ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 61.

1. *Über Strukturverdrehung bei schleimig-flüssigen Kristallen;* von O. Lehmann.

Das Wachsen der Kristalle in polyedrischen oder sonst von der Kugelform stark abweichenden Gestalten, die Abhängigkeit ihrer Elastizität, dielektrischen Polarisierung, elektrischen Leitfähigkeit und anderer Eigenschaften von der Richtung, ganz besonders aber die Abbeugung durchgehender Röntgenstrahlen beweisen, daß die Kristalle aus sehr kleinen Teilchen gesetzmäßig aufgebaut sind, welche nicht nur zentrale Kräfte, ähnlich der Gravitationskraft, sondern, wie aus dem Verhalten flüssiger Kristalle folgt, auch richtende Kräfte (Kräftepaare), ähnlich elektrischen Dipolen oder Magnetnadeln aufeinander ausüben.

Die Übereinstimmung der Umwandlungstemperaturen enantiotroper Modifikationen bei Umwandlung im einen und anderen Sinn¹⁾, die Raumgitterstörung durch mechanische Deformation²⁾ und fremde Beimischungen³⁾, die Existenz flüssiger Kristalle⁴⁾ und das Verhalten amorpher Körper⁵⁾ beweisen ferner, daß die aus alter Zeit stammende *Identitätstheorie der Aggregatzustände* (welche noch immer in Lehrbüchern als Axiom eingeführt wird), gemäß welcher die Kristallteilchen, einfache chemische Moleküle, ebenso wie die Gas-
moleküle (in Fig. 1 schematisch für zwei einwertige Atome dargestellt) sein sollen, unzutreffend ist.

Fig. 1.

Zu gleichem Ergebnis führen die Bragg'schen Untersuchungen über Röntgenstrahleninterferenzen⁶⁾, nach welchen

1) Vgl. O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. Wiesbaden, J. F. Bergmann 1918, S. 261.

2) Derselbe, ebenda, S. 264.

3) Derselbe, ebenda, S. 270.

4) Derselbe, ebenda, S. 273ff.

5) Derselbe, ebenda, S. 263 u. 507.

6) W. H. u. W. L. Bragg, Zeitschr. anorg. Chem. 90. S. 153. 1914.

beispielsweise in Kristallen von Chlornatrium Natrium- und Chloratome regelmäßig miteinander abwechseln, daß also, wenn man sich auf eine Ebene beschränkt, die Struktur eines kleinsten Kristallpartikelchens die in Fig. 2 dargestellte sein müßte, wobei Kreise mit $+$ Zeichen Natrium, solche mit $-$ Zeichen Chloratome vorstellen mögen. Da Natrium und Chlor beide einwertig sind, wäre das Partikelchen nicht ein aus zwei Gasmolekülen (Fig. 1) zusammengesetztes chemisches Molekül im Sinne der gewöhnlichen, die Grundlage der Chemie bildenden Strukturtheorie. Insofern ein Chlornatriumkristall ein regulärer Würfel ist, darf überdies die Betrachtung nicht auf eine Ebene beschränkt bleiben; man müßte vielmehr dem kleinsten Kristallteilchen eine noch kompliziertere Struktur, nämlich die von Fig. 3 zuschreiben und somit beide Atomarten als dreiwertig betrachten, was mit den chemischen Er-

Fig. 2.

Fig. 4.

Fig. 3.

Fig. 5.

fahrungen noch weniger vereinbar ist. Die Vergrößerung des Komplexes durch Hinzufügung weiterer Atome würde sogar Erhöhung der Valenzzahl auf 4 erfordern.

Faßt man die verbundenen Atome als Ionen auf, so würde sowohl das System Fig. 2, wie das System Fig. 3 ein *astatisches elektrisches System* sein, welches keine elektrischen Fernkräfte ausübt und durch solche nicht in bestimmte Richtung gestellt wird, ähnlich wie eine gehärtete Stahlplatte (Fig. 4) oder ein Stahlwürfel (Fig. 5), deren Ecken abwechselnd entgegengesetzte Magnetpole aufweisen, *astatische Magnetsysteme* sind.

Meine eigenen Untersuchungen über die eingangs genannten Erscheinungen¹⁾ hatten auf ganz anderem Wege zu dem Ergebnis geführt, daß die Gasmoleküle sich zu Kom-

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallographie 1. S. 97. 1877; Molekularphysik 1888/89; Zeitschr. phys. Chem. 71. S. 355. 1910.

plexen, den Flüssigkeitsmolekülen und diese zu noch größeren Komplexen (andere Modifikationen) vereinigen können, obwohl die Wertigkeiten der chemischen Strukturtheorie dies nicht als möglich erscheinen lassen. Doppelsalze und kristallwasserhaltige Salze waren ein anderer Fall lockerer chemischer Verbindungen, für welche die gewöhnlichen Valenzen nicht maßgebend waren, die man deshalb, im Gegensatz zu den atomistischen, als „Molekularverbindungen“¹⁾ bezeichnete. Aus diesem Grunde betrachtete ich auch die sogenannten „drei Aggregatzustände und Modifikationen eines Körpers“ als „molekular-isomere“ (physikalisch-isomere) chemische Verbindungen, da sie im Gegensatz zu den atomistisch-isomeren sehr leicht (z. B. schon durch Temperatur- und Druckänderungen) ineinander umgewandelt werden können und in manchen Fällen sich mischen (z. B. Gas- und Flüssigkeitsmoleküle bei der kritischen Temperatur) in einem stark von Temperatur und Druck abhängigen Mengenverhältnis (chemisches Gleichgewicht).

Vom Standpunkt der elektromagnetischen Theorie der Materie und auf Grund des Verhaltens der flüssigen Kristalle ergaben sich für die Konstitution der Moleküle der letzteren wieder auf ganz anderem Wege dieselben Strukturbilder.²⁾ Speziell wurden hier Magnetfelder erzeugt durch kreisende Elektronen als Ursache der abwechselnd entgegengesetzten Polarität der Würfebenen angenommen.³⁾

Die Erscheinungen der Radioaktivität, der gesetzmäßigen Anordnung der Linien in Licht- u. Röntgenspektren, die Quantentheorie usw. führten in einzelnen Fällen zur Konstruktion von Atom- und Molekularmodellen (für Wasserstoff von Debye, für Sauerstoff von Sommerfeld), welche mit den Eigenschaften der betreffenden Stoffe in guter Übereinstimmung stehen und deren neueste von Born⁴⁾ ersonnene Arten sich

1) Vgl. A. Werner, Neuere Anschauungen a. d. Geb. d. anorgan. Chemie. 3. Aufl. 1913; „Scheinassoziationen“ von van der Waals.

2) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 10. S. 553. 1909; Die neue Welt der flüssigen Kristalle. 1911. S. 344ff.; Prometheus 25. S. 4. Fig. 3. 1913; A. Landé, Ber. d. D. Phys. Ges. 21. S. 2, 644, 653. 1919.

3) Derselbe, Die neue Welt der flüssigen Kristalle. 1911. S. 354—356. Fig. 227 u. 231.

4) M. Born, Ber. d. D. Phys. Ges. 20. S. 210, 230. 1918; vgl. auch A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien 1919 u. K. Fajans, Radioaktivität 1919.

wenig von den genannten unterscheiden, die von mir aus dem Verhalten der flüssigen Kristalle abgeleitet wurden, insofern sie ebenfalls räumlich astatistische Systeme sind. Nahe zusammengebracht müssen astatistische Magnetsysteme, wie Fig. 5, Richtkräfte aufeinander ausüben, durch welche sie, falls sie hinreichend leicht beweglich sind, gezwungen werden, sich zu *Raumgittern* zu ordnen. Könnte man annehmen, es beständen zugleich abstoßende Kräfte zwischen ihnen (etwa infolge geeigneter Verteilung der elektrischen Ladungen), welche die magnetischen Anziehungskräfte bei gewissem Abstand gerade kompensieren¹⁾ und wäre dieser Abstand gleich dem Durchmesser, so würden sich parallel ineinandergestellte Raumgitteranordnungen der verschiedenen Atomarten ergeben, wie sie nach der auf die Braggschen Untersuchungen gegründeten „*Atomgruppierungstheorie*“, welche die Kristalle selbst als große Moleküle betrachtet, tatsächlich vorhanden sein soll.²⁾

Wie aber auf Grund dieser Annahme die Tatsachen erklärt werden sollen, welche zur Aufstellung der „*Theorie der molekularen Isomerie*“ geführt haben, bleibt unklar. Vorausichtlich wird die Anwendung der Röntgenstrahlenmethode auf die genannten Fälle die letztere Theorie bestätigen, nicht aber die Atomgruppierungstheorie. Es wären insbesondere zu untersuchen: die Strukturen der fünf festen Modifikationen des Ammoniumnitrats³⁾, die der Eisensalmiak-Mischkristalle⁴⁾ und die der flüssigen Kristalle des Ammoniumoleats⁵⁾ und anderer Stoffe.

1) Vgl. mein Buch: Die neue Welt der flüssigen Kristalle. 1911. S. 356. Fig. 231. Auch Wärme- u. Strahlungsdruck kommen in Betracht.

