**11. Bemerkungen zu O. Lehmann:
Die Kontinuität der Aggregatzustände und die
flüssigen Kristalle¹⁾; von Karl Fuchs.**

Hofrat Prof. Dr. O. Lehmann spricht im zitierten Aufsatz für die Annahme, daß die Moleküle eines Stoffes in verschiedenen Aggregatzuständen, namentlich aber in verschiedenen Kristallsystemen (wenn der Stoff eben polymorph ist) *verschiedenen Bau* hätten. Gleichzeitig verwirft aber O. Lehmann auch die *Raumgittertheorie*, indem er darauf hinweist, daß in einem fließenden Kristall das Raumgitter fortwährend zerstört wird, ohne daß der Körper deswegen seine Kristalleigenschaften verlore. Ich will auf Grund einer älteren Arbeit²⁾ für die von O. Lehmann behauptete Polymorphie der Moleküle, aber auch für die von O. Lehmann verworfene Raumgittertheorie sprechen.

In meiner zitierten Arbeit ist der Gedanke ausgesprochen, daß ein Kristall nicht nur aus Einzelmolekülen, sondern auch aus *Molekülkomplexen* aufgebaut sein kann, und ein Stoff, der unter verschiedenen Umständen — etwa bei verschiedener Temperatur — verschiedene Molekülkomplexe von 1, 2, 3 . . . Molekülen bildet, kann auch entsprechend in verschiedenen Systemen kristallisieren.

Die zitierte Arbeit geht von dem Grundsatz aus, daß in einem Kristall die Moleküle sich so lagern, daß die Molekularkräfte ein *Maximum der Arbeit* leisten; das Maximum können sie offenbar nur bei *regelmäßiger* Lagerung, also bei Lagerung nach irgend einem Raumgitter leisten. Daraus folgt aber, daß das Raumgitter sich immer unter positiver Arbeitsleistung rekonstruieren wird, wie oft man es auch stören oder zerstören mag, wenn die Moleküle nur, wie in einem flüssigen Kristalle,

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 20. p. 77. 1906.

2) K. Fuchs, Beitrag zur Theorie der Kristallisation. Exners Rep. 2. p. 199. 1888.

genügend beweglich sind. Gleichwie eine Kiste, die man wälzt, immer wieder auf eine Fläche, also in eine Lage größter Arbeit schnappt, so schnappen auch im fließenden Kristall die Moleküle immer wieder in die Gitterordnung größter Arbeit.

Daß eine solche fortwährende spontane Rekonstruktion eines gestörten Gitters praktisch möglich ist, das veranschaulicht ein einfacher Versuch. Wenn man in eine flache runde Schüssel eine Lage Schrotkörner tut, dann wollen alle Körner wegen der sphärischen Krümmung des Bodens nach der Mitte rollen. Die Schicht erstrebt also eine möglichst kleine Flächenausdehnung, als zögen die Kugeln, Molekülen gleich, einander an. Wenn man zur Erhöhung der Beweglichkeit die Schüssel dauernd in Vibration erhält, dann erscheint die Schicht sehr bald zusammengesetzt aus Feldern von *dreieckig* geordneten Kugeln, d. h. in irgend einem Felde ist jede Kugel von einem Kranz von sechs Kugeln umgeben, und das ist offenbar die dichteste mögliche Lagerung. Das dreieckige Flächengitter ist uns das Analogon der Raumgitter der Kristalle, und unsere Kugelschicht ist jetzt also, bildlich gesprochen, kristallinisch. Nach längerem Vibrieren wird die Zahl der Felder immer kleiner, bis ein Feld alle übrigen Felder aufgezehrt hat: die Schicht ist durch Umkristallisieren zu einem Kristall geworden. Dabei nimmt die Schicht mehr oder weniger rein die Gestalt eines regelmäßigen Sechsecks an: das ist ihre Kristallform. Wenn wir die Ordnung immer wieder zerstören, indem wir den Finger durchziehen, rekonstruiert sich nicht nur das Dreiecksgitter, sondern auch die Sechseckform immer wieder; die Schicht *gravitiert* also nach dem Dreiecksgitter und nach der Sechseckform, weil das das Gitter größter Arbeit ist; das ist aber eben die Erscheinung, die O. Lehmann für unmöglich zu halten scheint. Wenn man allmählich immer stärker schüttelt, dann verwirrt sich ziemlich plötzlich gleichzeitig die ganze Ordnung und die Schicht wird ausgesprochen kreisrund: der Kristall ist geschmolzen und zu einer Flüssigkeit geworden. Die fortwährende Bewegung der Kugeln, die wir durch die fortwährende Vibration der Schüssel unterhalten, ist das Bild der kalorischen Bewegungen der Moleküle, die es zu einem vollkommenen Kontakt der Kugeln nicht kommen läßt. Wenn schon ein so grober Versuch so klare Analogien gibt, dann

darf man wohl annehmen, daß auch die wirklichen Moleküle sehr leicht in die Gitterordnung größter Arbeit schnappen, nach der sie gravitieren.

