

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 2.

### 1. *Structur, System und magnetisches Verhalten flüssiger Krystalle und deren Mischbarkeit mit festen; von O. Lehmann.*

(Hierzu Taf. III u. IV, Figg. 1–169.)

Vor 10 Jahren waren die flüssigen Krystalle noch vollkommen unbekannt. Niemand dachte daran, dass krystallinische Körper die Fähigkeit haben könnten, unter Beibehaltung ihrer gesetzmässigen inneren Structur ohne Zwang zu fliessen oder Tropfen zu bilden wie Wasser oder eine andere Flüssigkeit. „Krystallisirt“ und „fest“ galten fast als gleichbedeutend und eine regelmässige Anordnung der Molecüle in Flüssigkeiten hielt man für vollkommen ausgeschlossen; lehrten doch die Diffusionserscheinungen, dass sich die Teilchen der Flüssigkeiten in beständiger, lebhafter, völlig ungeordneter Fortbewegung befinden und dabei jedenfalls beständig auch unregelmässige Drehungen um wechselnde Axen erfahren.

So ungeheuerlich erschien deshalb noch vor so kurzer Zeit der Begriff eines flüssigen Krystalles, dass, als ich im Jahre 1890 eine Abhandlung mit diesem Titel erscheinen liess<sup>1)</sup>, manche meiner wissenschaftlichen Freunde solches Vorgehen als argen Missgriff bedauerten, ja die Aufstellung des neuen Begriffes geradezu als einen Faustschlag ins Gesicht der Logik betrachteten.<sup>2)</sup>

So ist es auch nur natürlich, dass die später erschienenen grossen Lehrbücher der physikalischen Krystallographie<sup>3)</sup> der flüssigen Krystalle mit keinem Worte gedenken.

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **40**. p. 401. 1890; **41**. p. 525. 1890; vgl. ferner Zeitschr. f. phys. Chem. **5**. p. 427. 1890.

2) Ich selbst war nicht lange zuvor ähnlicher Meinung gewesen. Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**. p. 468 unten, 1889. Der Fall zeigt aufs neue die Bedeutung mikroskopischer Untersuchungen für die Bildung neuer Begriffe.

3) Th. Liebisch, Phys. Krystallographie 1891; P. Groth, Phys. Krystallographie 1895.

In den Annalen der Physik erschien eine Entgegnung<sup>1)</sup>, in welcher unter Hinweis auf Versuche mit Seifenlösungen die Behauptung aufgestellt wurde, die sogenannten flüssigen Krystalle seien nichts anderes als breiige Massen fester Kryställchen, umschlossen von einer öligen, mit der Mutterlauge nicht mischbaren Flüssigkeitsschicht.

Bei der grossen Erfahrung und dem meisterhaften allbekannten Geschick des Verfassers dieser Entgegnung in ähnlichen feinen physikalischen Untersuchungen mochte wohl allgemein angenommen werden, dass damit die so ganz und gar nicht in den Rahmen der damaligen Vorstellungen passende Neuerung<sup>2)</sup> endgültig beseitigt sei.

Bald gelang indes der Nachweis<sup>3)</sup>, dass die fraglichen Versuche durchaus nicht gegen, sondern für die Existenz flüssiger Krystalle sprechen und geradezu einen sehr schätzenswerten Beitrag zu deren Kenntnis bilden.

Dass die flüssigen Krystalle keine breiartigen Massen sind, folgt übrigens schon aus den chemischen Untersuchungen Reinitzer's<sup>4)</sup> und Gattermann's<sup>5)</sup>, welche gezeigt haben, dass die fraglichen Stoffe durchaus homogen sind, ferner auch aus den Arbeiten von Schenck<sup>6)</sup>, Schenck und Schneider<sup>7)</sup>,

1) G. Quincke, Wied. Ann. **53**. p. 613. 1894.

2) Jacques Boyer leitet ein Referat in Cosmos, 4. Septbr. 1897, Nr. 658, p. 291 betitelt: „Les Crystaux Liquides“ mit folgenden Worten ein: „La vue de ce titre procurera à quelques lecteurs un moment de douce gaieté (j'en suis bien aise), et ils se demanderont, en passant mon article (cela me va moins bien), comment une revue sérieuse peut-elle insérer une élucubration si contraire au bon sens? Pour me disculper, je répondrai comme l'écolier pris en faute: je n'y suis pour rien, adressez-vous à l'auteur de cette bizarre dénomination, le Dr. Lehmann de Carlsruhe.“

3) O. Lehmann, Wied. Ann. **56**. p. 771. 1895.

4) Fr. Reinitzer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **94**. (2) p. 719. 1888; **97**. (1) p. 167. 1888.

5) L. Gattermann, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **23**. p. 1738. 1890.

6) R. Schenck, Habilitationsschrift, Marburg 1897; Zeitsch. f. phys. Chem. **28**. p. 280. 1899.

7) R. Schenck u. Fr. Schneider, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. p. 546. 1899.

A begg und Seitz<sup>1)</sup> und denjenigen von Hulett<sup>2)</sup>, aus welchen hervorgeht, dass sich weder durch Filtriren, noch durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln ein fester Körper aus dem angeblichen Brei abscheiden lässt, dass dieser Brei sich mechanischen Einwirkungen gegenüber durchaus nicht wie ein Brei verhält, sondern sogar leichter beweglich ist als die daraus bei höherer Temperatur entstehende isotrope Flüssigkeit (d. h. geringere innere Reibung besitzt), dass dagegen die Dielektricitätsconstante für beide Flüssigkeiten sehr nahe gleich ist, während sie im Falle der Anwesenheit fester Partikelchen in der einen Flüssigkeit für diese sehr wesentlich kleiner sein müsste, endlich dass die Umwandlungstemperaturen der flüssigen Krystalle auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln durchaus constante, genau bestimmbare sind, obschon sie sich bei Zumischung fremder Stoffe und bei Aenderung des Druckes ganz den für reine Substanzen gültigen Gesetzen entsprechend ändern und zwar in ausserordentlich hohem Maasse, sodass man hieraus Nutzen ziehen kann zu genauer Bestimmung des Moleculargewichtes organischer Stoffe.

Retgers<sup>3)</sup>, ein durch die Gründlichkeit und Genauigkeit seiner Untersuchungen in weiten Kreisen bekannter und hochgeschätzter Forscher auf krystallographischem Gebiete giebt zu, dass es sich um reine Flüssigkeiten handle und dass sie in mancher Hinsicht gleiches Verhalten zeigen wie Krystalle, bestreitet aber aufs entschiedenste, dass man sie als flüssige „Krystalle“ bezeichnen dürfe. Tammann<sup>4)</sup> und Schaum<sup>5)</sup> umgekehrt erkennen wohl die krystallinische Natur der Körper an, bestreiten aber, dass man sie zu den Flüssigkeiten rechnen dürfe.

Es wird also zunächst festzustellen sein, was ist ein Krystall?<sup>6)</sup> Sodann, wann ist ein Körper flüssig?