2) P. v. Groth, Zeitschr. f. Kristallogr. 54. S. 65. 1914; Die Naturwissenschaften 7. S. 648. 1919; W. L. Bragg, X-rays and crystal structure 1915; F. Rinne, Zeitschr. f. anorg. Chem. 96. S. 317. 1916; Sächs. Akad. d. Wiss. 71. S. 81. 1918; Zentralbl. f. Min. 1919. S. 161.

3) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1. S. 97. 1877; Molekularphysik 1. 1888; Ann. d. Phys. 8. S. 903. 1902; Zeitschr. phys. Chem. 71. S. 355. 1910; Das Kristallisationsmikroskop. S. 20. 1910.

4) Derselbe, Zeitschr. f. Kristallogr. 1. S. 479. 1877; 8. S. 528. 1883; Zeitschr. phys. Chem. 1. S. 15. 1887; Molekularphysik 1. S. 375. 1888; Ann. d. Phys. 8. S. 905. 1902; N. Jahrb. f. Mineral. 2. S. 109. 1915.

5) Derselbe, Zeitschr. f. physik. Chem. 18. S. 91. 1895; Flüssige Kristalle 1904. S. 27; Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. 1912. Nr. 13. S. 14; 1913. Nr. 13. S. 4; Zeitschr. f. Kristallogr. 52. S. 592. 1913; Die Lehre von den flüss. Krist. 1918. S. 281.

Eine sichere Unterscheidung von Strukturen, wie sie die Theorie der molekularen Isomerie verlangt, von denjenigen der Atomgruppierungstheorie wird allerdings durch die Röntgenstrahlenmethode kaum möglich. Beschränkt man sich nämlich, der Einfachheit halber, auf zwei Dimensionen, so würde die Struktur einer größeren Masse nach der letzteren Theorie durch Fig. 6 dargestellt. Würde man nun aus dieser die außerhalb der eingezeichneten Quadrate liegenden Atome wegnehmen, so würde sich dadurch die Röntgenstrahleninterferenzfigur nicht merklich ändern, die Intensität der Lichtflecke würde nur etwas geringer werden. Nun sind aber die von den Quadraten

Fig. 6.

umschlossenen Atomgruppen physikalische (Kristall-) Moleküle im Sinne der Theorie der molekularen Isomerie und die Braggsche Auffassung, die Röntgenstrahlenmethode ergäbe die wahre Kristallstruktur, wäre dahin abzuändern, sie ergebe die Struktur der *Kristallmoleküle*¹⁾ und zwar nach v. Laues Verfahren nur dann, wenn diese sich in geringen Abständen in Raumgitteranordnung befinden, während natürlich bei größeren Abständen oder bei plastisch stark verbogenen oder verdrehten Kristallen eine Superposition der Interferenzflecke der einzelnen

1) Damit stimmen die Ergebnisse bezüglich der sogenannten „künstlichen Zwillingsbildung bei Kalkspat“ (vgl. E. Schiebold, Dissert. Leipzig 1918), welche nach meinen Untersuchungen als polymorphe Umwandlung (Änderung der Moleküle) zu betrachten ist (Ann. d. Phys. 50. S. 562. 1916). Vgl. auch W. Voigt, Ann. d. Phys. 60. S. 638. 1919.

Kristallmoleküle nicht mehr eintreten wird. Hier kann noch die Methode Debye-Scherrer, die auch auf kristallinische Pulver anwendbar ist, Aussagen über die Struktur der einzelnen Moleküle ermöglichen, natürlich aber nicht über deren Anordnung.

Zum Studium der Anordnung ist nach wie vor die Bestimmung der Auslöschungs- bzw. Verdunklungsrichtungen zwischen gekreuzten Nicols die geeignetste Methode und gerade die *Strukturverdrehungen durch mechanische oder chemische Mittel* dürften am ehesten über die wahre Struktur der Kristalle Aufschluß geben.¹⁾

Kristalle, bei welchen, wie in Fig. 6 angenommen, die Abstände zwischen den einzelnen Molekülen nur sehr klein sind, dürften hohe Elastizitätsgrenze, also geringe Plastizität zeigen; für homogene schleimig-flüssige Kristalle mit Raumgitterstruktur (oder mindestens parallel gestellten Molekülen), wie sie sich durch Begrenzung mit festen kristallinen Wänden erzwingen läßt, dürften die Abstände der Moleküle dagegen relativ groß anzunehmen sein, wie auch daraus folgt, daß Lauediagramme bisher nicht erhalten wurden.

Am einfachsten entstehen solche „*erzwungen homogene*“ Schichten schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten, wenn man diese durch Erhitzen der zwischen Objektträger und Deckglas kristallinisch erstarrten Schmelze durch Erwärmen über die Umwandlungstemperatur sich bilden läßt, wozu sich besonders Vorländers Paraazoxybenzoesäureäthylester eignet.²⁾

Bei solcher enantiotroper Umwandlung entstehen die flüssig-kristallinen Moleküle, wie sie kurz genannt werden mögen, in regelmäßiger Orientierung gegen die festen, aus welchen sie sich bilden und werden da, wo sie an das Glas angrenzen, durch dessen Adsorptionskraft in dieser Stellung festgehalten. Nach diesen so auf der Glasoberfläche gebildeten anisotropen Häutchen von molekularer Dicke und zäher Konsistenz richten sich die übrigen flüssig-kristallinen Moleküle, so daß Pseudomorphosen der flüssig-kristallinen Substanz nach der zuvor vorhandenen fest-kristallinen ent-

1) Ferner die Analyse durch magnetische (oder elektrische) Kräfte, vgl. O. Lehmann, Phys. Zeitschr. **18**, S. 556. 1912.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **12**, S. 325. 1903; Flüssige Kristalle 1904. S. 51; Die Lehre von den flüssigen Kristallen. 1911. S. 317.

stehen und zwischen gekreuzten Nicols dieselbe Felderteilung beobachtet wird, wie sie vor der Umwandlung vorhanden war (Fig. 7), wenn auch die Lage der Auslöschungsrichtungen im allgemeinen eine andere ist (Fig. 8) und an den Grenzen Zwischenstellungen der Moleküle auftreten können. Infolge des Dichroismus kann man bei Beleuchtung mit blauem Himmelslicht oder bei künstlichem bläulichen Licht die Grenzen der Felder auch schon bei Benutzung eines einzigen Nicols erkennen. Fig. 9 zeigt schematisch ein solches Präparat im polarisierten Licht vor, Fig. 10 nach der Umwandlung in die

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

schleimig-kristallinische Modifikation, wobei mehr oder weniger intensive gelbe Farbe durch mehr oder weniger dichte Punktierung angedeutet ist.

Zwischen gekreuzten Nicols beobachtet man immer einzelne Felder, welche nicht wie die übrigen bei einer ganzen Drehung des Präparats viermal hell und dunkel werden, sondern gleichmäßig dunkel bleiben wie einachsige zur optischen Achse senkrechte feste Kristallplatten. Hieraus folgt mit Sicherheit, da die Moleküle zweifellos parallel gerichtet sind, daß die schleimig-flüssigen Kristalle der benutzten Substanz optisch einachsig sind. Ob sie dem tetragonalen oder hexagonalen System zugehören, würde sich nur entscheiden lassen, wenn es (wie bei dem schleimig-flüssig-kristallinen Ammonium-

oleate) gelänge, wenigstens sehr kleine freischwebende Kriställchen von polyedrischer Form zu bekommen, an welchen sich das Vorhandensein von zwei oder drei Nebenachsen feststellen ließe.

Bei erzwungen-homogenen tropfbarflüssigen Kristallen kann man durch gegenseitige Verdrehung der begrenzenden Glasplatten gegeneinander *Schraubenstruktur* hervorbringen, welche sich durch Auftreten von elliptisch- oder zirkular-polarisiertem Licht, sowie durch Drehung der Polarisationssebene äußert.¹⁾ Die Struktur und das Verhalten solcher verdrehter Schichten kann man sich leicht vorstellen, wenn man die übereinander befindlichen Molekülschichten durch Glasplatten mit Magnetnadeln, welche die Stelle der Moleküle vertreten, ersetzt denkt. Die in Fig. 11 vertikalen Magnetnadeln mögen auf die obere Glasplatte *abcd* aufgeklebt sein, die horizontalen auf die untere Platte *c f g h*. Zwischen beiden Glasplatten mögen sich drei andere mit beweglichen Magnetnadeln befinden. Die letzteren werden dann Zwischenstellungen einnehmen wie die Figur andeutet, vorausgesetzt, daß sie hinreichend weit voneinander entfernt sind, um nicht durch die daneben befindlichen erheblich beeinflußt zu werden. An Stelle der Magnetnadeln würde man besser, um die störende Wirkung des Erdmagnetismus auszuschalten, astatische Systeme, wie Fig. 4 oder 5 benutzen.

