem Frankenheimom zelo blizu vitalistični teoriji, ki je bila sicer že močno odpravljena pri Nemškem fizikalnem društvu. Pol stoletja po Rungeju sta njegovo idejo o »sili oblikovanja« (tekočih) kristalov prevzela Lehmann in Haeckel¹¹⁹, kritiziral pa jo je G. Friedel. Tako je bil Lehmannov opis tekočih kristalov v organskih snoveh deloma ponovni vzpon v prejšnji generaciji ovržene vitalistične teorije, ki se je deloma še ohranjala v manj razvitih znanstvenih okoljih na Slovenskem in Hrvaškem¹²⁰. Lehmann je pozneje združevanje dveh kapelj tekočega kristala opisal podobno kot osemenitev žive snovi. Zamislil si je tudi parnemu stroju podobno napravo, ki bi z uporabo tekočih kristalov namesto premoga omogočila razvoj tedanje tehnike letenja¹²¹.

5.3 Virchow v Berlinu in Brücke na Dunaju: odkritje (liotropnih) tekočih kristalov

Odkritje (liotropnih) tekočih kristalov je bilo tesno povezano z delovanjem Berlinskega fizikalnega društva, ki je bilo že ob ustanovitvi usmerjeno v področje, pozneje imenovano biofizika. Leta 1845 so kemik Heintz, fiziologa Brücke in du Bois-Reymond¹²² ter fiziki Wilhelm Beetz, Gustav Karsten in Karl Hermann Knoblauch po dveh letih sestankov v privatnem laboratoriju Heinricha Gustava Magnusa (1802-1870) ustanovili Berlinsko fizikalno društvo. Jeseni ali pozimi 1845 se jim je pridružil Helmholtz¹²³, leta 1848/49 tudi Virchow, pozneje pa Quincke in tudi Lehmann. Društvo je od vsega začetka izdajalo zelo pomembno revijo *Fortschritte der Physik*. Leta 1899 se je preimenovalo v Nemško fizikalno društvo in je podpiralo tudi zgodnje ideje o tekočih kristalih, o katerih je leta 1900 objavilo Lehmannovo knjigo.

Poznejše odkritje (termotropnih) tekočih kristalov botanika Reinitzerja je razvil mlajši rod utemeljiteljev fizikalne kemije, naslednikov Helmholtzove in Brückove generacije. Reinitzerjevo odkritje (1888) je sledilo le eno leto za Van't Hoffovo teorijo razredčenih raztopin in Arrheniusovo teorijo elektrolitične disociacije, ob katerih so se združila prizadevanja nove generacije fizikalnih kemikov. Fizikalna kemija »ionistov« je bila sprva v senci prevladujoče organske kemije. Skokovito je napredovala leta 1887, ko so za Ostwalda ustanovili prvo katedro fizikalne kemije, Ostwald in Van't Hoff pa sta ustanovila *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, včasih citirano tudi kot *Ostwald Zeitschrift*. Dve leti pozneje so v



Slika 1: Rudolf Ludwig Karl Virchow (1821-1902)

tej reviji ponatisnili tudi prvo razpravo, v kateri je Lehmann uporabil naziv »tekoči kristal«¹²⁴.

Riecke je leta 1899 ustanovil »*Physikalische Zeitschrift*«, aprila 1904 pa je sprejel Boseja za pomočnika urednika. V tej reviji so bile objavljene nekatere najbolj pomembne razprave o tekočih kristalih Boseja, Voigta, Lehmann in drugih. Bose je postal glavni urednik revije leta 1906, ko se je med temami v kazalu prvič pojavilo tudi področje »*fließende Kristalle*«, ki so ga že naslednje leto nadomestili z »*flüssige Kristalle*«. Leta 1894 so pod predsedstvom Van't Hoffa ustanovili Nemško Bunsnovo družbo za uporabno fizikalno kemijo¹²⁵. Tako je k uveljavitvi Reinitzerjevega (1888) odkritja prispeval tudi splošen napredek fizikalne kemije, ki ga še ni bilo ob odkritju (liotropnih) tekočih kristalov v prejšnji generaciji.

Že ob sami zasnovi pojma kristalov z urejeno mrežo so se raziskovalci zavedali izjem, kot so stekla in podobne snovi. Tako je Fuchs že leta 1833 zanje predložil naziv »amorfne«¹²⁶.