1) R. A. begg u. W. Seitz, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **19**. p. 491. 1899.

2) G. A. Hulett, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **28**. p. 629. 1899; vgl. auch W. Ostwald, *Lehrb. d. allgem. Chem.* (2) **2**. p. 393. 1897.

3) J. W. Retgers, *Neues Jahrb. f. Min.* **2**. p. 167. 1895; *Zeitschr. f. phys. Chem.* **14**. p. 34. 1894.

4) G. Tammann, *Wied. Ann.* **62**. p. 284. 1897. Vgl. auch Abschn. XXII.

5) K. Schaum, *Dissertation Marburg*, 1897; *Liebig's Ann.* **300**. p. 208. 1898.

6) O. Lehmann, *Zeitschr. f. Krystallographie* **18**. p. 457. 1890.

### I. Die bisherigen Definitionen des Krystallbegriffes.

Noch bis ins 18. Jahrhundert herrschte allgemein die Ansicht, die Krystalle seien ebenso wie die Tiere und Pflanzen *Individuen*, ja man suchte wohl umgekehrt die Entstehung der Organismen als einen Krystallisationsvorgang aufzufassen — man denke nur an die Krystallisation des Homunculus im zweiten Teil von Goethe's Faust.

Später änderten sich wohl im allgemeinen die Ansichten, doch gab das eigentümliche Vermögen verletzter Krystalle, in die Mutterlauge eingebracht, wieder auszuheilen<sup>1)</sup>, und namentlich die Bildung zierlich gegliederter, an organische Bildungen erinnernder Skelette<sup>2)</sup>, wofür z. B. die Schneesterne ein allbekanntes Beispiel bieten, immer wieder aufs neue Anlass, auf die alten Vorstellungen zurückzukommen und selbst Retgers betrachtet einen Krystall als ein „*Individuum*“ und als sein wichtigstes, für ihn charakteristisches Kennzeichen seine „*regelmässige, von ebenen Flächen begrenzte Gestalt*“.

„Ein Krystall,“ sagt er, „ist ein von natürlichen ebenen Flächen umgrenztes, mehr oder weniger ausgebildetes, festes Individuum . . . Ebenso wie eine Pflanze oder ein Tier hat ein Krystall ein Jugendstadium des raschen Wachstums und einen erwachsenen Zustand, wo er trotz reichlichster Nahrungszufuhr nicht grösser werden kann.“ . . .

„Dass die von Lehmann entdeckten Flüssigkeiten doppelbrechend sind, hieran ist nach seinen Beschreibungen und Abbildungen nicht zu zweifeln; aber zu einem Krystall ist doch noch mehr nötig, vor allem die Fähigkeit sich zu facetieren, d. h. sich mit ebenen Flächen zu versehen.“

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 1. p. 309. 1888; Fr. Scharff, *Neues Jahrb. f. Min.* 1876. p. 24; A. Rauber, *Die Regeneration der Krystalle.* Leipzig, Besold. 1896.

2) Martin Frobenius Ledermüller's, *Hochfürstl. Brandenburg-Culmbachischen Justiz-Raths*, wie auch d. *Kays. Akad. d. Naturf. u. d. Deutsch. Gesellsch. zu Altdorf Mitglieds*, *Mikroskopische Gemüths- und Augenergötzung*, Verlag von Adam Wolfgang Winterschmidt, Kupferstecher in Nürnberg 1763; M. Vogelsang, *Die Krystallisation*, herausgegeben von F. Zirkel, Bonn 1875; A. Famintzin, *Mém. Acad. St. Petersburg* (32) 7. p. 10. 1884; Butley, *Mineralog. Mag.* 9. p. 261. 1891.

Retgers übersieht hierbei ganz, dass schon in meiner ersten Abhandlung über Krystallwachstum<sup>1)</sup> der Nachweis geführt wurde, dass alle diese Eigentümlichkeiten des Wachstums ihre einfache Erklärung darin finden, dass den Ecken und Kanten des wachsenden Krystalles am reichlichsten Material zuströmt, während auf den Flächen das Wachstum beeinträchtigt wird durch Anhäufung von Verunreinigungen und Freiwerden von Krystallisationswärme (Hofbildung).<sup>2)</sup> Es giebt kein Wachstumscentrum im Krystall, keine Wachstumsachsen<sup>3)</sup>, die von diesem Centrum ausgehen, jeder kleinste Splitter verhält sich genau ebenso wie das Ganze, die Krystalle sind keineswegs unteilbare Wesen — Individuen —, sondern allenfalls Aggregate von solchen, von Atomen oder Molecülen.

Einen Menschen kann man unbeschadet seiner Existenz nicht einmal in Gedanken in zwei Teile zerschneiden, wohl aber einen Krystall.

Ganz entgegengesetzter Ansicht ist nun Retgers. Ein verletzter oder durch Schleifen in andere Form gebrachter Krystall ist nach ihm kein Krystall mehr. Mit aller Entschiedenheit lehnt er es ab, z. B. einen zur Kugel geschliffenen Kalkspatkrystall oder ein Spaltungsrhomboeder als Krystall anzuerkennen, deshalb, weil Schleif- oder Spaltflächen keine „natürlichen“ sind.

Max Bauer<sup>4)</sup> macht, von ähnlichen Anschauungen ausgehend, den Vorschlag, zu unterscheiden zwischen „Krystallen“ und „krystallisirten Stoffen“.

Aber wo ist denn die Grenze? Soll etwa ein Bergkrystall deshalb, weil ihm ein winziges Stück an einer Ecke abgeschlagen ist, oder weil eine Fläche nicht vollkommen eben, sondern schwach gestreift ist, nicht als „Krystall“ gelten,

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallographie 1. p. 433. 1877; vgl. auch O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 320. 1888.

2) Ist die auskrystallisirende Substanz der Lösung mehr oder weniger dissociirt, so findet im Hofe der Krystalle fortwährende Neubildung derselben statt und je nach der Geschwindigkeit dieser Umbildung wird der Hof mehr oder weniger ausgedehnt und somit ebenfalls das Wachstum des Krystalles beeinflusst. Vgl. auch Molecularphysik 1. p. 623. 1888.

3) A. Knop, Molecularconstitution und Wachstum der Krystalle. Leipzig, Haessel 1867; A. Rauber, l. c.

4) M. Bauer, Lehrb. d. Mineralogie p. 10 u. 11. 1886.

sondern unter die „krystallisirten Stoffe“ oder im zweiten Fall nach Retgers unter die „unentwickelten Krystalle“ eingereiht werden? Wollten wir so peinlich genau sein, so gäbe es in der Natur überhaupt keine Krystalle, denn jeder Krystall einer Mineralien- oder Chemikaliensammlung hat irgend eine kleine Unvollkommenheit.

Von minimalen Störungen der Form bis zu den in Frage stehenden giebt es aber eine *continuirliche Reihe von Uebergängen*. Nirgendwo lässt sich eine Grenze ziehen. Wir müssen also selbst ein aus Bergkrystall geschliffenes Brillenglas oder ein reich verästeltes Salmiakskelett im vollen Sinne des Wortes als Krystall anerkennen.