Wie bemerkt, erschien nun von Interesse zu prüfen, ob gleiches auch bei den erzwungen homogenen schleimig-flüssig-kristallinen Schichten möglich ist. Ich bediente mich dazu einer Vorrichtung ähnlich der früher benutzten²⁾, bei welcher das kleine quadratische Deckelglas *D* (Fig. 12) von etwa 4 mm Seitenlänge zwischen zwei steifen Drähten *a, b*, (gehalten durch den auf dem drehbaren Objektisch *B* befestigten Klotz *c*) eingeklemmt war, somit stehen blieb, wenn das Drehtischchen *A*, auf welchem der Objektträger *C* (aus Tempaxglas) mit vier Schrauben unter Luftzwischenraum befestigt war, gedreht wurde. Während nun bei den tropfbar-flüssig-kristallinen Schichten die Homogenität durch solche Verdrehung nicht gestört wurde, sondern nur elliptische oder zirkulare Polarisierung auftrat, zeigte sich hier zwischen gekreuzten Nicols eine Mannig-

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. 1918. S. 359, 364; Ann. d. Phys. 51. S. 353. 1916; 58. S. 631. 1918.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. 51. S. 364. Fig. 14. 1916.

anderen, wie ich daraus schließe, daß die Richtung der Verschiebung nicht gleichgültig war. Während bei Zerrung etwa nach Fig. 14 zahlreiche, eine starke Trübung bedingende konische Störungen¹⁾ auftraten, blieben solche bei der entgegengesetzten Zerrung Fig. 15 aus oder verschwanden, falls sie infolge einer Verschiebung erster Art bereits vorhanden waren.

Zum Teil mögen die beobachteten Erscheinungen auch auf Anschmiegung der Moleküle an das Glas beruhen, namentlich bei stärkerem Anpressen des Deckglases gegen den Objektträger, wobei die Orientierung der Moleküle der „Häutchen“ nicht bestehen bleibt, sondern diese sich ebenso wie die übrigen sich so einstellen, daß die optische Achse senkrecht zum Glase wird, wie wenn sie Blättchen senkrecht zur optischen Achse wären, die sich mit ihrer Fläche dem Glase anschmiegen.²⁾ Auch hierdurch muß sich die Ordnung der Polarisationsfarbe erniedrigen, wenn die Anschmiegung der einen Glasfläche eintritt. Erfolgt sie an beiden, so verschwinden die Farben natürlich ganz.

Von besonderem Interesse ist der *Einfluß der Deformation auf die konischen Störungen*. Um ihn zu beobachten, stellt man sich konische Störungen mit horizontaler Achse her, wie sie sich ganz von selbst ergeben, wenn die aus reiner isotroper Schmelze gebildeten langen zylindrisch-stäbchenförmigen halb-isotropen³⁾ flüssigen Kristalle zusammenfließen. Treffen sie unter rechtem Winkel zusammen, wie Fig. 16a andeutet, in welcher die Richtung der Molekularachsen (optischen Achsen) durch Strichelchen gekennzeichnet ist, so wird (weil die Moleküle ihre Lage tunlichst beizubehalten suchen), ihre Stellung eine vermittelnde wie bei Fig. 16b; es bildet sich eine *einfache konische Störung*. Stellt man sich die Moleküle als Blättchen senkrecht zur Richtung der optischen Achsen vor, was mit den Erscheinungen beim Zusammenfließen und bei der Anschmiegung der Kristalle, insofern diese durch Hin- und Herschieben des Deckglases befördert wird, am besten vereinbar ist, so wäre deren Orientierung durch die Figg. 17a und 17b darzustellen. Allerdings ist nur in der gezeichneten Durchschnittebene die Lage der Blättchen im Gebiete der

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. 1918. S. 304ff.

2) Derselbe, ebenda, S. 299ff.; Ann.d.Phys. 55. S. 94. Fig. 64. 1918.

3) Derselbe, ebenda, S. 283, § 7.

konischen Störung eine vermittelnde, in der dazu senkrechten Durchschnittsebene wäre sie geradezu gekreuzt. Hieran würde sich auch nichts ändern, wenn man sich die Moleküle als Stäbchen entsprechend den Strichelchen von Fig. 16a und 16b vorstellt, wie ich es früher getan hatte.¹⁾ Aus diesem Grunde wohl setzt sich die konische Störung über die Grenzfläche hinaus fort und wird zu einer *doppelt konischen Störung*, wodurch allenthalben der Übergang aus einer Orientierung der Moleküle in die andere ein stetiger wird.²⁾ Die Entstehung doppeltkonischer Störungen beim Zusammentreffen der abgerundeten Enden von Stäbchen erklärt sich vielleicht einfacher als ich früher (a. a. O. S. 305) angenommen hatte, nämlich dadurch, daß vom Treffpunkt aus beim Zusammenfließen die Masse radial nach dem Umfang strömt. Jedenfalls ist eine so durch Abkühlung stark erhitzter Schmelze zwischen Objektträger und Deckglas entstandene flüssig-kristallinische Schicht

Fig. 16.

Fig. 17.

nicht wie die eingangs betrachtete aus erzwungen homogenen Feldern (Figg. 7—10) zusammengesetzt, sondern eine einheitliche Masse, deren Struktur aber infolge der Anwesenheit zahlreicher doppeltkonischer Störungen (deren Achse häufig gekrümmt ist) nicht als homogen bezeichnet werden kann. Achsen und Basislinien der doppeltkonischen Störungen sind Unstetigkeitslinien der Struktur, die an Stelle der Unstetigkeitsflächen bei den erstgenannten oder bei festen kristallinen Stoffen treten. Da die zusammenfließenden Stäbchen naturgemäß der Glasfläche parallel, d. h. horizontal liegen, gilt dies auch von den Achsen der doppeltkonischen Störungen, sowie von den Molekülreihen einer durch Zusammenfließen von Stäbchen gebildeten Schicht. Zur Erkennung ihres Verlaufs eignen sich besonders zwischen gekreuzten Nicols bei

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. 1918. S. 287.

2) Derselbe, ebenda, S. 331. Figg. 134—137 u. 332.

verschiedenen Orientierungen des Präparats aufgenommene Photographien¹⁾, aus welchen man erkennt, daß die Molekülreihen, welche zugleich den Verlauf der optischen Achsen angeben, überall geradlinig sind. Im natürlichen Licht erscheinen die doppeltkonischen Störungen dem unbewaffneten Auge als Trübung, unter dem Mikroskop als blaßgraue Rhomben mit schwarzen Diagonalen, von welchen die längere die Achse der konischen Störungen ist, die kürzere deren Basis (als Projektion in Form einer geraden Linie gesehen). Im polarisierten Licht erscheinen je nach dem Azimut der Polarisationssebene die Rhomben sehr dunkel, umfaßt von hellen Linien oder gar nicht. Zur Beobachtung des Verhaltens einer solchen Schicht bei Verdrehung mittels des Apparates Fig. 3 eignen sich besonders Stellen letzterer Art, an welchen im polarisierten Licht nur die beiden Diagonalen erscheinen. Findet die Verschiebung der beiden Glasplatten in der Richtung der längeren Diagonale statt, so muß sich naturgemäß der Doppelkegel aufrichten,

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

wie die Figg. 18a, 19a, 20a von oben gesehen (im Grundriß) und Fig. 18b, 19b und 20b im Aufriß darstellen. Man kann dies mit Leichtigkeit verfolgen, sowie auch die Senkung in die frühere Lage bei entgegengesetzter Verschiebungsrichtung und die Aufrichtung des anderen Endes bei Fortsetzung der letzteren.

Über die Stellung Fig. 20 läßt sich die Achse nicht aufrichten. Bei fortgesetzter Verschiebung spalten sich ihre Enden (Fig. 21) und schließlich setzt sich die Spaltung der ganzen Länge nach fort; auch die Ellipse zerteilt sich und die beiden so entstandenen Bogen vereinigen sich mit den Spaltungsstücken der Achse zu zwei geschlossenen Halbringen (Fig. 22), zwischen welchen dann neue kleine konische Störungen auf-

1) O. Lehmann, *Flüssige Kristalle*. 1904. Taf. 5. Fig. 3: Die Lehre von den flüssigen Kristallen. S. 311. Fig. 65.

treten (Fig. 23). Öfter sieht man gleichzeitig zu beiden Seiten senkrecht zur Richtung der Kegelachse kleinere parallele doppeltkonische Störungen aus der großen gewissermaßen herauspringen (Fig. 24), auch können ganze Serien solcher in Bogenform aus der ursprünglichen Kegelbasis nach beiden Seiten sich ablösen, während sich die Kegelachse spaltet (Fig. 25); zuweilen gehen in dieser Art ganze Schwärme von Ketten kleiner konischer Störungen von der großen aus. Die Lichtbrechung spielt bei diesen Vorgängen eine große Rolle und täuscht Erscheinungen vor, die in Wirklichkeit ganz anders verlaufen, als man sie zu sehen glaubt. Es ist deshalb nicht leicht zu sagen, welches hierbei die wirklichen Strukturänderungen sind.