Wir wollen nun zuerst das Raumgitter größter Arbeit betrachten, das sich ergibt, wenn wir annehmen, daß die Moleküle sich so verhalten, als wären sie *Kugeln*, deren Mittelpunkt der Sitz der Molekularanziehungen ist. Offenbar werden die Moleküle sich dann *tetraedrisch* ordnen, also so, wie wenn wir auf die erste dreieckig geordnete Schicht von Schrotkugeln in unserer Schüssel eine zweite, dritte . . . Schicht Kugeln legen, denn noch dichter können sich die Moleküle nicht lagern; das ist die Lagerung der größten Arbeit der Molekularkräfte. Die Mittelpunkte von je vier einander berührenden Kugeln bilden dann die Ecken eines Tetraeders. Wenn wir aber nicht die einander unmittelbar berührenden, sondern die *zweitnächsten* Kugeln ins Auge fassen, dann finden wir, daß diese nicht tetraedrisch, sondern *kubisch* geordnet sind, d. h. je acht zweitnächste Kugeln geben in ihren Mittelpunkten die Ecken eines Würfels. Es gibt also im tetraedrischen Gefüge größter Arbeit drei aufeinander senkrechte Ebenen, denen parallel die je zweitnächsten Kugeln quadratisch geordnet sind. Aus diesem Gefüge lassen sich nun (wie das denn in der zitierten Arbeit auch geschieht) alle Formen des tesserale Systems ableiten, wenn wir das Prinzip größter Arbeit auch auf die Oberfläche anwenden, und die Schnittlinien jener drei Ebenen sind die kristallographischen Achsen der Formen. Hiermit ist aber das tesserale Raumgitter als Raumgitter größter Arbeit nachgewiesen, das sich bei genügender Beweglichkeit der Moleküle nach jeder Strömung selbsttätig rekonstruieren muß. Eine Schrotmenge in einer Schale nimmt tatsächlich nach längerem Schütteln immer wieder dieses tetraedrische bez. kubische Gefüge an.

Wir finden leicht das Analoge für die übrigen Kristallsysteme; wir werden finden, daß sich in ihnen die Moleküle so verhalten, als wären sie nicht Kugeln, sondern *Ellipsoide*, und das soll gezeigt werden.

Wenn wir aus tetraedrisch gefügten Kugeln ein Oktaeder bauen, dann erscheinen die Kugeln in jeder Fläche dreieckig geordnet, d. h. sie liegen in Reihen, die den Dreieckseiten

parallel liegen.¹⁾ Wenn wir nun das ganze Gefüge in vertikaler Richtung *gestreckt* denken, dann verwandeln sich die Kugeln in Rotationsellipsoide mit vertikalen Hauptachsen, aber das tetraedrische Gefüge bleibt vollkommen bewahrt; aus dem Oktaeder ist aber eine *quadratische Pyramide* geworden. Wenn wir das ganze Gebilde auch noch in einer horizontalen Achsenrichtung strecken, dann werden die Rotationsellipsoide zu dreiachsigen Ellipsoiden, deren Achsen den kristallographischen Achsen parallel liegen, und das ganze Gebilde wird zu einer *rhombischen Pyramide*. Das quadratische Raumgitter beruht also auf zweiachsigen, das rhombische Raumgitter auf dreiachsigen Ellipsoiden, beide aber sind Raumgitter größter Molekulararbeit, die sich selbsttätig rekonstruieren, denn sie haben tetraedrisches Gefüge.

Wenn wir nun mit der rhombischen Pyramide eine Deformation vornehmen, die in der Technik als *gleitende* Deformation bezeichnet wird, diese aber in der Richtung der einen Horizontalachse vornehmen, dann wird aus der rhombischen Pyramide eine *monokline Pyramide*. Die Ellipsoide bleiben bei dieser Deformation Ellipsoide, aber nur *eine* Ellipsoidachse fällt jetzt mit einer kristallographischen Achse zusammen, und zwar mit der Achse, die auf den beiden anderen senkrecht steht. In meiner zitierten Arbeit ist nun nachgewiesen, daß dieses Gefüge nur dann ein Gefüge größter Arbeit ist, wenn die Molekularkräfte sich so verhalten, als säßen sie *nicht im Mittelpunkt* der Moleküle, sondern in zwei getrennten Punkten der großen Achse, also etwa in zwei Brennpunkten oder in den Polen.