Nicht die bei freiem, ungestörtem Wachstum entstandene äussere Form ist es also, was das Wesen eines Krystalles ausmacht, sondern das, was dieselbe bedingt, die Abhängigkeit des Krystallwachstums von der Richtung, die *Anisotropie* der Substanz, welche auch dadurch zum Ausdruck kommt, dass überhaupt alle physikalischen Eigenschaften, welche sich mit der Richtung ändern können, wirklich davon abhängen. Diese sind: die Schubelastizität, die äussere und innere Reibung, die Cohäsion und Adhäsion, die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität, die magnetische Permeabilität und die Dielektricitätsconstante, sowie die davon abhängigen, namentlich die Ausbreitungsgeschwindigkeit und die Absorption des Lichtes.

Mit Recht defintirt deshalb Groth<sup>1)</sup> in seinem Lehrbuch der physikalischen Krystallographie: „*Ein Krystall ist ein homogener anisotroper fester Körper*“. Die Form wird gar nicht erwähnt.

Aber auch gegen diese, wohl meist angenommene Definition lassen sich Bedenken geltend machen, zunächst gegen das den Krystallen zugeschriebene Attribut der „*Homogenität*“. Stellen wir uns ein zu einem Lampencylinder zusammengebogenes Glimmerblatt vor. Durch das Zusammenbiegen kann doch wohl seine krystallinische Natur nicht verloren gegangen sein und doch ist es nicht mehr streng als homogener Körper zu betrachten. Die zierlichen Eisblumen an Fensterscheiben, die gewundenen Bergkrystalle, gebogene Blei- oder Goldkrystalle

---

1) P. Groth, Phys. Krystallographie 3. p. 245. 1895.

müssen sicherlich auch zu den Krystallen gerechnet werden; denn es giebt unzählige *lückenlose Uebergänge zu vollkommen homogenen Krystallen*.

Gleiches gilt von den nach aussen hin violett gefärbten, innen farblosen Octaedern, die sich aus einer Lösung von Alaun gebildet haben, der man während der Krystallisation in steigendem Maasse Chromalaun zusetzte, obschon sie doch nicht einmal chemisch homogen sind.

Lässt man Meconsäure aus mit Anilinviolett gefärbter Lösung krystallisiren, so tritt in immer zunehmendem Maasse eine trichitische Zerfaserung und Violettfräbung der ursprünglich farblosen Krystalle ein, und das Endergebnis ist ein in annähernd radiale Fasern verzweigter kugelförmiger Krystall, ein sogenannter Sphärokrystall.<sup>1)</sup> Auch von diesen sowohl physikalisch als chemisch inhomogenen Sphärokrystallen zu vollkommen homogenen Krystallen giebt es *stetige Uebergänge*; nirgends zeigt sich eine Grenze, die Homogenität muss also gleichfalls aus der Definition des Begriffes Krystall gestrichen werden.

Kann man nun aber sagen, jeder anisotrope feste Körper, gleichviel ob homogen oder nicht, sei ein Krystall?

Dann wäre ein Stück Holz auch ein Krystall und das ist es sicher nicht! Wirklich lässt sich, wie ich gezeigt habe<sup>2)</sup>, noch eine Eigenschaft angeben, die ausschliesslich den Krystallen zukommt, die „*Wachstumsfähigkeit*“. Man könnte einwenden — und derartige Einwände sind von Ostwald, Retgers und Schaum<sup>3)</sup> wirklich gemacht worden — der verkohlte Docht einer Talgkerze, welcher ein anisotroper Körper ist und sich durch Ablagerung von Russdendriten vergrössert, müsste unter solchen Umständen auch als Krystall bezeichnet werden!

Solches Wachstum ist aber, wie man sich leicht klarlegen kann, keineswegs vergleichbar mit dem eines Krystalles, denn bei diesem sind die neu sich anlagernden Schichten in genau

---

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 51. p. 47. 1894; Zeitschr. f. Krystallographie 18. p. 457. 1890.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallographie 18. p. 457. 1890.

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 7. p. 227. 1891; J. W. Retgers, Neues Jahrb. f. Min. 1895. p. 167; K. Schaum, Dissertation, Marburg 1897.

der gleichen Weise (oder bei Mischkrystallen, wenigstens in nur wenig abweichender Weise) anisotrop wie der vorhandene Kern, bei den Russdendriten dagegen nicht. Man wird somit genauer als das, was den krystallisirten Zustand kennzeichnet, angeben müssen, das Auftreten einer Art „*molecularer Richtkraft*“, wie ich vorläufig kurz sagen will, welche die neu sich ansetzenden Teilchen zwingt, sich in ganz bestimmter Stellung, etwa parallel den bereits vorhandenen anzusetzen.

Definiren wir also: „*Ein Krystall ist ein anisotroper fester Körper, welcher moleculare Richtkraft auszuüben vermag*“, so umfasst diese Definition sowohl die vollkommenen, wie auch die in ihrer Ausbildung hinsichtlich der Form oder der Structur gestörten Krystalle, ist also scheinbar unanfechtbar.

Die Auffindung von anisotropen Flüssigkeiten, welche gleichfalls moleculare Richtkraft besitzen, d. h. deren Tropfen beim Wachstum in den neu hinzugekommenen Schichten dieselbe Anisotropie zeigen und ihre regelmässige innere Structur immer bewahren, wie stark man sie auch in strömende Bewegung versetzen oder durcheinander rühren mag, stellt nun aber die Richtigkeit auch dieser Definition in Frage, das Attribut „fest“ erscheint nicht nur überflüssig, sondern geradezu unzulässig.

Man hat hiergegen geltend gemacht, es empfehle sich, um eine Störung der gewohnten Definitionen zu vermeiden, einfach *festzusetzen*, dass nur *feste* anisotrope Körper als Krystalle bezeichnet werden dürfen, dass dagegen anisotrope Flüssigkeiten mit einem anderen Namen belegt und von der Krystallographie ausgeschlossen bleiben sollen. Dieser Einwand kommt in der That in sämlichen, seit Entdeckung der flüssigen Krystalle erschienenen Lehrbüchern der Physik und Krystallographie zum Ausdruck und es sind auch Vorschläge gemacht worden, die flüssigen Krystalle einfach unter die „doppelbrechenden Flüssigkeiten“ oder unter die infolge von „Spannungen“ doppelbrechenden Körper oder die „optischen Anomalien“ einzureihen.

Im Folgenden soll nun mit aller Ausführlichkeit dargelegt werden, dass auch diese Einwände unberechtigt sind, dass sich eine continuirliche Reihe von Uebergängen zwischen festen und flüssigen Krystallen herstellen lässt, dass nirgendwo eine



Grenze gezogen werden kann, dass wir somit die fraglichen Flüssigkeiten nicht nur als „flüssige Krystalle“ bezeichnen dürfen, sondern *müssen*, und dass es keine Schwierigkeiten bereitet, dieselben in die bekannten Systeme einzureihen, während ein Zusammenhang mit den optischen Anomalien, der Doppelbrechung durch Spannung etc., wenigstens in dem gemeinten Sinne, völlig fehlt.