Steht die doppeltkonische Störung vor oder nach der Teilung symmetrisch zu den Diagonalen des Nicols, welcher unten (als Polarisator) eingeschaltet sein möge, so sieht man innerhalb der beiden Ellipsenbögen blaßgelbe blaßgrau umrandete rundliche Flecke (Fig. 26a). Dreht man das Präparat um 45° nach der einen oder anderen Seite, so tritt nur ein intensiv gelber Fleck mit schwarzer Umrandung im einen (Fig. 26b) bzw. anderen Ellipsenbogen (Fig. 26c) auf. Verwendet man aber das Nicolsche Prisma oben als Analysator, so erscheinen bei der symmetrischen Stellung Fig. 26a beide Flecke intensiv gelb mit dunkler Umrandung oder sie fehlen ganz, das Feld ist weiß (nach Drehung um 90°). In den 45° -Stellungen sind die Flecke dagegen nur schwach zu sehen, ähnlich wie zuvor bei Fig. 26a. Demnach ist somit hier nicht gleichgültig, ob das Nicolsche Prisma unten oder oben eingeschaltet wird, die doppeltkonische Störung verhält sich in der verdrehten Lage so, wie wenn sie Schraubenstruktur hätte.

Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 24.

Fig. 25.

a

b

c

Fig. 26.

Ob solche tatsächlich durch mechanische Verdrehung hervorgerufen wurde oder ob es sich um eine Wirkung der natürlichen Struktur der doppeltkonischen Störung handelt, ließe sich durch Beobachtung *schräger doppeltkonischer Störungen* in nicht deformierten Schichten feststellen. Im Prinzip ist dies möglich, da die Achse der konischen Störungen immer der optischen Achse der flüssigen Kristalle oder flüssig-kristallinen Schichten, in welchen sie entstehen, parallel ist.

Beispielsweise bilden sich in einer halbisotropen auf gesättigter Lösung schwimmenden, an die Grenze gegen Luft (wohl infolge der Wirkung der „Richtkraft-Oberflächenspannung“¹⁾) angeschmiegtten Schicht nahe gleichgroße konische Störungen aus, deren Achse ebenso wie die optische Achse senkrecht zur Oberfläche ist.²⁾ Ursache ihrer Bildung dürften die infolge Verminderung der gewöhnlichen Oberflächenspannung durch die Erwärmung hervorgerufenen Kontaktbewegungen (Wirbel infolge kapillarer Ausbreitung) sein, durch welche von ungefähr gleichweit voneinander abstehenden Punkten aus radiale Strömungen in der Flüssigkeit entstehen, die ganz wie die oben erwähnten beim Zusammenfließen der stäbchenförmigen Kristalle sich bildenden radialen Strömungen die konische Anordnung der Molekülachsen zur Folge haben.

Anschmiegung läßt sich selbst noch an der Grenze flüssiger Kristalle gegen eine andere Flüssigkeit (statt gegen Luft) beobachten³⁾, dagegen nicht an der Grenze gegen die isotrope Schmelze oder gegen die eigene Lösung, da hier offenbar die Zentralkraft-Oberflächenspannung zu schwach ist und nur die Bildung ellipsoidischer (oder stäbchenförmiger) Gestalt der flüssigen Kristalle hervorzubringen vermag oder umgekehrt, falls Tröpfchen der isotropen Flüssigkeit in den Kristall eingeschlossen sind, ellipsoidische Form der letzteren, derart, daß die Längsachse des Ellipsoids der optischen Achse des Kristalls parallel geht. In letzterem Fall sieht man häufig in dieser Richtung an den stark gewölbten Stellen der ellipsoidischen Tröpfchen konische Störungen auftreten, deren Achse eben-

1) O. Lehmann, Verh. d. Deutschen phys. Ges. 16, S. 443. 1914.

2) Derselbe, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. 1918. S. 212. Fig. 68 u. 69.

3) Derselbe, ebenda. S. 302. Fig. 47.

falls dieselbe Richtung hat.¹⁾ Ursache ist wohl wieder eine dort eintretende radiale Strömung. Ferner bilden sich annähernd gleichgroße konische Störungen mit vertikaler, der optischen Achse parallelen Achse in halbisotropen an Glas angeschmiegtten Schichten, falls bis zur Bildung isotroper Schmelze an der Unterseite, also bis zur Loslösung der flüssig-kristallinen Schicht vom Glase erhitzt wird.²⁾ Kontaktbewegungen scheinen auch hier die Ursache zu sein in Verbindung mit dem Umstand, daß sich infolge der Loslösung vom Glase die Richtkraft-oberflächenspannung frei betätigen kann. Die Bildung gleichgroßer „Perlen“ (d. h. konischer Störungen) am freien Rande angeschmiegtter Schichten³⁾ steht augenscheinlich damit im Zusammenhang.

Erzeugt man in gleicher Weise in erzwungen homogenen Schichten durch Erwärmung konische Störungen, so steht deren Achse natürlich nicht senkrecht zum Glase, sondern parallel zur Kristallachse, also in jedem Feld anders.⁴⁾ Statt kreisförmig erscheint dementsprechend im allgemeinen die Kegelbasis elliptisch oder parabolisch, nur in denjenigen Feldern, die beim Drehen des Präparates immer dunkel bleiben, bei denen also die Achse senkrecht zum Glase ist, ist sie ein Kreis wie bei angeschmiegtten Schichten.

Ich habe nun, um die oben aufgeworfene Frage zu entscheiden, das Verhalten solcher Störungen mit elliptischer Basis im polarisierten Licht untersucht, konnte aber nur einfache (nicht doppelt-)konische Störungen erhalten, welche immer das Aussehen von Fig. 27a und b hatten, gleichgültig, ob das Nicolsche Prisma unter oder über dem Präparat eingeschaltet wurde. Gründe dafür, daß bei Hinzufügung des zweiten Teils einer doppeltkonischen Störung eine Änderung eintreten müßte, lassen sich nicht erkennen, so daß wohl zu schließen ist, daß die tatsächlich im fraglichen Fall beobachtete *Schraubenstruktur* eine Folge der *Deformation* ist.

Fig. 27.

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. S. 344. Fig. 164 u. 165.

2) Derselbe, ebenda, S. 312. Fig. 70 u. 71.

3) Derselbe, ebenda, S. 322 ff.

4) Derselbe, ebenda, S. 318. Fig. 83.

Da bei tropfbar-flüssigen Kristallen ganz ähnliche Verdrehungen, wie sie auf mechanischem Wege zu erhalten sind, auch durch fremde Beimischungen erhalten werden können¹⁾, versuchte ich, ob nicht durch Mischung zweier verschiedenartiger schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten Schraubenstrukturen zu erhalten wären. Bei Mischungen der schleimig-flüssig-kristallinischen Hydrate von Ammoniumoleat, Dimethylaminoleat, Trimethylaminoleat, Kaliumoleat und Lezithin, die sich anscheinend in allen Verhältnissen mischen, konnte ich keine Drehung der Polarisationssebene oder Zirkularpolarisation (wie sie bei Verdrehung doppeltbrechender Lamellen übereinander eintreten müßte, beobachten. Dies ist auch natürlich, da sich die genannten Stoffe so verhalten, wie wenn sie aus blättchenförmigen einachsigen Molekülen beständen, deren optische Achse senkrecht zur Fläche sind und deren Orientierung in ihrer Ebene sich beständig ändert (halbisotrope Struktur).²⁾

Einen weiteren Versuch machte ich mit Paraazoxybenzoesäureäthylester, welcher sich in allen Verhältnissen mit Anisalaminosäureäthylester mischt, obschon im festen Zustand keine Isomorphie vorhanden ist, wie man leicht daran erkennen kann, daß beim Erstarren der in Berührung gebrachten flüssig-kristallinischen Schichten die sich bildenden festen Kristalle des ersteren Esters starke Krümmungen und schließlich sphärolithische Verzweigungen erleiden, sobald sie in die Mischzone beider Ester hineinwachsen. Die flüssigen Mischkristalle sind von den Kristallen der reinen Substanzen nach Form, mechanischen und optischen Eigenschaften kaum zu unterscheiden und da diese einachsig sind, war auch hier Strukturverdrehung nicht zu beobachten. Gleiches gilt für die schleimig-flüssig-kristallinischen Mischungen von Paraazoxybenzoesäureäthylester und Paraazoxyzimsäureäthylester.

Da, wie oben bemerkt (S. 507), anzunehmen ist, daß die flüssig-kristallinische Modifikation des Paraazoxybenzoesäureesters (d. h. das Kristallmolekül derselben) einem einachsigen System angehört und gleiches schon mit Rücksicht auf die chemische Verwandtschaft auch für die beiden anderen Stoffe anzunehmen sein wird (bei welchen direkte Prüfung wegen der Unmöglichkeit erzwungen homogene Schichten herzustellen,

1) O. Lehmann, *Ann. d. Phys.* **58**, S. 631. 1919.