119 Kelker, 1986, 240, 242; Jungnickel, McCormmach, 1986, 1: 230; Lehmann, 1906, 724

120 Senčar Čupović, 1981, 69

121 Lehmann, 1906c, 33, 54

122 Emil Heinrich Du Bois-Reymond (1818-1896) je bil rojen v Berlinu v družini potomcev hugenotov. Oče se je priselil iz tedaj pruskega kantona Neuchâtel v današnji Švici. Emilov mlajši brat Paul David Gustav (1831-1889) je bil znan matematik. Emil je študiral v Berlinu pri najpomembnejšem nemškem fiziologu Johannesu Petru Müllerju (1801-1858), sinu čevljarja iz Koblenza, ki je poučeval tudi Helmholtza, Brücko in Virchowa. 10.2.1843 je Emil Du Bois-Reymond v duhu Boškovičeve in Kantove fizike zagovarjal tezo za promocijo, ki jo je spodbijal Brücke. Po Müllerjevi smrti ga je Du Bois-Reymond nasledil kot profesor fiziologije. Raziskoval je predvsem električne pojave v živalih, od leta 1851 tudi v tesnem sodelovanju s Faradayjem (Jost, 1995, 137, 142; Jungnickel, McCormmach, 1986, 1: 110, 157; Schreier, Franke, Fiedler, 1995, F-26, F-57).

123 Jost, 1995, 137.

124 Quincke, 1894, 613; Servos, 1996, 23. Francosko inačico Ostwaldove revije je začel izdajati šele leta 1903 Philippe-Auguste Guye (1862-1922), redni profesor teoretične in tehniške kemije na univerzi v Genèvi. Revijo so tiskali v Genèvi in šele po letu 1922 v Parizu (Günthard, Heilbronner, 1994, 671)

125 *Z.Phys.* 1906. 7: VIII; Kelker, 1988, 29, 31, 35

126 Lehmann, 1904a, 9; Rinne, 1933, 1030. Bavarec Johann Nepomuk Fuchs (1774-1856) je bil rojen v Matternzellu, študiral pa je v Heidelbergu, Berlinu, pri Wernerju v Freiburgu in v Parizu. Postal je konzervator bavarske zbirke in član akademije znanosti v Münchnu, kjer je tudi umrl.

Prvi opis anizotropne kapljevine je objavil ameriški pisatelj Poe (1809-1849), ki je bil ob pisanju grozljivk navdušen tudi nad naravoslovjem in tehniškimi znanostmi. O barvitosti in strukturi tekoče vode beremo v njegovem najdaljšem delu, ki ga je začel pisati leta 1836, objavil pa ga je v New Yorku dve leti pozneje. Zapis je poldrugo desetletje starejši od prvih znanstvenih opisov anizotropnih tekočin v organskih snoveh. Verjetno je pisatelj opisal kri, ki se je v velikih količinah zlivala iz tedanjih londonskih klavnic. Vsekakor pa je z opisom raztopine arabskega gumijevca v vodi prvi opisal (liotropni) tekoči kristal¹²⁷:

»... Zaradi izjemnega okusa vode smo odklonili, da bi jo poskusili, saj smo mislili, da je umazana. Minilo je nekaj časa, preden smo doumeli, da so bili takšni prav vsi potoki. Ne vem, kako naj točno opišem to tekočino. Tega pravzaprav ne morem, ne da bi uporabil veliko besed. Čeprav je hitro tekla po vseh pobočjih, prav tako kot vsaka običajna sladka voda, ni imela nikdar običajnega *bistrega* videza. Vseeno pa je bila dejansko tako popolnoma bistra kot vsaka apnenčasta voda, ki obstaja, saj se je razločevala le po videzu. Na prvi pogled, in še zlasti tam, kjer je bilo malo pobočij, je bila po gostoti podobna mešanici, ki jo dobimo, če vlijemo izcedek arabskega gumijevca v navadno vodo. To pa je bila samo najmanjša posebnost med njenimi običajnimi lastnostmi. Ni bila brezbarvna in tudi nika-kršne običajne barve ni imela. Ko je tekla, so se pojavili pred očmi vsi mogoči odtenki škrlatne barve, kot barvni odtenki na spreminjajoči se svili. Način spreminjanja odtenkov je zbudil v nas prav tako globoko začudenje, kot ga je ogledalo v Towitovem primeru. Zajeli smo polno posodo, in ko se je popolnoma umirila, smo opazili, da je vsa tekočina iz številnih različnih žilic in da ima vsaka poseben odtenek; da se med seboj ne mešajo; in da vlada med posameznimi členi žilic popolna kohezija, medtem ko je med sosednjimi žilicami ni. Z rezilom noža smo potegnili preko njih in voda ga je takoj zalila, tako kot bi ga vsaka druga. Ko smo ga umaknili, so se vsi sledovi, ki jih je naredil nož, takoj zabrisali. Vseeno pa se je takrat, ko smo konico noža porinili točno med dve žilici, pojavila jasna razpoka, ki je sila kohezije ni takoj zapolnila. Fenomen vode je bil prvi jasen člen v nepregledni verigi čudežev. Usojeno mi je bilo, da se bom končno znašel sredi njih.«