## II. Flüssige Krystalle mit parallelen Molecülen.

Bezüglich der Entdeckung der flüssigen Krystalle und der Art ihrer Herstellung sei auf die eingangs citirte Abhandlung<sup>1)</sup> verwiesen. Dort wird auch nachgewiesen, dass die flüssigkrystallinische Modification der untersuchten Stoffe, z. B. von p-Azoxyphenetol, welches im Folgenden speciell näher betrachtet werden soll, zu der gewöhnlichen festen Modification im Verhältnis der Enantiotropie<sup>2)</sup> steht. Es ist nun eine fast allgemein zu beobachtende Erscheinung, dass bei enantiotropen Umwandlungen die neue Modification regelmässig orientirt gegen die früher vorhandene auftritt<sup>3)</sup>, man kann somit erwarten, und der Versuch hat auch diese Erwartung bestätigt<sup>4)</sup>, dass gleiches für die Bildung der flüssigen Krystalle gelten wird.

Würde man die Umwandlung eines festen Krystalles in die flüssigkrystallinische Modification bewirken, während derselbe ringsum frei in einer specifisch gleich schweren Flüssigkeit schwebt, so wäre freilich von einer solchen Beziehung zwischen der Orientirung der Molecüle vor und nach der Umwandlung nichts zu bemerken, denn der flüssig gewordene Krystall würde sich sofort in einen Tropfen zusammenziehen, in welchem die Molecüle nicht mehr, wie in dem festen Krystall, parallel gestellt sind, sodass ein directer Vergleich der Structures unmöglich ist.

Erhitzt man aber eine dünne Schicht des Präparates (Azoxyphenetol), welche zwischen Objectträger und Deckglas

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 40. p. 401. 1890.

2) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 119. 1888.

3) l. c. p. 157 ff.

4) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. p. 525. 1890.

eingeschlossen ist, also beiderseits an Glasflächen angrenzt, so wird eine derartige mit Umstellung der Molecüle verbundene Contraction der Masse bei der Umwandlung verhindert, denn die an der Oberfläche befindlichen Molecüle werden durch die Adsorptionskraft des Glases in der Stellung, in welcher sie sich aus den Molecülen der festen Substanz gebildet haben, festgehalten, und damit entfällt auch für die übrigen jeder Grund, eine andere Stellung als diese einzunehmen; sie werden vielmehr infolge der Wirkung der molecularen Richtkraft suchen, alle ihre den festgehaltenen Molecülen parallele Lage zu bewahren. Dies ist in der That der Fall, wie man besonders gut erkennen kann, wenn die Erhitzung des Präparates zwischen gekreuzten Nicols vorgenommen wird. Die ursprünglich vorhandenen nadelförmigen Krystalle, welche je nach ihrer Dicke und Richtung im Gesichtsfelde hell oder dunkel, oder farbig erscheinen, verschwinden bei Ueberschreitung der Umwandlungstemperatur, aber ihre *Contouren bleiben erhalten*, nur die Verteilung von hell und dunkel wird eine andere, doch so, dass beim Drehen des Präparates wieder *jeder Krystall ebenso einheitlich auslöscht wie zuvor*, sodass also allenthalben die Molecüle dieselbe Stellung haben — kurz ausgedrückt, „parallel“ sein — müssen. Selbst wenn man die Temperatur etwas über die Umwandlungstemperatur in die isotrope Flüssigkeit steigert, *treten beim Wiedererkalten genau dieselben einheitlich auslöschenden flüssigen Krystalle wieder auf*, augenscheinlich deshalb, weil sich unter solchen Umständen die am Glase haftende Molecülschicht nicht umwandelt. Nur wenn die Umwandlungstemperatur erheblich überschritten wird, bilden sich beim Abkühlen anders geartete flüssige Krystalle, nämlich unregelmässige Complexe von Tropfen.

Der Versuch lehrt also zugleich, dass die *Umwandlungstemperatur durch Contact mit einer völlig indifferenten Substanz beeinflusst werden kann*, was scheinbar thermodynamischen Gesetzen widerspricht, aber nur dann, wenn man übersieht, dass dieser Einfluss sich nur auf eine Schicht von molecularer Dicke erstreckt. Würde die indifferente Substanz molecular mit der umwandlungsfähigen gemischt sein, einen Mischkrystall mit derselben bilden, so würde allerdings die Aenderung der Umwandlungstemperatur sich auf die ganze Masse erstrecken,

was mit den Beobachtungen<sup>1)</sup> gut übereinstimmt. Derselbe Einfluss des Contactes zweier Substanzen lässt sich übrigens naturgemäss auch beim Schmelzpunkt beobachten<sup>2)</sup> und der Umstand, dass zur Ueberkühlung mancher geschmolzener Körper und somit zur Erzielung labiler monotroper Modificationen erhebliche Erhitzung über den Schmelzpunkt erforderlich ist, mag darauf zurückzuführen sein, dass auch bei Erhitzung über den Schmelzpunkt an der Wand des Gefässes noch eine Schicht fester Substanz von nur molecularer Dicke übrig bleibt, zu deren Beseitigung eine erhebliche Erhitzung über den Schmelzpunkt notwendig ist. Insofern diese Schmelzpunktänderungen mit dem Moleculargewicht in Beziehung stehen, läge hier eine Methode vor, das Moleculargewicht durch Studien über unterkühlte Schmelzen zu ermitteln.

Um nun die Beziehung zwischen der Orientirung der flüssigen Krystalle und der der festen, aus welchen sie entstanden sind, zu ermitteln, war es nötig, zunächst die Form der letzteren zu bestimmen. Die mir zur Verfügung stehenden makroskopischen Krystalle waren zu einer solchen Bestimmung zu unvollkommen, das Material auch unzureichend um neue, bessere herzustellen. Ich habe deshalb versucht, durch mikroskopische Beobachtung wenigstens oberflächlich die Form festzustellen. Auf genauere Messung wurde verzichtet, da sich bei ausreichender Quantität des Stoffes leicht gut messbare grosse Krystalle züchten lassen, somit eine ungenaue mikroskopische Bestimmung keinen Zweck hatte. Als Lösungsmittel wurden namentlich Mineralöl, Bromnaphtalin und Methylenjodid benutzt.

Der Versuch ergab, dass *p*-Azoxyphenetol dimorph ist. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modification tritt in tafelförmigen monoklinen Krystallen auf. Tafelebene ist das dritte Pinakoid<sup>3)</sup>, die Umgrenzung der Tafel ein Prisma dritter Art, der Kantenwinkel derselben  $34^{\circ}$ , die Schiefe der Axe  $24^{\circ}$ . Im polarisirten Lichte erscheinen die Krystalle gelb, wenn die Schwingungsebene (kurze Nicoldiagonale) der langen Diagonale

1) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 788. 1888.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. 24. p. 1. 1885; 51. p. 66. 1894.