2) Derselbe, *Die Lehre von den flüssigen Kristallen*. 1918. S. 238.

nicht ausführbar ist), da man also annehmen muß, daß die Moleküle der gemischten Stoffe sämtlich zur optischen Achse senkrechte Blättchen sind, so ließe sich in der Tat auch hier nicht einsehen, weshalb Drehung der Polarisationssebene auftreten sollte, selbst wenn die Blättchen gegeneinander gedreht würden, denn bei den Glimmerkombinationen von Reusch, durch welche solche Drehung hervorgerufen wird, sind nicht einachsig sich verhaltende, sondern doppelbrechende Blättchen schraubenförmig übereinandergeschichtet.

Besserer Erfolg war deshalb zu erwarten bei *Cholesterylverbindungen*, deren Schillerfarben schon früher zur Annahme von Schraubenstrukturen, hervorgebracht durch Mischung zweier flüssig-kristallinen Modifikationen geführt hatten¹⁾, wodurch die Zweiachsigkeit oder mindestens doppelbrechende Natur der Molekülblättchen nach obigen Überlegungen außer Zweifel wäre. Da von manchen die Richtigkeit der von mir gegebenen Erklärung der Schillerfarben (durch Mischung zweier Modifikationen) bestritten wird²⁾, wäre also zu prüfen, ob durch Mischung von zwei *verschiedenartigen* Cholesterylverbindungen Schraubenstruktur erhalten werden kann. Dies trifft in der Tat zu und zwar erklären sich dadurch die bisher rätselhaften von mir früher als „Schwebungen der Homöotropie“ bezeichneten eigentümlichen optischen Erscheinungen bei Mischungen von Cholesterylchlorid und Cholesteryleinnamylat³⁾, die ich damals durch beschränkte Mischbarkeit (Heterotropie) erklären zu können glaubte. An Stelle des Cholesteryleinnamylats verwendet man besser Cholesterylpropionat oder Cholesterylcaprinat.⁴⁾ Man bringt kleine Mengen der beiden Stoffe nebeneinander auf einen Objektträger, bedeckt mit einem etwa 25 qmm großen Deckglas, schmilzt, bewirkt durch Hin- und Herschieben des Deckglases gute Mischung der beiden Stoffe und läßt dann bis zum Entstehen der flüssig-kristallinen Modifikationen abkühlen, wobei man durch wiederholtes An-

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüss. Kristallen. 1918. S. 350.

2) W. Voigt, Physik. Zeitschr. 17. S. 159. 1916.

3) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 7. S. 578. 1906; 2. S. 583. 1910; Zeitschr. phys. Chem. 73. S. 598. 1910; Die neue Welt der flüssigen Kristalle. 1911. S. 235; Die Lehre von den flüss. Kristallen. 1918. S. 349.

4) Der früher empfohlene Metatolyleholesterylester ist dagegen nicht geeignet.

drücken und Verschieben des Deckglases mit der Präpariernadel die Anschmiegung der Schichten an das Glas begünstigt.

Fig. 28 stellt schematisch ein solches Präparat dar, bei welchem links Cholesterylchlorid, rechts Cholesterylpropionat (oder -caprinat) vorhanden ist. In den Feldern *ghik* und *nopq* (infolge von Anschmiegung schwarz) befinden sich die in höherer Temperatur stabilen Modifikationen I, in den Feldern *abef* und *lmcd* die bei niedriger Temperatur stabilen Modifikationen II. In den Mischgebieten der beiden Modifikationen zeigen sich die Schillerfarbenspektren und zwar beginnend mit Violett bei *gh* bzw. *no* und endigend mit Rot bei *ef*

Fig. 28.

bzw. *lm*. Alle diese Felder sind von feinen „öiligen Streifen“ durchzogen, welche gegen *ab* bzw. *cd* hin besonders dick und einfach werden. Sie setzen sich wohl auch als graue kammartige Vorragungen über *ab* bzw. *dc* hinaus in das Mischgebiet der II. Modifikationen beider Stoffe *abcd* hinein fort, welches, da sich die Mischung besonders leicht anschmieg, in der Regel gleichmäßig schwarz (ohne ölige Streifen) erscheint, aber beim Andrücken des Deckglases mittels einer Präpariernadel plötzlich aufblitzt, indem sich dann die Molekülachsen vorübergehend schief stellen. Die angrenzenden Felder *efab* und *lmcd* sind indes nicht nur wegen des feinen Gewirrs von öiligen Streifen nicht völlig dunkel, sondern auch deshalb, weil in der Nähe der Grenzen *ab* bzw. *cd* etwas von der anderen Substanz als Verunreinigung beigemischt ist, wodurch Drehung der Polarisationssebene hervorgerufen wird. Fig. 29 deutet die Zunahme der Helligkeit gegen das schwarze

Mischgebiet an unter der Annahme, daß es sich um eine Kombination von Cholesterylchlorid- und -cinnamylat handle. Ganz ebenso hat man sich bei Fig. 28 die Helligkeitsverteilung vorzustellen. Von *ef* gegen *ab* bzw. von *lm* gegen *cd* hin nimmt die infolge der Anschmiegung vorhandene Dunkelheit der Felder beständig ab und die an *ab* bzw. *cd* angrenzenden Zonen erscheinen geradezu weiß oder hellgelb. Durch Drehen des Präparates ändert sich die Helligkeit nicht, es handelt sich also um *Drehung der Polarisationssebene*, die um so größer wird, je mehr der einen Substanz von der anderen beigemischt ist, also um *Schraubenstruktur*, herbeigeführt durch fremde Beimischung, nach welcher eben gesucht wurde.

Um Dunkelheit (dunkelblau oder dunkelbraun) zu erhalten, muß man auf der Seite des Chlorids Fig. 28 an der Stelle stärkster

Fig. 29.

Fig. 30.

Drehung (bei *ab*) den Polarisator um etwa 25° entgegengesetzt dem Uhrzeiger drehen, auf Seite des Propionats (bei *cd*) etwa ebensoviel im Sinne des Uhrzeigers. Die Drehungen, welche durch allmähliche Zumischung von Chlorid zu Propionat hervorgerufen worden sind, also entgegengesetzt gleich denen, welche durch Zumischung von Propional zu Chlorid entstehen, eine Regel, die an das Gesetz von Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung erinnert und jedenfalls dazu beitragen kann, die Natur der Schraubenstruktur weiter aufzuklären. Sie läßt es auch als selbstverständlich erscheinen, daß in dem dunkeln Mischgebiet, in welchem die Stoffe in annähernd gleichen Mengen gemischt sind, keine Drehung der Polarisationssebene auftritt, womit wohl auch in Zusammenhang steht, daß hier besonders leicht Anschmiegung erfolgt. Fig. 30 sucht den Zusammenhang der Drehung mit dem Mischungsverhältnis (fast senkrechten Abfall gegen die Mitte) zu veranschaulichen.

Die Vorsprünge an Schwarz (Fig. 29), von welchen auf S. 518 die Rede war, bilden sich gewöhnlich erst nach einiger Zeit. In der Regel schiebt sich beim Abkühlen eine gleichmäßig hellgraue Schicht über ab in das schwarze Gebiet vor mit einem oder mehreren (bis zu vier dunklen zu ab parallelen Streifen, Fig. 31a). Beim Erwärmen zieht sie sich wieder zurück, wobei die Streifen deutlicher hervortreten, dagegen schiebt sich nun eine ganz ähnliche gestreifte dunkle Schicht von cd aus vor (Fig. 31b). Die Streifen verschwinden bei bestimmter Stellung (gewöhnlich, aber keineswegs immer, wenn die Längsrichtung einer Nicoldiagonale parallel ist) fast ganz, insofern dann die zwischenliegenden hellen Streifen gleich dunkel werden; sie treten umgekehrt um so stärker hervor, je mehr man sich der

Fig. 31.

Fig. 32.

um 45° gedrehten Stellung nähert, da dann die hellen Streifen des Maximum an Helligkeit erreichen, während die dunkeln immer gleich dunkel bleiben.

Schiebt man einen Gips- oder Quarzkeil, welcher mit einer entgegengesetzt orientiert planparallelen Platte verbunden ist, so daß der dunkle Streifen, welcher der Dicke Null entspricht, sich nicht an der Schneide des Keils, sondern in einiger Entfernung davon befindet, so über die Streifen des Präparats, daß sein dunkler Streifen quer zu ersteren steht, so nimmt der letztere Streifen Zickzackform an, wie Fig. 32 zeigt, und gleiches gilt für die farbigen Streifen an anderen Stellen des Keils. Es folgt somit, daß *die hellen Streifen abwechselnd entgegengesetzte Doppelbrechung zeigen* und zwar bis zur Mitte (in Fig. 32 durch die punktierten Linien angedeutet) zunehmend bis zu einem Maximum. Die frühere Annahme, daß die Zusammensetzung der Schicht eine entsprechend wechselnde sei (Schwebungen der Homöotropie), ist unnötig, denn ein derartiges Streifensystem erhält man auch durch Kombination

eines Keils aus einer die Polarisationssebene drehenden Substanz mit einer planparallelen doppelbrechenden Platte, wie Fig. 33 andeutet, in welcher die Schwingungsrichtungen der an verschiedenen Stellen aus dem Keil austretenden Strahlen durch große Pfeile dargestellt sind und die der durch die doppelbrechende Platte gehenden (durch die Schwingungsellipse be-

Fig. 33.

stimmt) Komponenten durch kleine Pfeile. Bei 90° und 180° erhält man (entgegengesetzt-) elliptisch- oder zirkular-polarisiertes Licht, bei 45° , 135° und 225° dagegen geradlinig polarisiertes. Bei Drehung des Systems um 45° vertauschen diese Stellen ihre Rollen, so wie man auch an dem wirklichen Präparat die Streifen wandern sieht.