Kmalu po Poeju je Škot Forbes opisal »viskoznost kristalov« v podobnem pomenu, kot se je pol stoletja pozneje uveljavil po odkritju tekočih kristalov. V dolgoletni burni polemiki o naravi ledenikov, ki se je nadaljevala celo po njegovi smrti, je opisal »tok« ledenika pod vplivom lastne teže, črtasto strukturo ledenika in »dvojno tališče«, zaradi katerega naj bi kristali ledu postali »mehki« pri $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ledenik, sestavljen iz ledenega zrnja in vode, tem bolj teče, čim bolj v njem prevladuje voda. Zrnja ni imel za kristale, temveč za amorfno maso, nastalo zaradi zgoščevanja snega¹²⁸.

Sredi 19. stoletja so številni raziskovalci pisali o »vmesnih« agregatnih stanjih. Zanimive posebnosti so opazili pri stiku med kapljevini in razžarjenimi kovinami. P. H. Leidenfrost je pokazal, da se hitrost izparevanja manjša s segrevanjem kovine. Nepričakovani rezultat povzroči tanka plast plina z majhno prevodnostjo, ki obkroži kapljico. P. H. Boutigny (1798-1884) je leta 1840 vmesno agregatno stanje imenoval »sphäroidale Zustand«. Leta 1849 je trdil, da molekulo v takšnem stanju omejuje trdna prozorna ovojnica neskončno majhne debeline in velike elastičnosti. Vmesno agregatno stanje so raziskovali tudi Faraday, Poggendorff, Tyndall, F. Redtenbacher, Come in Ligo¹²⁹.

Številna raziskovanja vmesnega agregatnega stanja so objavljali v habsburški monarhiji, kjer so pozneje tudi odkrili tekoče kristale. Šubic je vmesno stanje med tekočimi in trdnimi snovmi imenoval »razširjeno tekoče«¹³⁰. Leta 1876 je Pfauandler¹³¹ raziskoval fosfor, natrij in svinec v »amorfni« stanjih na meji med kapljevino in trdno snovjo, kjer se smer hitrosti in razdalja med molekulami spreminjata od molekule do molekule. Med segrevanjem povprečna hitrost molekul narašča in končno doseže temperaturo tališča¹³². Graetz je opisal »fluidne« molekule, ki lahko sestavljajo tudi trdne kristale. Ni verjel, da struktura molekul vedno vpliva na makroskopsko obliko teles¹³³.

Prve (liotropne) tekoče kristale je konec štiridesetih let devetnajstega stoletja opazil Virchow pri faznih prehodih zaradi sprememb koncentracije vodne raztopine v obolelih delih pljuč, ki so bili morfološko zelo podobni notranjosti živcev. Domneval je, da snov proizvajajo živci v pljučih. Vendar vira ni mogel najti, saj je snov našel tudi v delih organizma, kjer živcev ni bilo.

127 Poe, 1975, 179-180 (18. poglavje); Kelker, 1973, 2-3

128 Forbes, 1851, 172; Forbes, 1859, 145; Quincke, 1908, 615; Lehmann, 1908c, 1099; Sonin, 1988, 111. James David Forbes je bil rojen leta 1809 v Bolingtonu pri Edinburghu. Med popotovanjem po Evropi je od leta 1842 dalje raziskoval ledenike v Alpah po vzgledu sira Humphryja Davyja (1778-1829). Po vrnitvi je postal profesor botanike na kraljevem kolidžu v Londonu in kustos muzeja geološke družbe, katere predsednik je postal leta 1852. Med letoma 1833-1859 je bil profesor fizike na univerzi v Edinburghu, od leta 1854 tudi profesor naravoslovja. Bil je FRS v Edinburghu in Londonu, prejel pa je tudi Rumfordovo medaljo. Umrl je leta 1868 v Cliftonu. Ne gre ga zamenjati z drugim raziskovalcem ledenikov enakega priimka, Edwardom Forbesom (1815-1854) z otoka Man, ki je študiral medicino v Edinburghu, vendar študija ni končal z diplomom. Potoval je po Norveškem in ob Mediteranu, zbiral podatke o rastlinah in živalih ter opazoval ledenike v Alpah.