3) Die Bezeichnungen nach Groth, Phys. Krystallographie, 3. Aufl. p. 359. 1895.

der Tafeln parallel ist, farblos in der dazu senkrechten Stellung. Ausser den genannten Flächen tritt noch ein Pinakoid zweiter Art auf, welches häufig vorherrschend wird, sodass die Krystalle nicht mehr tafelförmig, sondern nadelartig erscheinen und sich nur schwer von den ebenfalls nadelartigen und in gleicher Weise dichroitischen Krystallen der labilen Modification unterscheiden lassen, um so weniger, als diese gleichzeitig auftreten und nur geringe Neigung zur Umwandlung zeigen. Erst bei längerem Nebeneinanderliegen der beiden Krystallarten in der Lösung werden allmählich die labilen von den stabilen aufgezehrt.

Vermutlich sind auch die aus dem Schmelzfluss sich auscheidenden Nadeln Krystalle der labilen Modification. In einer Lage liegen die Auslöschungsrichtungen der Längsrichtung parallel und die Nadeln erscheinen im polarisirten Licht gelb, wenn die Schwingungsrichtung mit der Längsrichtung übereinstimmt, senkrecht dazu farblos, das System scheint also ebenfalls das monosymmetrische zu sein. Eine weitergehende Aehnlichkeit mit den Nadeln der stabilen Krystalle ist nicht vorhanden, denn wendet man die labilen Nadeln um  $90^\circ$ , so sind die Auslöschungen nicht mehr parallel der Längsrichtung, sondern eine derselben läuft ungefähr parallel der kurzen (einen Kantenwinkel von  $27^\circ$  bildenden) Endfläche. Der Winkel beträgt indess nur etwa  $14^\circ$  und diese Richtung ist auch diejenige Richtung der Lichtschwingungen, bei welcher die Krystalle gelb erscheinen, während sie bei der dazu senkrechten Richtung farblos bleiben.

Tritt nun bei einem in dieser Lage befindlichen Krystall, welcher beiderseits an Glasflächen adhärirt, Umwandlung in die flüssig krystallinische Modification ein, so haben nach der Umwandlung die Auslöschungsrichtungen dieselbe Lage wie zuvor, d. h. war der Krystall vor der Umwandlung in Dunkelstellung zwischen gekreuzten Nicols, so ist es auch der an seine Stelle getretene, als Pseudomorphose aufzufassende, flüssige Krystall. Auch die Richtungen grösster und kleinster Lichtabsorption stimmen überein, denn befand sich der Krystall im polarisirten Lichte in der Lage, in welcher er intensiv gelb erschien, so erscheint er auch nach der Umwandlung intensiv gelb gefärbt, während für die dazu um  $90^\circ$  verdrehte Stellung

das Präparat in beiden Fällen farblos erscheint. Die flüssigen Krystalle besitzen somit denselben Dichroismus wie die festen.

Schiebt man in das Ocular des Mikroskopes an der Stelle, wo das objective Bild des Präparates entsteht, einen Gypskeil ein, dessen Hauptschwingungsrichtungen gegen die der gekreuzten Nicols um  $45^\circ$  verdreht sind und untersucht, bei welcher Stellung des Krystalles Additionsfarben und bei welcher Subtractionsfarben auftreten, so ergibt sich, dass auch in dieser Beziehung Uebereinstimmung stattfindet, d. h. dass die grössten und kleinsten Axen der Fresnel'schen Schnittellipse sich decken, und zwar erweist sich die Schwingungsrichtung, für welche die Krystalle gelb erscheinen als diejenige, welche die kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit, somit den grösseren Brechungsexponenten besitzt.

Findet die Umwandlung der nadelförmigen Krystalle in der Stellung statt, bei welcher die Auslöschungsrichtungen den Kanten parallel laufen, so ist dies nach der Umwandlung nicht mehr der Fall und gleiches gilt für den Dichroismus, sowie für die Lage der Fresnel'schen Schnittellipse. Die Verdrehung dieser Richtungen durch die Umwandlung beträgt etwa  $45^\circ$ .

Um auch ein Urteil zu bekommen über die Form der Fresnel'schen Ellipse, wurden sowohl für den festen, wie für den flüssig krystallinenischen Zustand, wenigstens annäherungsweise die beiden Brechungsexponenten bestimmt und zwar durch Anwendung stark brechender Flüssigkeiten. Krystalle von festem Azoxyphenetol waren in einer geeigneten Mischung von Bromnaphtalin und Alkohol etwa vom Brechungsexponenten 1,5 unsichtbar, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes solche Lage hatte, dass sie farblos erschienen. Um die Contouren bei derjenigen Lage der Schwingungsrichtung, bei welcher die Farbe intensiv gelb war, zum Verschwinden zu bringen, musste geschmolzener Schwefel, gemischt mit Methylenjodid, benutzt werden. Da in geschmolzenem Schwefel Schwefelkrystalle nahezu unsichtbar sind, muss dessen Brechungsexponent etwa = 2 sein und hiernach ergibt sich schätzungsweise derjenige des Azoxyphenetols etwa = 1,9.

Für die flüssig krystallinische Modification konnte Bromnaphtalin nicht angewendet werden. Statt dessen wurde ge-

schmolzener Zucker benutzt, in welchem Zuckerkrystalle nahezu unsichtbar sind, welcher somit etwa den Brechungsexponenten 1,5 haben muss. Auch in diesem Falle wurden die Krystalle unsichtbar, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes solche Lage hatte, dass sie farblos erschienen.

Der Brechungsexponent für die andere, der gelben Färbung entsprechende Lage ergab sich durch Vergleich mit geschmolzenem Schwefel. Man konnte erkennen, dass der Brechungsexponent etwas kleiner ist als für die feste Substanz, etwa = 1,8. Aehnliche Resultate wurden auch erzielt durch Aufsaugen der flüssigen Masse in sehr engen, relativ dickwandigen, gläsernen Capillarröhren, welche sodann unter dem Mikroskop in einer Flüssigkeit von gleichem Brechungsexponenten betrachtet und in dieser bis zum Umwandlungspunkt in die flüssig krystallinische Modification oder bis zum Schmelzpunkt der flüssigen Krystalle (Umwandlungspunkt in die isotrop flüssige Modification) erhitzt wurden.

Auch die Interferenzfarben eines mikroskopischen Präparates von Azoxyphenetol zwischen gekreuzten Nicols führten zu gleichem Ergebnis. Zunächst liess sich unter Anwendung eines compensirenden Gypskeiles im Ocular oder eines Spectraloculars leicht constatiren, dass die *Interferenzfarben für festes und flüssig krystallinisches Azoxyphenetol von gleicher Dicke<sup>1)</sup> nahezu gleich sind, dass aber für das flüssig krystallinische die Differenz der Brechungsexponenten etwas kleiner ist.* Der Zusammenhang der Interferenzfarben mit der Dicke der Präparate auch nach dem Uebergang in die flüssig krystallinische Modification konnte nach diesen Methoden sehr gründlich studirt und so insbesondere auch nachgewiesen werden, dass die flüssigen Krystalle mit parallel gestellten Moleculen im Innern ebenso wie die festen durchaus homogen sein können, *insofern der Gangunterschied der Strahlen der Dicke proportional ist*, sodass es also möglich wäre, aus der Dicke des Präparates und der Differenz der Brechungsexponenten die Interferenzfarbe voraus zu berechnen.