Als Ursache der Entstehung einer Schicht mit variabler Drehung der Polarisationssebene ähnlich der des Keils ist wohl das mit sinkender bzw. steigender Temperatur veränderliche Mischungsverhältnis der Moleküle zu betrachten, insofern bei Annäherung an die Erstarrungstemperatur auch Moleküle der festen Modifikationen sich bilden, vielleicht dadurch bedingte Änderung der Anschmiegung.

Ursache der Bildung der doppelbrechenden Schicht, welche übrigens mit der drehenden identisch sein kann, dürfte Verminderung der Anschmiegung oder Zerrung infolge der durch die Temperaturänderungen bedingten Strömungen sein. Letztere könnten auch das entgegengesetzte Verhalten auf beiden Seiten (Fig. 30a und b) erklären, welches übrigens auch das umgekehrte sein oder ganz fehlen kann. So ist bei Zeichnung von Fig. 28 angenommen, daß die hellen und dunklen Streifen auf beiden Seiten ganz symmetrisch auftreten. Nach energischem Streichen des Deckglases mit der präparierten Nadel kann das schwache Mischgebiet für einige Sekunden hell bleiben. Dabei verschwinden auch die erwähnten kammförmigen Fortsätze bei *a b* bzw. *c d*, stellen sich aber alsbald wieder her. Sie sind ihrer Natur nach identisch mit den gestreiften grauen

Schichten (Fig. 31 a, b), zeigen also auch Drehung der Polarisationssebene und falls sie einer Nicoldiagonale parallel sind, in der Mitte einen dunkeln Streifen und dunkle Umrandung

Fig. 34.

(Fig. 34 a) bei Drehung um 45° in der Mitte einen hellen Streifen, eingefasst von zwei dunkeln (Fig. 34 b). Sie sind als Enden öligier Streifen zu betrachten.

Vereinzelte solche ölige Streifen (z. B. kleine in sich geschlossene Ringe, Bögen usw. mit entsprechenden Auslöschungen¹⁾) finden sich manchmal auch frei im schwarzen Felde, ferner nicht angeschmiegte Stellen mit dunklen Streifen²⁾,

wie Fig. 35 andeutet, sowie Fig. 28 in der Mitte (nur ein Fleck mit vier Streifen, einem halben Kern- und einem Konvergenzpunkt verbindend), welche beim Drehen des Präparates viermal

Fig. 35.

hell (weiß bis gelb oder rot) und dunkel werden wie Kristalle. Es kommt auch vor, daß die ganze in Fig. 28 und 29 als schwarz angenommene Mischungszone Doppelbrechung oder Drehung der Polarisationssebene zeigt, nämlich bei dickeren Schichten, wobei die Anschmiegung nur unvollkommen ist oder ganz

ausbleibt. Die Erscheinungen zeigen dann manche Ähnlichkeit mit den bei 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäurehydrat³⁾ beschrieben, lassen sich aber wie diese schwer im einzelnen entwirren.

In einzelnen Fällen scheint auch Lamellenbildung vorzukommen, wenigstens zeigte sich zuweilen bei *streifend* einfallendem Licht ein schwaches *Spektrum*, vergleichbar dem Schillerfarbenspektrum. Schillerfarben selbst wurden nicht beobachtet, namentlich nicht an den einfachen, lediglich die Polarisationssebene drehenden Mischschichten.

Noch interessanter als die eben besprochenen Mischungen sind solche von Cholesterylchlorid und Cholesteryloleat, weil man hier einzelne voneinander getrennte Kristallindividuen erhält, deren Struktur mit aller Genauigkeit untersucht werden

1) Vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. 55. S. 91. Fig. 44. 1918.

2) Derselbe, ebenda, S. 94. Fig. 71 a, b, c, d.

3) Derselbe, Ann. d. Phys. 55. S. 100. Figg. 84—86. 1918.

kann. Die dem Oleat beigemischte freie Ölsäure wirkt nämlich als Lösungsmittel, aus welchem sich sehr kleine flüssige Kristalle ausscheiden, die sich dann allmählich durch Zusammenfließen vergrößern und durch die Wirkung der molekularen Richtkraft einfachere Struktur annehmen. Infolge der schleimigen Konsistenz nimmt das Zusammenfließen lange Zeit in Anspruch und man läßt deshalb am besten, ehe man die Beobachtungen beginnt, das Präparat, das wie die vorherbesprochenen durch Nebeneinanderschmelzen der beiden Stoffe unter Deckglas und wiederholtes Hin- und Herschieben des letzteren hergestellt wurde, zunächst einige Stunden bei Zimmertemperatur liegen.

Auf der Seite des reinen Cholesteryloleats sieht man dann die normalen, kleinen stäbchenförmigen Kristalle, welche gegen die Seite des Chlorids hin immer größer werden, offenbar infolge geringer Beimischung von Chlorid, oft so groß, daß sie lange, sich durch das ganze Gesichtsfeld hindurch erstreckende, halbisotrope Zylinder bilden. Sie gleichen ganz den aus alkoholischer Lösung sich auscheidenden schleimig-flüssigen Kristallen von Ammoniumoleathydrat und zeigen ebenso wie diese häufig doppeltkonische Störungen.¹⁾

Auf diese im wesentlichen homogenen, stäbchenförmigen flüssigen Oleatkristalle folgen dann nach der Seite des Chlorids hin sehr fein schraffierte ellipsoidische oder kugelige Tropfen²⁾, deren Struktur um so einfacher und größer wird, je mehr man sich der Chloridseite nähert. Manche der Stäbchen an der Übergangsstelle sind teilweise oder ganz mit dieser tropfbar flüssigen Mischkristallmasse überzogen; die Schraffierung des Überzugs ist aber nicht, wie man erwarten könnte, regelmäßig orientiert gegen die Struktur der Stäbchen, sie ist auch nicht einmal gleichmäßig, sondern zeigt sehr vielfache Wechsel und ist so fein, daß, wie in anderen Fällen starker Strukturstörung³⁾, nur die Stellen plötzlicher Richtungsänderung deutlich hervortreten. Man muß hiernach die großen Stäbchen mit vereinzelt konischen Störungen als oleatreiche Mischkristalle auffassen, die fein schraffierten Tropfen und Überzüge als chloridreiche. Daraus, daß die Grenze zwischen Überzug und Grund-

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen, S. 304ff.

2) Derselbe, ebenda S. 466 ff.

3) Vgl. O. Lehmann, Flüssige Kristalle. Taf. 34. Fig. 1.

masse immer sehr scharf zu sehen ist (Fig. 36), folgt, daß die Mischung der beiden flüssig-kristallinen Stoffe nicht in beliebigem, sondern nur in beschränktem Verhältniss möglich ist.

Zwischen den ellipsoidischen chloridreichen Mischkristalltropfen und den auf der anderen Seite des Präparats auftretenden winzigen stäbchenförmigen flüssigen Kristallen der Mod. II des reinen Cholesterylchlorids läßt sich eine Grenze nicht auffinden. Auch hier wächst von der Seite der reinen Substanz an die

Fig. 36.

Größe der Individuen infolge der Aufnahme des Oleats, doch kommt es nicht zur Bildung deutlicher Stäbchen, sondern die ersten unterscheidbaren Individuen sind bereits äußerst fein schraffierte Tropfen mit häufigem Wechsel der Schraffierungsrichtung, ganz wie auf der Oleatseite. Gegen letztere hin wird die Schraffierung gröber und regelmäßiger, ebenso wie auch die Schraffierung der Tropfen auf der Oleatseite gegen die Chloridseite hin gröber und regelmäßiger wird. Gegen die Mitte hin gehen also die schraffierten Tropfen auf beiden Seiten zunächst in solche mit stark- und dann in solche mit schwachverdrehter Struktur über, in der Mitte selbst finden sich Tropfen fast ohne Verdrehung, allerdings meist wie auch die übrigen auf einer Seite an das Glas angeschmiegt und deshalb von anderem Aussehen und anderer Struktur als freischwebende Kristalltropfen. Die in zweiter Hauptlage befindlichen gehen aus den angeschmiegtten schraffierten Tropfen dadurch hervor, daß die Zahl der Streifen ab- und ihre Breite zunimmt, bis schließlich nur noch ein einziger sehr breiter

Fig. 37.