129 Rosenberger, 1890, 399-402; Tyndall, 1867, 205-215; Šubic, 1874, 578-579; Andrews, 1889, 333. Ferdinand Redtenbacher (1809-1863) je bil rojen v mestu Steyr v Zgornji Avstriji. Med letoma 1830-1834 je bil asistent na Politehniški šoli na Dunaju. Pozneje je poučeval v Zürichu in v Karlsruheju, vendar je ostal zelo vpliven v habsburški monarhiji, kjer je bil njegov bratranec Joseph Redtenbacher (1810-1870), sprva Liebigov učenec in sodelavec v Giessenu (Senčar Čupović, 1981, 74), nato pa univerzitetni profesor in član Dunajske akademije že ob njeni ustanovitvi 14.5.1847

130 Šubic, 1862, 21. Simon Šubic (1830-1903) je bil izredni profesor na univerzi v Gradcu med letoma 1869-1902

131 Leopold von Pfauandler (1839-1920) je bil profesor fizike na univerzi v Innsbrucku, od 2.4.1891 na univerzi v Gradcu (Lehmann, 1889b, 439-440)

132 Rosenberger, 1890, 659

133 Jungnickel, McCormach, 1986, 2: 101. Leo Graetz (1856-1941) je bil rojen v židovski skupnosti v Breslauu. Študiral je teorijsko fiziko v Berlinu pri Helmholtzu in Kirchhoffu in eksperimentalno fiziko pri Kundtu v Strasbourgu. Študij je končal v Breslauu. Do Planckovega odhoda leta 1886 sta bila Graetz in Planck privatna docenta za teorijsko fiziko v Münchnu. Graetz je predaval v Münchnu vse do Hitlerjevega prihoda na oblast in je tako sodeloval tudi z Wilhelmom Konradom Röntgenom (1845-1923), Boltzmannom in Sommerfeldom.



Slika 2: Otto Lehmann (1855-1922)

»To snov v glavnem določa šibak lesk, ki tvori posebne oblike. Včasih sem dolgo opazoval nekatere niti, po debelini in obliki podobne živčnim vlaknom, ki se razprostirajo še daleč za vidnim poljem. Navadno vsebujejo fino svetlo os, podobno pravilnemu valju. Poleg tega imajo široke dvojne ostre obrise, ki so na robovih temnejši kot v notranjosti. Na koncih se širijo v okroglo zaprto mejo ali pa v gosto krogljo, neenakomerno ovito z debelimi črtami. Iz črt tu in tam padajo velike kaplje, ki imajo prav tako dvojne obrise. Na drugih mestih so bila velika okrogla telesa s koncentričnimi črtami, ki so niti na opisan način ovijala okoli sebe¹³⁴.«

Biolog Virchow je pisal o »dvojnih obrisih« in zanje ni uporabil fizikalnega izraza »dvojni lom«. Opisal je tudi značilne niti različnih debelin, po katerih so pozneje poimenovali nematike. Tudi z njimi ovit papir ali plošča je kazala dvojni lom. V snovi je opazil tudi majhne

mehurčke, ki niso kazali dvojnega loma, večinoma pa so jih sestavljali delci krvi. Dvojni lom je opazil tudi v večjih kapljah in v krajših nitih. V vseh snoveh so bile tekoče žile, v katerih so se kopicile niti, podobne živcem. Pol stoletja pozneje je Lehmann videl celo podobnost niti z gibanjem črvov¹³⁵.

V naslednjih letih je Virchow pozabil na ta opazovanja, dokler ga ni nanje v začetku leta 1851 spomnil G. Siegmund s poročilom o opazovanju jajčec telic, ki jih je kuhal v alkoholu in nato pod mikroskopom opazoval v vodni raztopini. Podobne pojave je Virchow opazil kot črnkasta barvna jedra holesterola¹³⁶, ki so jih desetletja pozneje prepoznali kot (termotropne) tekoče kristale. K nadaljevanju raziskovanj je Virchowa spodbudilo H. Mecklovo raziskovanje slanine, ki ga je objavil v svojih arhivih. Henle¹³⁷ je med ostro polemiko proti Virchowu leta 1853 za Mecklovo modifikacijo holesterola predložil naziv »vijolična slanina«, ki se je Virchowu zdel posebno smešen¹³⁸.