Der thatsächlichen Ausführung dieser Berechnung stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dass eine genaue Bestimmung

---

1) d. h. für dieselbe Stelle vor und nach der Umwandlung

der Dicke (falls man nicht die beobachteten Interferenzerscheinungen bei den festen Krystallen hierzu verwerten will) nicht ganz leicht ist. Die Mikrometerschraube des Mikroskopes, welche nur hundertstel Millimeter zu messen gestattete, war unzureichend. Ein Glimmerblättchen von ein Tausendstel Millimeter Dicke gleichzeitig unter das Deckglas gebracht, erwies sich als erheblich dicker als die gewöhnlich benutzten Präparate, sodass anzunehmen ist, dass deren Dicke zwischen 0,001 und 0,0001 mm schwankt.

Ein Gypsblättchen von Rot erster Ordnung hat eine Dicke von 0,05642, der Unterschied der beiden Brechungsexponenten beträgt 0,00977.<sup>1)</sup> Da die Doppelbrechung des festen Azoxyphenetols etwa 40 mal so gross ist als die von Gyps, wird somit die Dicke eines Präparates, welches das Rot erster Ordnung zeigt, etwa 0,0018 mm betragen müssen. Wurde das Deckglas ohne Zwischenfügung des Präparates lose auf den Objectträger gelegt, sodass der Zwischenraum nur Luft enthielt, so zeigte das reflectirte Licht Interferenzfarben sechster Ordnung, entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,0016 mm. Auch diese Betrachtungen bestätigen also das Ergebnis, dass die Dicke der Präparate gewöhnlich etwa 0,001 mm beträgt.

Durch Compensation mittels des Gypskeiles liess sich auch ein Urtheil über die *Dispersion* gewinnen. Combinirt man einen Gypskeil mit einem Gypsblättchen von gleichförmiger Dicke, sodass Subtractionsfarben entstehen, so zeigen sich sämtliche Farbstreifen verschoben und hinter dem der Stelle gleicher Dicke beider Gypspräparate entsprechenden schwarzen Streifen, welcher beim Fehlen des Gypsblättchens an der Schneide des Keiles liegt, wiederholen sich alle Farbstreifen in umgekehrter Folge wie bei einem Babinet'schen Compensator. Bei Anwendung eines Präparates von Azoxyphenetol trat nun aber an Stelle des schwarzen Streifens ein Streifen auf, welcher links violett, rechts grün war. Der nächstgelegene Streifen rechts war links ziegelrot, rechts blaugrün, der nächste Streifen links: rechts citronengelb, links ultramarinblau. Aehnliche Unterschiede gegenüber den bei Anwendung eines Gypsblättchens auftretenden Farben zeigten sich bei den folgenden Streifen.

---

1) T. Liebisch, Phys. Krystallographie p. 471. 1891.

Die Dispersion des Azoxyphenetols ist somit erheblich verschieden von derjenigen von Gyps. Wurde statt Azoxyphenetol Pikrinsäure benutzt, so war die Ordnung der Farben gerade umgekehrt. Flüssig krystallinisches Azoxyphenetol zeigte gleiche Farben wie festes, besitzt also nahe gleiche Dispersion wie dieses.

### III. Krystalltropfen in erster Hauptlage.

Beseitigt man die Adhäsion zwischen Azoxyphenetol und Glas dadurch, dass man dem Präparat eine Spur Oel (oder Colophonium) zusetzt, welches sich als dünne Schicht an die Glasflächen anlegt, so vermögen die Molecüle nach dem Uebergang in die flüssig krystallinische Modification ihre Stellung nicht mehr zu bewahren und die Masse sucht sich infolge der Wirkung der Oberflächenspannung in Tropfen zusammenzuziehen. Nimmt man reichlicher Oel, so kann man einzelne freie Tropfen bekommen. Noch deutlicher zeigt sich diese Erscheinung bei Anwendung von geschmolzenem Zucker statt des Oeles, in welchem die flüssig krystallinische Modification nicht wie in Oel löslich ist. Gewisser Complicationen wegen, die weiter unten besprochen werden, soll indes zunächst angenommen werden, dass nicht Zucker, sondern Mineralöl oder Colophonium die Krystalltropfen umgebe.

Die regelmässige innere Structur solcher „*Krystalltropfen*“ des Azoxyphenetols, wie sie kurz genannt werden sollen, verhält sich schon bei Betrachtung in gewöhnlichem Lichte durch das Auftreten eines *dunklen (eventuell hellen) Punktes mit grauem Hof* in der Mitte, wenigstens wenn die Tropfen diejenige Stellung haben, die sie bei dickeren Präparaten gewöhnlich von selbst annehmen (Fig. 1).

Der dunkle Punkt, wir wollen ihn *Symmetrie-* oder „*Kernpunkt*“ nennen, wird hervorgerufen durch eine eigentümliche Lichtbrechung, ähnlich wie bei Schlieren in inhomogenen Flüssigkeitstropfen. Schon eine oberflächliche Betrachtung erklärt die Entstehung. Da nämlich rings um den Punkt oder richtiger die *Axe*, deren Projection der Punkt ist, die „*Symmetrieaxe*“, alles symmetrisch ist, sind jedenfalls auch die Molecüle auf der Kugeloberfläche in concentrischen Kreisen angeordnet (Fig. 2). Man kann annehmen, dass ihre Längsrichtung in der Ober-



fläche liegt, denn eine andere Lage wäre nicht wohl vereinbar mit der Wirkung der Oberflächenspannung.

Da sich beim Wachstum des Tropfens hinsichtlich der Symmetrie nichts ändert, ist ferner zu schliessen, dass auch auf jeder concentrischen Kugelschale im Innern die Anordnung die gleiche sein muss.

Auf einem verticalen Durchschnitt durch die Symmetriaxe werden also die Molecüle, dieselben etwa als kleine, der Oberfläche parallele Täfelchen gedacht, eine Stellung einnehmen, wie Fig. 3 zeigt.

Somit wird ein Lichtstrahl, welcher genau im Kernpunkt den Tropfen durchdringt, weil er die Molecüle senkrecht zur Tafelenebene trifft, sich mit anderer, vielleicht grösserer Geschwindigkeit fortpflanzen, als einer, welcher in der Nähe des Randes eintritt und die Molecüle parallel zur Tafelenebene durchsetzt. Der Tropfen wird sich demnach so verhalten, als wäre sein Lichtbrechungsvermögen in der Mitte geringer und der Anblick wird infolge dessen ungefähr derselbe sein, als wäre das Licht statt durch einen kugelförmigen Tropfen, durch einen linsenartigen, in der Mitte vertieften Körper (Fig. 4) hindurchgegangen.