Streifen in der Mitte vorhanden ist, wie die Figg. 37a, b, c andeuten. Diese Figuren sind gezeichnet in der Annahme, daß die Längsrichtung der Streifen der kurzen Nicoldiagonalen parallel

ist; bei Verdrehung um 90° erscheinen die Streifen nur sehr blaß, z. B. tritt an Stelle der Fig. 37c, welche die einfachste Tropfenform darstellt, Fig. 38. Zwischen gekreuzten Nicols wird der Anblick der in Fig. 39 skizzierte. Zu beiden Seiten sind schwarze Streifen, in der Mitte eine langgezogene blaue Ellipse (entsprechend dem Streifen Fig. 37c) mit roter Umsäumung

(punktiert). Bei Drehung des Präparats um 45° werden die zuvor weißen Felder schwarz, die schwarzen Streifen weiß und die blaue Ellipse hellgelb (Fig. 40). Bei parallelen Nicols erscheint, wie Fig. 41 andeutet, die Mitte der Ellipse rotgelb, ihr Rand tief dunkelblau, fast schwarz und die Spitzen der

Fig. 38. Fig. 39. Fig. 40. Fig. 41. Fig. 42.

beiden von ihr abgegrenzten Sichelu sind grau. Bei den angeschmiegteten Tropfen mit zahlreichen Streifen, Fig. 37a, b, verhalten sich die letzteren beim Drehen des Präparats zwischen gekreuzten Nicols wie einachsige Kristallnadeln, d. h. sie werden bei einmaliger Drehung viermal hell und dunkel, letzteres dann, wenn sie den Nicoldiagonalen parallel sind; die Zwischenräume bleiben zuweilen (nicht immer) dunkel, wie es der Anschmiegung entspricht (Fig. 42).

Durch Beobachtung im Kapillarrotator¹⁾ kann man sich davon überzeugen, daß die Tropfen mit einfacher Schraffierung wirklich angeschmiegt sind, da die an vertikaler Rohrwand sitzenden erscheinen, wie Fig. 43 zeigt. Freischwebende Tropfen

Fig. 43.

Fig. 44.

Fig. 45.

lassen auch die Schraffierung auf der Rückseite erkennen, wie z. B. der Tropfen mit schräger Achse (Fig. 44) mit ringförmiger Schraffierung oder Tropfen mit Spiralschraffierung, wie sie früher eingehend untersucht und beschrieben wurden.²⁾

Aus jenen älteren Untersuchungen und den neuesten³⁾ folgt, daß die Struktur der angeschmiegteten Tropfen die in Fig. 45 dargestellte sein muß, wobei die Linien die Normalen zu den optischen Achsen (die Richtungen der blättchenförmig

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. S. 368.

2) Derselbe, ebenda S. 450 ff.

3) Derselbe, Ann. d. Phys. 58. S. 644 ff. 1919.

gedachten Moleküle) bedeuten und Punktierung Stellen mit regellos gelagerten Molekülen (also kleinem Brechungsindex), welche die starke Lichtbrechung der Streifen bedingen. Die dazwischenliegenden Konvergenzstellen der Moleküle sollten als feine Trennungslinien erscheinen, doch treten solche hier (vermutlich der geringen Lichtbrechung wegen) nur undeutlich hervor oder entziehen sich vollständig der Beobachtung.

Fig. 46 stellt einen Tropfen mit nur zwei Streifen in natürlichem Licht dar. Zwischen gekreuzten Nicols erscheinen die

Fig. 46.

Fig. 47.

Fig. 48.

beiden Streifen in der Hellstellung gelbrot, zwischen parallelen in derselben Stellung blau. Das dazwischenliegende angeschmiegte Gebiet kann im ersten Fall schwarz, im anderen weiß erscheinen; es kann aber auch entsprechend der Struktur eines Konvergenzpunktes ein schwarzes bzw. weißes (schiefgezogenes) Kreuz zeigen, ähnlich wie in ausgedehnten homo-

Fig. 49.

Fig. 50.

Fig. 51.

genen angeschmiegten Schichten da und dort einzelne Kern- und Konvergenzpunkte (ganze oder halbe) mit entsprechenden Streifen aufzutreten pflegen.

Gewöhnlich sind zwei oder mehr schraffierte Tropfen regelmäßig vereinigt, besonders häufig drei oder vier. Letzteren Fall stellen die Figg. 47 und 48 dar. Ferner ist häufig die Anordnung der Streifen eine spirallige und aus solchen Spiralen können sich regelmäßige quadratische Systeme bilden (Fig. 49), welche zwischen gekreuzten Nicols Systeme von schwarzen Kreuzen bilden (Figg. 50 u. 51), wie sie auch in anderen Fällen beobachtet wurden.

Bei großer Konzentration können zahlreiche Tropfen zu zusammenhängenden Schichten sich vereinigen, bei welchen je nach der Zusammensetzung die Dichte der Schraffierung von Stelle zu Stelle sich ändert. Beispielsweise ist in Fig. 52 eine solche Schicht skizziert, welche auf der einen Seite vorwiegend Oleat, auf der anderen vorwiegend Chlorid enthält und deshalb auf diesen Seiten feine Schraffierung zeigt, welche gegen die Mitte zu gröber wird und in der Mitte unter starker Verbreiterung sich allmählich verliert. Da die Streifen Aus-

Fig. 52.

lösungen parallel ihrer Längsrichtung zeigen, bildet sich bei ringförmig geschlossenen Streifen zwischen gekreuzten Nicols natürlich ein schwarzes Kreuz, welches bei verwaschen auslaufenden Streifen sich in die streifenlose angeschmiegte Masse hinein fortsetzen kann, da diese im allgemeinen wegen Drehung der Polarisationssebene nicht dunkel, sondern hell erscheint.

Fig. 53.

Um die Verhältnisse besser übersehen zu können, ist in Fig. 53 von solchen Komplikationen abgesehen und der einfache Fall angenommen worden, der auch wirklich vorkommt, daß sich überall nur einfache runde angeschmiegte Tropfen ausgeschieden haben und zwar bei vorherrschendem Oleat auf der linken Seite und vorherrschendem Chlorid auf der rechten Seite. In der Mitte sind, was ebenfalls häufig zutrifft, angeschmiegte Tropfen in I. Hauptlage, welche naturgemäß zwischen gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz zeigen, dessen Arme sich aber nicht bis zum Rande erstrecken. Fig. 54 zeigt einen besonders großen Tropfen dieser Art zwischen gekreuzten

Nicols. Er erscheint im wesentlichen weiß, den fehlenden Kreuzarmen entsprechend finden sich aber in der Nähe des Randes elliptische rotgelbe Flecken. Bei parallelen Nicols tritt, wie in Fig. 55 angedeutet, ein graues Kreuz in der Randzone unter 45° auf, die Randzone selbst ist blaugrün (punktiert) gefärbt. Die Mitte des Tropfens ist gleichförmig gelb und durch einen dunkelvioletten Ring von der Randzone geschieden. Beim Drehen des Präparates ändern sich in beiden Fällen natürlich die Erscheinungen nicht, da alles rings um die Mitte symmetrisch ist.

Es kommen auch Tropfen mit schiefstehender Achse vor, bei welchen deutlich erkennbar ist, daß die Randzone in ihrer Struktur einem Streifen äquivalent ist, indem die elliptisch gewordene Randzone geradezu den ersten Streifen darstellt, auf

Fig. 54.

Fig. 55.

Fig. 56.

welchen ein zweiter paralleler folgt (Fig. 56). Das schwarze Kreuz zeigt sich innerhalb der Ellipse im wesentlichen unverändert. Es gibt übrigens auch symmetrische Tropfen, bei welchen das schwarze Kreuz ganz fehlt, die zwischen gekreuzten Nicols z. B. als gelbrote Scheiben erscheinen, deren Farbe sich beim Drehen des Präparates nicht ändert, wohl aber beim Drehen des Analysators, wobei sie in die komplementäre blauviolette übergeht, ganz wie bei einer die Polarisationssebene drehenden Quarzplatte.

Man könnte sich nun hinsichtlich des Grundes der eigenartigen Erscheinung die Vorstellung machen, die einfachen Kristalltropfen seien eine chemische Verbindung von Oleat und Chlorid, etwa eine Molekularverbindung, und diese Verbindung habe die Fähigkeit, sowohl Chlorid wie Oleat als Beimischung aufzunehmen und erfahre dadurch eine um so stärkere Strukturverdrehung, je größer der Gehalt an fremder Substanz, was eben durch die zunehmende Feinheit der Schraffierung sowohl nach der Chlorid- wie nach der Oleatseite (Fig. 52 u. 53) zum Ausdruck käme.

Dieser Annahme widerspricht aber, daß die Kristalltropfen *zunehmende Drehung der Polarisationssebene gegen die Mitte hin* zeigen und zwar *zu beiden Seiten der Mitte von entgegengesetztem Sinn* ganz wie die oben behandelten Präparate (Fig. 28 u. 29).

In der Mitte liegen Kristalltropfen von entgegengesetztem Drehungssinn unmittelbar nebeneinander, wie man leicht ersieht, wenn der zum Analysator gekreuzte Polarisator einmal etwa um 45° nach rechts, dann um 45° nach links gedreht wird. Die bei gekreuzten Nicols schwarzen bzw. grauen Kreuze (Fig. 57a) drehen sich mit halber Geschwindigkeit mit, *verhalten sich aber ganz verschieden*, insofern bei Drehung nach rechts die Kreuze auf der Oleatseite dunkelblau werden und sich

Fig. 57a.