Tudi Meckel je poročal o »dvojnih obrisih« valjev, podobnih cevem živcev, kapljicam vode ali kristalom. Zato se je Virchow odločil, da bo morfološko raziskal sestavo teh barvnih jeter. Ugotovil je, da je enaka pri vseh naštetih materialih, barvna jedra pa se v velikih količinah nahajajo tudi v vsaki vranici. V alkoholnem izvlečku iz vranice je nepričakovano našel veliko holesterola. Snov barvnih jeter je izločil iz vranice in štčitnice, jo raztopil v alkoholu in opazoval pod mikroskopom.¹³⁹ Enako snov so ugotovili tudi v krvi in v kristalih živcev, ki jih je pozneje pod mikroskopom opazoval tudi Lehmann¹⁴⁰.



Slika 3: Lehmannova skica mielina

134 Virchow, 1854, 562-563; Petrov, 1999, 2. Rudolf Ludwig Karl Virchow je bil rojen leta 1821 v tedaj nemškem Schivelbeinu na Pomorjanskem, ki je danes poljski Swidwin. Tako kot njegov vrstnik Hermann Helmholtz (1821-1894) je študiral pri fiziologu Müllerju na univerzi v Berlinu, kjer je diplomiral leta 1843. Kot mlad kirurg je leta 1845 prvi opisal levkemijo. Bil je profesor na univerzi v Würzburgu. Podal je končni dokaz za obstoj celice, kot najmanjše enote normalnega življenjskega toka. Müller je bil povsem apolitičen tudi kot rektor Berlinske univerze v revolucionarnem letu 1848, Virchow pa je bil dejaven tudi v politiki. Zaradi kritik pruske vlade je po letu 1848 izgubil službo, pozneje pa je postal profesor patološke anatomije v Berlinu. Leta 1862 je bil izvoljen v pruski parlament, leta 1880 pa v Reichstag združene Nemčije kot nasprotnik kneza Ota Bismarcka von Schönhausna (1815-1898), državnega kanclerja med letoma 1771-1790. Virchow je umrl leta 1902 v Berlinu.

135 Lehmann, 1906, 792; Lehmann, 1907b, 48

136 Virchow je uporabljal naziv »cholesterin« (Virchow, 1854, 564, 570), kjer se je končnica »in« nanašala na domnevno vsebnost dušika. Belo snov, pozneje imenovano holesterol, je odkril francoski kemik Pouléteit de la Salle leta 1769 pri raziskovanju žolčnih kamnov. Naziv holesterin je skoval francoski kemik Michel Eugène Chevreul (1786-1889) v Parizu leta 1815 iz grških *chole* (žolč) in *stereos* (trdo). Berthelot je leta 1859 dokazal, da v spojini ni dušika, temveč gre za alkohol z OH-skupino. Zato so spojino leta 1900 preimenovali v holesterol, vendar se je v rusčini še danes ohranil starejši naziv. Kljub temu je Reinitzer še 8 let pozneje uporabljal zastareli naziv »Cholesterinbenzoat«, vendar skupaj z Lehmannom obenem tudi pravilno ime »Cholesterylbenzoat« (Reinitzer, 1908, 213, 221; Lehmann, 1908c, 1101; Vill, 7)

137 Patolog in anatom Friderich Gustav Jacob Henle (1809-1885) je podobno kot pozneje 12 let mlajši Virchow zašel v težave zaradi liberalnih nazorov in je moral iz Berlina oditi na univerzo v Zürichu. Pozneje je poučeval v Heidelbergu in Göttingenu.

138 Virchow, 1854, 572

139 Virchow, 1854, 564-565

140 Karl Gottheef Lehmann je leta 1853 »opozoril na možnost, da raztopine nastajajo ob koagulaciji z ogljikom v nevtralni alkalijski soli...« (Virchow, 1854, 568). Kristale so raziskovali tudi Franc Xaver, oče Ota Lehmana, in mineralog Johann Gottlieb Lehmann, ki je leta 1750 opisal Aepinusu privlačno in odbojno silo segretega turmalina (Heilbron, 1979, 387; Virchow, 1854, 569; Brücke, 1853, 1070).