*Presst man den Tropfen zwischen Objectträger und Deckglas zusammen, so bleibt die Anordnung der Molecüle und mithin auch die Form des Kernpunktes ungeändert, derselbe erscheint nur im Verhältnis zur Ausdehnung des Tropfens kleiner als zuvor.*

Schärfer tritt die Structur hervor bei *Beleuchtung mit punktförmiger Lichtquelle*, d. h. bei Einschaltung eines sehr engen Diaphragmas unter den Objecttisch des Mikroskopes, oder bei Anwendung von *Töpler's Schlierenapparat*.

#### IV. Dichroismus der Tropfen in erster Hauptlage.

Bei Betrachtung im polarisirten Lichte erscheinen die Tropfen *in vier abwechselnd weiss und gelb gefärbte Sektoren* eingeteilt, entsprechend dem bei den Krystallen mit parallelen Molecülen beobachteten Dichroismus.

Wäre die Stellung der Molecüle allenthalben dieselbe wie in einer horizontalen Durchschnittsebene und wäre hier die

Lage der Indicatrix symmetrisch zur Form, so müssten die Sektoren symmetrisch zu den Nicoldiagonalen liegen. *In Wirklichkeit erscheinen (bei dickeren Präparaten) die Sektoren verdreht* (Fig. 5), woraus zu schliessen ist, dass für die an der Oberfläche liegenden Molecüle die Richtung grösster elektrischer Leitfähigkeit (Resonanzfähigkeit) schief zu der Längsrichtung liegt, wie Fig. 6 andeutet. Dies steht in guter Uebereinstimmung zu der Thatsache, dass bei der Umwandlung der festen Modification in die flüssig krystallinische, wie oben p. 660 gezeigt, die Richtung grösster Leitungsfähigkeit dieselbe schiefe Lage gegen die Kanten beibehält, welche sie vor der Umwandlung hatte. Es liegt nahe anzunehmen, dass die Kantenrichtung der Molecüle auch nach der Umwandlung den früheren Krystallkanten parallel bleibt, sodass also notwendig die Indicatrix der Molecüle schief zu der Längsrichtung liegen muss.

Wären nun einfach derartig beschaffene Molecüle in concentrischen Kreisen um einen Punkt in einer Ebene gelagert, so müssten die gelben Sektoren die in Fig. 5 angedeutete Lage haben, gleichgültig ob der *Polarisator unter oder über dem Präparat* angeordnet wird. In Wirklichkeit verhält sich dies anders. Befindet sich der polarisirende Nicol unter dem Präparat in solcher Stellung, dass die kurze Diagonale, somit die Schwingungsrichtung des Lichtes, von links nach rechts verläuft, so liegen die gelben Sektoren links oben und rechts unten wie in der Figur. Setzt man aber den Nicol in gleicher Lage über das Präparat, so erhalten die gelben Sektoren die gerade entgegengesetzte Stellung, sie befinden sich nun links unten und rechts oben. Man muss, um sie in die frühere Lage zurückzuführen, den Nicol um  $90^{\circ}$  drehen.

Demjenigen, der gewohnt ist, mit gewöhnlichen festen Krystallen zu arbeiten, erscheint ein solcher Einfluss der Stellung des Polarisators vor oder hinter dem Präparat völlig paradox und unmöglich<sup>1)</sup> und in der That zeigt sich die Erscheinung weder bei den Krystallen der festen Modification

---

1) Da ich gewohnt war, bald mit unterem, bald mit oberem Nicol zu arbeiten, erhielt ich früher aus diesem Grunde immer sich widersprechende Resultate.

des Azoxyphenetols, noch bei den flüssigen Krystallen mit parallel gestellten Molecülen. Dass sie aber bei den Krystalltropfen auftreten muss, ergibt sich in einfacher Weise als Consequenz unserer Annahme bez. der Constitution der Krystalltropfen, da auf der Unterseite der Tropfen, wie aus Fig. 7 zu erkennen, welche eine Seitenansicht des Tropfens darstellt, die Lage der Molecüle für einen von oben herabsehenden Beobachter gerade die entgegengesetzte ist, wie die der Molecüle auf der Oberseite. Für die unteren verläuft die Richtung grösster elektrischer Leitfähigkeit (Resonanzfähigkeit) in den Sektoren links oben und rechts unten von links nach rechts, für die oberen von oben nach unten. Hat also der Polarisator die angegebene Stellung unter dem Präparat, so lässt die untere Molecülschicht nur gelbes Licht durch, die Sektoren erscheinen somit gelb.

Die entgegengesetzt liegenden Sektoren lassen in der unteren Molecülschicht weisses Licht durch. Wäre nun ausser dieser nur die oberste Molecülschicht vorhanden, in welcher die Richtung grösster Leitungsfähigkeit um  $90^\circ$  gegen die in der unteren verdreht ist, so würde das Licht nicht als weisses austreten können, sondern ebenfalls teilweise absorbiert werden, sodass auch diese Sektoren gelb erscheinen würden. Weil nun aber der Zwischenraum ebenfalls mit Molecülen ausgefüllt ist, deren Anordnung an die bekannte Glimmercombination von Reusch erinnert, durch welche *die Polarisationssebene des Lichtes gedreht wird*, so wird, falls die hierdurch bedingte Drehung der Polarisationssebene  $90^\circ$  beträgt, das weisse Licht ungehindert austreten können<sup>1)</sup>, denn seine Schwingungsrichtung ist nunmehr um  $90^\circ$  gegen die Richtung grösster Leitfähigkeit verdreht. Beträgt die Drehung weniger als  $90^\circ$ , so werden die Sektoren, statt rein weiss, mehr oder weniger gelblich erscheinen, immerhin aber sich deutlich abheben gegen die erst betrachteten intensiv gelben Sektoren.

Befindet sich der Polarisator über dem Präparat, so ist nur die Richtung grösster Leitfähigkeit der obersten Molecül-

1) Die gelbe Farbe der anderen Sektoren kann natürlich durch die Drehung der Polarisationssebene nicht etwa in Weiss verwandelt werden, bleibt also gelb.

schicht maassgebend. Die unteren Molecülschichten kommen nur insofern in Betracht, als durch ihre Färbung das sonst reine Weiss der nunmehr links oben und rechts unten erscheinenden weissen Sectors einen Stich ins Gelbliche erhält.

#### V. Erscheinungen zwischen gekreuzten Nicols.

Befinden sich Krystalltropfen in erster Hauptlage zwischen gekreuzten Nicols, und zwar so, dass die Schwingungsebene des unteren Nicols von links nach rechts, die des oberen von oben nach unten gerichtet ist, so bedingen beide Nicols, dass die Sectors links oben und rechts unten gelb, die anderen beiden weiss gefärbt sind, falls die Dicke des Präparates genügend gross ist, um einen Einfluss der Auslöschung einzelner Farben durch Interferenz unmerklich zu machen. Ist dies nicht der Fall, so lagert sich aus bekannten Gründen über die weissen und gelben Sectors eine *Interferenzfarbe*.