Fig. 57b.

Fig. 57c.

stark ausdehnen, ferner die zwischenliegenden Felder grau, während sie auf der *Chloridseite fast verschwinden*, so daß die Tropfen als weiße Scheiben erscheinen (Fig. 57b). Bei Drehung nach links ist das Verhalten genau umgekehrt, es werden die Tropfen der *Chloridseite dunkel*, die der *Oleatseite hell* (Fig. 57c). Analoges gilt für Tropfen in II. Hauptlage, welche jeweils dann dunkelblau werden, wenn die Verbindungslinie der Pole einem blau gewordenen Kreuzarm parallel ist, weiß dagegen, wenn sie einem weißen Kreuzarm parallel geht (Fig. 58). Ist nur wenig Lösungsmittel vorhanden, so daß sich die Tropfen zu einer zusammenhängenden Schicht vereinigen, so gilt auch für diese das gleiche.

Fig. 58.

Dieselbe zeigt, wie schon oben bemerkt, gegen die Oleat- bzw. Chloridseite hin äußerst feine Schraffierung (Fig. 52) mit häufigem Richtungswechsel, der besonders zwischen gekreuzten Nicols auffällt, da alle die Felder, in welchen die Schraffierung einer Nicoldiagonale parallel läuft, dunkel erscheinen, ebenso wie diejenigen Felder, in welchen Anschmiegung stattgefunden hat, so daß die optische Achse in die Sehrichtung fällt. Gegen die Mitte zu zeigen namentlich die angeschmiegteten Felder deutliche mehr und mehr wachsende Aufhellung und die Mitte selbst ist bei der gewöhnlichen Dicke der Präparate gelbrot. Sie zeigt aber dunkle Streifen entsprechend Kern- und Konvergenzpunkten, wie bei gewöhnlichen tropfbar-

flüssig-kristallinen Schichten¹⁾ und auch entsprechend halben Kern- und Konvergenzpunkten wie bei Bromphenanthren-sulfosäurehydrat²⁾, bei welcher letzterem ebenfalls starke Drehung der Polarisationssebene zu beobachten ist. Je nachdem man den Polarisator nach rechts oder links dreht, werden die dunkeln Streifen dunkelblau bzw. hellgrau oder umgekehrt (wie bei Fig. 57b und 57c) und auch die Felder nehmen im ersten Fall einen dunklen gewöhnlich braunen Ton an, die auf der anderen Seite werden umgekehrt hell, fast weiß. Die Grenze zwischen rechts- und linksdrehender Masse ist nicht geradlinig, sondern ganz unregelmäßig, es gibt wohl auch dazwischen Gebiete ohne Drehung entsprechend den unverdrehten Tropfen.

Man hat also ganz wie bei den zuerst behandelten Präparaten die eigentümliche Erscheinung, daß Zumischung von wenig Chlorid zu Oleat Drehung der Polarisationssebene nach links hervorruft, Zumischung von wenig Oleat zu Chlorid ebenso starke Drehung nach rechts. Daß die Mitte keine Drehung zeigt, könnte also so gedeutet werden, daß hier beide Stoffe in solcher Menge gemischt sind, daß sich die Drehungen aufheben. Es würden also die unverdrehten Tropfen in der Mitte nicht eine chemische Verbindung von Chlorid und Oleat sein, sondern eine Mischung zu etwa gleichen Teilen. Die Erscheinung, daß zu beiden Seiten der Mitte (ohne Drehung der Polarisationssebene und ohne Strukturverdrehung) zunächst starke Drehung der Polarisationssebene auftritt und wie hier stetige Abnahme der Drehung bei gleichzeitiger Zunahme der Feinheit der Schraffierung zu beobachten ist, fand sich ebenso bei den oben behandelten anderen Stoffpaaren, wobei kein Grund zur Annahme einer chemischen Verbindung vorlag, was somit für diese Erklärungsweise sprechen würde. Wäre sie richtig, so müßte es wirklich kontinuierlichen Übergang von den stäbchenförmigen schleimig-flüssigen Kristallen des Cholesterylchlorids (mit konischen Störungen) bis zu den kugeligen Mischkristalltropfen (welche im wesentlichen dieselbe Struktur aufweisen wie normale Kristalltropfen³⁾) geben und zwar unter

1) Vgl. O. Lehmann, Die Lehre von d. flüss. Kristallen. S. 421 ff.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 55. S. 97. 1918.

3) In einem Fall beobachtete ich sogar bei einem Tropfen in II. Hauptlage eine windschief gebogene Trennungslinie wie bei Kristalltropfen von Paraazoxyphenetol und Anisaldazin. Vgl. die Lehre von den flüssigen Kristallen. S. 421. Fig. 361.

Vermittlung der ellipsoidischen sehr fein schraffierten Mischkristalltropfen, wie ich schon früher vermutete und zwar wäre der Übergang hier noch vollkommener als bei den früher beobachteten Mischungen (Cholesterylbenzoat und Paraazoxyphenetol), weil die gemischten Stoffe chemisch näher verwandt sind. Da indes, wie die Untersuchungen ergeben haben, die Schraffierung nicht in die Tiefe dringt, der Kern der Kristalle, welche richtiger als geschichtete Mischkristalle bezeichnet würden, viel mehr homogene Struktur besitzt, so erklärt sich die Zunahme der Drehung der Polarisationssebene gegen die Mitte hin wohl einfach durch die Abnahme der Strukturverdrillung (Schraffierung), da sie um so vollkommener auftreten muß, je mehr die Richtung der optischen Achsen der Schichtung sich nähert. Die Drehung der Polarisationssebene hat also mit der durch die Schraffierung zum Ausdruck kommenden Strukturverdrillung direkt nichts zu tun. Letztere müßte eigentlich der chemischen Zusammensetzung gemäß mit der Feinheit der Schraffierung zunehmen, nimmt aber in Wirklichkeit ab (vgl. Fig. 30), weil sie ihrer Natur nach überhaupt nur in der Richtung der optischen Achse und wenig davon abweichenden Richtungen beobachtet werden kann.

Da ihr Auftreten auf Cholesterylverbindungen und die bekannten Vorländerschen Stoffe beschränkt ist, muß wohl angenommen werden, daß die betreffenden flüssigen Kristalle dieser Stoffe, obschon im halbisotropen angeschmiegenen Zustande scheinbar optisch einachsig, in Wirklichkeit optisch zweiachsig sind, und daß bei Mischung derselben schraubenartige Verdrehungen der zweiachsigen blättchenförmigen Moleküle auftreten analog den Glimmerkombinationen von Reusch und zwar so, daß beim Überwiegen des einen Stoffes die Verdrehung im Sinne des Uhrzeigers stattfindet, beim Überwiegen des anderen in entgegengesetztem Sinne. Daß auch der Windungssinn der spiralförmigen Schraffierungen zu beiden Seiten der Mitte, wie man vermuten könnte, und demgemäß der etwaige Rotationssinn der Tropfen¹⁾ die entgegengesetzte wäre, habe ich nicht beobachten können. Die Tropfen ertragen keine Erwärmung, welche hinreichend wäre die Erscheinung der Rotation hervorzubringen.

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. S. 437.

Zusammenfassung.

Erzeugung von Schraubenstruktur durch mechanische Verdrehung ist bei erzwungen homogenen schleimig-flüssigen Kristallen nicht möglich, bei solchen mit konischen Strukturstörungen nur in geringem Maße und nur bei starker Deformation der letzteren. Durch fremde Beimischungen (Bildung von Mischkristallen) entsteht Schraubenstruktur dann, wenn sich die Moleküle (die nicht als einfache chemische Moleküle aufzufassen sind, sondern als größere Atomaggregate), nicht wie einachsige Blättchen verhalten, was z. B. für die Cholesterylverbindungen zutrifft. Sie äußert sich in Drehung der Polarisationssebene bei angeschmiegtten Schichten, welche sich trotz der Zweiachsigkeit der Moleküle als einachsig verhalten, weil nur die Ebenen der Blättchen parallel bleiben, während die Kantenrichtungen sich beständig ändern. Diese Drehung *wächst bei geringem Zusatz eines Stoffes II zum Stoff I mit der Menge des Zusatzes bis zu einem Maximum und verschwindet dann, falls Anschmiegung eintritt, weil sie bei Zusatz von Stoff I zu Stoff II im Fall des Maximums ungefähr ebenso groß ist, aber den entgegengesetzten Sinn hat.* Findet keine Anschmiegung statt, so zeigt sich im Fall des Maximums ein *schroffer Umschlag von Rechts- und Linksdrehung.* Wird in einer keilförmigen Schicht gleichzeitig gewöhnliche Doppelbrechung durch Schiefstellung der Moleküle hervorgerufen, so zeigen sich die optischen Erscheinungen, welche früher durch Schwebungen der Homöotropie zu erklären versucht wurden.

Karlsruhe, Physik. Institut der techn. Hochschule.

30. August 1919.

(Eingegangen 3. September 1919.)