Ob koncu razprave je Virchow poskrbel še za imenovanje novo odkrite snovi: »Kot smo omenili na samem začetku, se te snovi kažejo tudi v prosti obliki in je nujno, da jih poimenujemo z eno samo besedo. Zato predlagam, da to snov imenujemo *substanco mozga, mielin*¹⁴¹, da bi se izognili zamenjavi z drugimi že opisanimi, toda še vedno problematičnimi snovmi.« Drugi raziskovalci so predložili naziv »Lecithin«, ki se ni prijel¹⁴².

V naslednji razpravi je Virchow opisal tudi strukturo krvi, podobno kot pisatelj Poe skoraj dve desetletji pred njim: »Koncentrirana raztopina krvi v destilirani vodi je kapljevina, po kateri plavajo lepo vidni oblaki ogljikove soli¹⁴³.«

Virchow leta 1854 ni zapisal vrste mikroskopa, ki ga je uporabljal. Pozneje je objavil skice mielina v tristokratni povečavi. Verjetno je opazoval skozi navaden mikroskop z nepolarizirano svetlobo. Mettenheimer je leta 1857 prvi opazoval dvojni lom v mielinu s polarizacijskim mikroskopom¹⁴⁴.

Leta 1861 je Valentin objavil prvo knjigo o polarizacijski mikroskopiji dvolomnih snovi rastlinskega in živalskega izvora, ki so jih tedaj imenovali »živi kristali«. Med značilnostmi živalskih in rastlinskih teles je naštel tudi anizotropijo¹⁴⁵. V istem času je Quincke v Berlinu

preučeval presojnost tankih plasti na zraku in v vakuumu ter melinske oblike¹⁴⁶.

Pomembne raziskave liotropnih tekočih kristalov s polarizacijskim mikroskopom je prispeval Brücke na Dunaju¹⁴⁷:

»Vmesno snov med tvorbo določenih mielinskih oblik in prosto emulzijo vidimo v stanju, kjer povprečne kapljice v obliki tankih padajočih valjev potujejo kot izstrelki. Končno se ustavijo, ne da bi se oddaljile od osrednjih kapelj ali se razbile na manjše kaplje ... Pri strjenih mielinskih oblikah opazimo ... koncentrično gibanje podolgovatih kristalov proti osi valjev, ki narašča proti središču, tako da je razlika med mejno snovjo in vodo dobro ločljiva na začetku podolgovatega kristala ... Skozi polarizacijski mikroskop razpoznamo krasne slike nastalih pojavov.«

Brücke je citiral opazovanja mielinskih oblik Gada (1878)¹⁴⁸, Quinckea, Virchowa, Beneckea¹⁴⁹ in S. Exnerja. Gad je leta 1878 nadaljeval Virchowe in Beneckove raziskave in opazil, da maščobe v razredčenih kislinah tvorijo emulzije s posebnimi mehanskimi lastnostmi. Quincke je potrdil Gadova opazovanja. S. Exner je raziskoval gibanje nematskih črt v emulzijah v olivnem olju. Ugotovil je, da so številne

141 Virchow, 1854, 571; Petrov, 1999, 2. Starogrški izraz *myelos* pomeni mozeg

142 Virchow, 1862, 220

143 Virchow, 1854, 339

144 Virchow, 1854, 568; Virchow, 1862, 220, 222. Nemški biolog C. Christian Franz Mettenheimer je bil rojen leta 1824 v Frankfurtu na Maini. Študiral je v Göttingenu in Berlinu in se je zaposlil kot očesni zdravnik v Frankfurtu leta 1857. Med drugim je bil tudi osebni zdravnik filozofa Arthurja Schopenhauera (1788-1860). Velikokrat je predaval pred Društvom za mikroskopiranje in pred Naravoslovnim društvom Senckenberg v Frankfurtu. Leta 1861 je bil imenovan za izrednega zdravnika velikega vojvode v Mecklenburg-Schwerinu. Za svoje javno delovanje, številne objave in za raziskovanje v anatomiji, fiziologiji, patologiji in klinični medicini je bil povišan v plemiški stan. Umril je leta 1898 v Schwerinu (Kelker, 1986, 244; Kelker, 1988, 4; Brown, Shaw, 1957, 1143, 1153)

145 Kelker, 1986, 244; Vill, 5. Sin židovskega zlatarja Gabriel Gustav Valentin (1810-1883) se je rodil leta 1810 v Breslauu, kjer je leta 1832 tudi doktoriral pri Čehu Johannu Evangelistu Purkyniju (1787-1869). Najprej je delal kot praktični zdravnik, od leta 1846 do upokojitve leta 1881 pa je bil profesor fiziologije na univerzi v Bernu, kjer je tudi umrl