Wenn wir endlich die monokline Pyramide gleitend noch so deformieren, daß die kristallographischen Achsen lauter schiefe Winkel miteinander bilden, dann wird aus der monoklinen Pyramide eine triklone Pyramide, keine Ellipsoidachse fällt aber mehr mit einer kristallographischen Achse zusammen. Es läßt sich nachweisen, daß ein solches Gefüge dann ein Gefüge größter Arbeit ist, wenn die Molekularkräfte sich so verhalten, als säßen sie weder im Mittelpunkt, noch in der

1) Wenn wir die Ecken des Oktaeders schichtenweise abtragen, erblicken wir die *quadratisch* geordneten Kugeln.

großen Achse, sondern als gäbe es am Ellipsoid (Molekül) mehrere *regellos* verteilte Attraktionspole.

Wir sehen, daß jedes Kristallsystem auf *anderartigen* Molekülen beruht, und zwar liegen die Unterschiede teils an der Form der Moleküle, teils an der Zahl und Lage der Attraktionspole. Hier muß aber einem Mißverständnis vorgebeugt werden. In einem wirklichen Kristall sind die Moleküle nicht in dauerndem Kontakt, sondern sie sind auseinander gerückt und haben Spielraum für ihre kalorischen Schwingungen. Da kommen denn die Einzelheiten der Form nicht zur Geltung, und beispielsweise würde ein Molekülkomplex, der ähnlich einer Brombeere aus einem Zentralmolekül und zwölf umhüllenden Molekülen besteht, so wirken, als wäre es eine Kugel und würde tesserale Kristallformen geben. Da liegt es denn nahe, die Ellipsoide überhaupt als Molekülkomplexe anzusehen. Zwei gekuppelte Moleküle würden sich wie ein Rotationsellipsoid verhalten; drei gekuppelte Moleküle verhalten sich je nach Umständen wie ein Ring (es läßt sich zeigen, daß das hexagonale System am einfachsten aus Ringen von je drei gekuppelten Molekülen erklärt werden kann), oder wie ein Rotationsellipsoid mit kurzer Hauptachse. Vier tetraedrisch gekuppelte Moleküle verhalten sich wie eine Kugel; wenn sie aber in einer Ebene rhombisch geordnet sind, verhalten sie sich wie ein dreiachsiges Ellipsoid etc. Jetzt sind wir aber am Ziele: die kristallographische Polymorphie eines Stoffs läßt sich so erklären, daß der Stoff *in verschiedenen Kristallsystemen verschiedene Molekülkomplexe* bildet.

Die schönsten Argumente für diese Auffassung bietet O. Lehmann selber. Vor etwa 15 Jahren demonstrierte O. Lehmann in Wien viele Stoffe, die mit steigender Temperatur das Kristallsystem wechselten. Es liegt die Vermutung nahe, daß der Stoff bei tiefster Temperatur die molekülreichsten Komplexe bildete, und daß diese Komplexe mit steigender Temperatur immer weiter dissoziiert wurden, bis sie sich bei höchster Temperatur in Einzelmoleküle auflösten, die wir als Kugeln auffassen. Ich war nun überrascht, wie oft die Reihenfolge der Systeme offenbar dieser Auffassung entsprach, namentlich wie oft die Stoffe bei höchster Temperatur tesserale Formen zeigten, die eben Kugelmolekülen oder Einzelmolekülen entsprechen,

Das schönste Argument für die Auffassung, daß die Kristalle im allgemeinen aus *Ellipsoiden* aufgebaut sind, liefert das *optische* Verhalten der Kristalle. Wenn man nämlich annimmt, daß die Achsen des optischen *Elastizitätsellipsoides*, aus dem bekanntlich die Doppelbrechung erklärt wird, mit den geometrischen Achsen der Molekülellipsoide im Kristall der Richtung nach zusammenfallen, dann kann man aus dem von mir angenommenen Bau der Kristalle a priori bestimmen, welche Kristallsysteme Doppelbrechung zeigen müssen, welche einachsig, welche zweiachsig sein müssen, und welche Lage die optischen Achsen zu den kristallographischen Achsen haben müssen. Es ergibt sich nun, wie in meiner zitierten Arbeit gezeigt ist, eine vollkommene Übereinstimmung mit den beobachteten Tatsachen: die Kristalle verhalten sich optisch tatsächlich gerade so, wie es aus meiner Theorie des Kristallgefüges folgt.

(Eingegangen 31. August 1906.)