146 Quincke, 1863, 384. Georg Hermann Quincke (1834-1924) je bil rojen v Frankfurtu na Odri. Leta 1843 se je družina preselila v Berlin, kjer je maturiral leta 1852. Med študijem v Berlinu je leta 1853/54 in 1855 študiral tudi pri Neumannu na univerzi v Kaliningradu (Königsbergu). Leta 1858 je končal študij na univerzi v Berlinu in tam naslednje leto tudi habilitiral. Postal je profesor na Obrtni akademiji, poznejši Tehniški visoki šoli v Charlottenburgu. Leta 1865 je postal izredni profesor na univerzi v Berlinu, kjer je poučeval predvsem teorijsko fiziko. Med letoma 1872-1874 je zamenjal Kundta na univerzi v Würzburgu, kjer je njegov asistent postal Braun. Quincke je bil profesor fizike v Heidelbergu med letoma 1875-1907, potem ko je drugi Neumannov učenec Kirchoff odšel v Berlin. Izredni profesor v Heidelbergu je bil najprej Lenard, nato pa od leta 1900 Voigtov študent Friedrich Pockels, raziskovalec tekočih kristalov, ki je umrl v Heidelbergu leta 1913. Med Quinckevimi učenci v Heidelbergu so bili tudi Lenard ter Američana J. W. Gibbs in Michelson. Quincke je raziskoval sile med molekulami v kapljevinah, optične lastnosti kovin in akustiko. Dvanajst let je bil urednik *Fortschritte der Physik*, leta 1904 pa so ga izbrali za častnega člana Nemškega fizikalnega društva (Braun, 1904, I-III, VII; Jungnickel, McCormach, 1986, 2: 291-293; Schreier, Franke, Fiedler, 1995, F-31). Podobno kot Quincke je milne mehurčke in tanke plasti po 1. svetovni vojni raziskoval tudi James Dewar (1842-1923), potem ko je opustil raziskovanje nizkih temperatur. Zadnjo razpravo o uporabi tankih plasti mila za zaznavanje zvoka je objavil tik pred smrtjo, star nad 80 let (Soulen, 1996, 37)

147 Brücke, 1879, 274. Ernst Wilhelm von Brücke (1819-1892) je bil rojen v Berlinu, kjer je leta 1843 postal privatni docent, od leta 1846 pa je poučeval tudi anatomijo na Akademiji za umetnost. Leta 1848 je postal profesor fiziologije v Königsbergu, kjer je sodeloval s kristalografom F. E. Neumannom in raziskoval predvsem fiziologijo čutil. Od leta 1849 je bil profesor fiziologije in višje anatomije na Dunajski univerzi in član Dunajske akademije, kjer je raziskoval fiziologijo prebave in vztrajno zavračal vitalistične nazore (Borisov, 1980, 553). Leta 1879 je postal član Avstrijske plemiške zbornice ter dvorni in državni svetnik. Brücke je bil poleg Carla Friedricha Wilhelma Ludwiga (1816-1896) dopisnega člana dunajske akademije od leta 1856 in rednega člana od leta 1857, glavni podpornik Jožefa Stefana pri njegovih prvih korakih v znanstveno raziskovanje, izvolitvi za dopisnega člana Dunajske akademije leta 1860, izvolitve za rednega profesorja leta 1863 in za rednega člana Dunajske akademije dve leti pozneje (Šubic, 1902, 65). Brückovo preučevanje mielina je vplivalo tudi na Stefanovo raziskovanje barvnih kolobarjev, dvojnega loma in polarizacije po sipanju na kristalih in sladkornih raztopinah, ki jih je objavil v desetih razpravah med letoma 1864-1866. Brücke je objavil razpravi o Newtonovih barvnih kolobarjih in o sipanju svetlobe na motnih raztopinah v letih 1848 in 1852, ko je bil Stefan še študent. O teoriji mešanja barv je pisal tudi Graillich. Leta 1855 je Stefan v slovenskem jeziku povzel Newtonovo in Brückovo teorijo modrine neba (Brücke, 1852, 533; Lehmann, 1889b, 163), podobne meritve pa je objavil več kot desetletje pozneje leta 1864 in 1865 pod podobnim naslovom kot Brücke leta 1848. Stefan je opazoval barvne Newtonove kolobarje na tankih plasteh sljude in kremenca v sončni in natrijevi svetlobi. Plasti je postavil pod polarizacijski mikroskop ter med prekrizani Nicolovi prizmi (Stefan, 1865, 394, 396; Mach, 1913, 173, 246-247). Tako kot desetletje pred njim Helmholtz (1847) in Baumgartner (1856), se je tudi Brücke leta 1857 ukvarjal z zakonom o ohranitvi energije in pri tem poudarjal, da razmišlja kot fiziolog (Brücke, 1857, 21).

148 Johannes Gad je bil član Berlinskega fizikalnega društva, kjer je leta 1888 objavil raziskovanje svetlikanja maha (Schreier, Franke, Fiedler, 1995, F-57; Lehmann, 1888, 521-522)

149 Klinični patolog Friderich W. Beneke (1824-1882) je med prvimi ugotovil široko razprostranjenost holesterola v živalih in rastlinah

kapljice premajhne in je zato gibanje dolgih črt v njih videti kot paralizirano¹⁵⁰.

Brücke je raziskoval tudi holesterol v trdni in kapljevinski obliki. Pod polarizacijskim mikroskopom je opazil majhne defekte kristalov z razmeroma gladkimi površinami. Holesterol, pomešan z vodo, je prav tako kazal mielinske oblike, posebno če je raztopino pustil stati 24 ur. Brücke je še posebej opozoril na neponovljivost procesa. Po njegovem mnenju je bila ureditev mielinskih oblik odvisna od notranje zgradbe kristala¹⁵¹. S temi raziskavami je Brücke neposredno utemeljil desetletje kasnejše Reinitzerjevo odkritje v sosednji Pragi, ki je bilo objavljeno v istem glasilu Dunajske univerze.

Pozneje so ugotovili, da mielin ni posebna snov, temveč zapletena kombinacija organskih spojin, katerih strukture še danes imenujemo »mielinske oblike«. Lehmann je poznal Gadovo, Quinckejevo in Brückejevo raziskovanje mielina, čeprav Virchowa pri tem ni posebej omenjal¹⁵². Po Reinitzerjevem odkritju termotropnih tekočih kristalov je Lehmannov prijatelj Ambronn¹⁵³ ugotovil njihovo podobnost z liotropnimi mielinami.

5.4 Sklep

Z Reinitzerjevimi pismi Lehmannu je leta 1888 raziskovanje tekočih kristalov prešlo od fiziologov iz kroga Berlinskega fizikalnega društva k fizikalnim kemikom, zbranim okoli leto poprej ustanovljene revije *Zeitschrift für physikalische Chemie*. S tekočimi kristali se je fizikalnim kemikom odprlo še eno med novimi področji raziskovanja, ki so ob uporabah v tehnologiji zgradile sodobno fiziko trdne snovi.

ZAHVALA

Zahvaljujem se Univerzi Saint Louis in Oddelku za zgodovino znanosti Univerze Oklahoma v Nortonu za raziskovalni podpori Andrewa W. Melona, ki sta omogočila to raziskavo. Zahvaljujem se tudi dr. Milanu Ambrožiču, dr. Rudiju Podgorniku in akad. dr. Robertu Blincu za pomoč pri delu.



Slika 4: Georg Hermann Quincke (1834-1924)

150 Brücke, 1879, 267, 271. Dunajski fiziolog Sigmund Exner je bil brat dunajskega profesorja fizike Franza Serafina Exnera (1849-1926), ki je študiral skupaj z Röntgenom pri Kundtu v Zürichu. Njun oče je bil dunajski filozof in reformator šolstva Franz Exner (1802-1853)

151 Brücke, 1879, 274-276

152 Lehmann, 1888, 521-522.

153 Hermann Ambronn je bil rojen leta 1856 v Meiningenu. Med letoma 1877-1880 je študiral v Heidelbergu, na Dunaju in v Berlinu, kjer je doktoriral leta 1880. Med letoma 1882-1889 je poučeval v Berlinu, od leta 1882 kot privatni docent. Med letoma 1889-1899 je bil izredni profesor na univerzi v Leipzigu, nato pa izredni profesor na univerzi v Jeni in znanstveni sodelavec optične tovarne Carla Fredericha Zeissa (1816-1888) (Kelker, 1988, 37), podobno kot Lehmann in Ernst Abbe (1840-1905), Ambronnov starejši sodelavec na univerzi v Jeni, ki je leta 1873 objavil teorijo mikroskopa