Wäre nur die mittelste Molecüllage vorhanden, in welcher unserer Annahme zufolge ähnlich wie bei Fig. 3 die Blättchen auf der Kante stehen, sodass ihre Auslöschungsrichtungen den Nicoldiagonalen parallel sind, so müsste ein *schwarzes Kreuz* auftreten, dessen Arme ebenfalls den Nicoldiagonalen parallel laufen (Fig. 8). Bei sehr dünnen Präparaten ist ein solches auch wirklich zu beobachten. Bei dickeren treten indes Complicationen ein.

Würde man nämlich noch ein Viertelundulationsglimmerblatt in den Gang der Lichtstrahlen einschalten, sodass seine Hauptschwingungsrichtungen gegen die Kreuzarme um  $45^\circ$  verdreht sind, so würde an Stelle des schwarzen Kreuzes ein helles treten, da durch das Viertelundulationsglimmerblatt das aus dem Präparat austretende Licht, ehe es den Analysator erreicht, in circularpolarisirtes verwandelt wird, welches der Analysator nicht auszulöschen vermag. In ähnlicher Weise wirken bei den Krystalltropfen die oberen Molecülschichten, deren Hauptschwingungsrichtungen in gleicher Weise wie die des Viertelundulationsglimmerblattes schief gegen die Nicoldiagonalen stehen, sodass, speciell für eine Farbe Circularpolarisation eintreten kann, also statt des schwarzen Kreuzes

ein Kreuz von dieser nicht durch den Analysator auszulöschenden Farbe sichtbar wird.

In der That beobachtet man häufig statt des schwarzen ein *rotes* oder *grünes Kreuz* (Fig. 9) oder ein solches, welches in der Mitte rot, an den Enden grün, oder hier ebenfalls rot, aber zwischen den Enden und der Mitte grün ist und dergl. Ersetzt man z. B. beim Auftreten eines roten Kreuzes das zur Beleuchtung benutzte weisse Licht durch rotes, so erscheint der ganze Tropfen gleichmässig rot, ein Kreuz ist nicht sichtbar; wird aber z. B. blaues oder grünes Licht benutzt, so erscheint ein schwarzes Kreuz, weil für diese Farben die Circularpolarisation nicht eintritt.

Fügt man noch ein dünnes Glimmerblättchen hinzu, so nehmen die nach rechts und links verlaufenden Kreuzarme eine andere Farbe an, als die nach oben und unten gerichteten. Man kann dies so deuten, dass im einen Falle die Drehungsrichtung des circularen Lichtes die entgegengesetzte ist, wie im anderen.

In den Sektoren zwischen den Kreuzarmen werden zwei entgegengesetzt circulare Strahlen entstehen, welche sich zu einer geradlinigen Schwingung vereinigen, deren Richtung gegen die der ursprünglichen Schwingung verdreht ist. In der That tritt an Stelle des roten oder anders gefärbten Kreuzes ein schwarzes Kreuz, *wenn man Polarisator oder Analysator mehr oder weniger dreht. Das Kreuz folgt scheinbar der Drehung mit halber Winkelgeschwindigkeit*, sodass es um  $45^\circ$  gegen die ursprüngliche Stellung schief steht, wenn die Nicols parallel geworden sind. In diesem Falle ist natürlich die Erscheinung (ähnlich wie bei dem Kreuz einaxiger Krystalle im convergenten Licht) so aufzufassen, dass das ursprüngliche Kreuz durch ein weisses ersetzt ist und das schrägliegende durch dunkle Interferenzfarben gebildet wird. Es ist deshalb auch im allgemeinen nicht schwarz, oft nur blassgrau oder farbig. Die Farbe kann aber in Schwarz übergehen, wenn die Schwingungsebene des Lichtes um  $45^\circ$  gedreht wird. Ist dies nicht der Fall, so erscheint das Kreuz in einer Zwischenstellung am intensivsten. Besonders häufig zu beobachten ist der Fall, dass der untere Nicol um  $55^\circ$  entgegen dem Uhrzeiger gedreht werden muss, um das dunkle Kreuz möglichst schwarz erscheinen zu lassen.

oder um  $35^\circ$  in der entgegengesetzten Richtung, um es möglichst blass zu machen. *Auch alle möglichen anderen Grade der Drehung kommen vor.*<sup>1)</sup>

Völlig zutreffend ist die gegebene einfache Erklärung nicht, schon deswegen, weil dabei die Wirkung der untersten Molecüllage unberücksichtigt geblieben ist. Eine genaue Beschreibung der Erscheinungen wird überhaupt nur auf mathematischem Wege möglich sein, wenn man nach dem Vorgange Mallard's die Wirkung jeder einzelnen Schicht feststellt und daraus die Gesamtwirkung ableitet. Mallard<sup>2)</sup> hat bekanntlich auf solchem Wege gefunden, dass durch ein System übereinander geschichteter Krystalllamellen ein linearpolarisirter Lichtstrahl im allgemeinen in zwei entgegengesetzt elliptische Strahlen zerlegt wird, deren Bahnellipsen um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht sind und welche ausserdem eine Phasendifferenz besitzen. Durch deren Vereinigung kann wieder geradlinig polarisirtes Licht mit gedrehter Polarisationsebene entstehen.

Von der Thatsache, dass eine solche *Drehung der Polarisationsebene* eintritt, wurde schon oben (p. 667) zur Erklärung des Auftretens der weissen und gelben Sektoren bei Anwendung eines einzigen Nicols Gebrauch gemacht. Auch die Erscheinungen zwischen gekreuzten Nicols werden am besten verständlich, wenn man diese einfache, wenn auch nicht streng zutreffende Annahme zu Grunde legt.

Wie oben gezeigt wurde, besitzt diejenige Lichtschwingung, welche als gelbes Licht austritt, die kleinste Geschwindigkeit, wird also durch die kleine Axe der Fresnel'schen Schnittellipse dargestellt. Wäre nur die unterste Molecülschicht im Tropfen vorhanden, so müsste in den Sektoren, wo die Hauptschwingungsrichtungen der Molecüle den Nicoldiagonalen parallel sind, Auslöschung eintreten, dagegen an den Stellen, wo die Kreuzarme erscheinen sollten, würde eine helle Interferenzfarbe auftreten. Denkt man sich einen Gypskeil vorgeschoben, für welchen die grosse Axe der Fresnel'schen Ellipse von links

1) Statt den Nicol zu drehen, kann man auch einen Quarzkeil einschieben, doch compliciren sich dann die Erscheinungen infolge der Rotationsdispersion des Quarzes. Das Kreuz erhält farbige Säume.

2) Mallard, Bull. soc. min. 3. 1880; Revue scientifique 1887, 30 juillet, 6 août.

unten nach rechts oben verläuft, so müssten auf den nach links und rechts gerichteten Kreuzarmen *Subtractions-*, auf den beiden anderen *Additionsfarben* erscheinen. In Wirklichkeit beobachtet man genau das Gegenteil, in den ersten beiden Kreuzarmen *Additionsfarben*, in den nach oben und unten gerichteten *Subtractionsfarben*, wie es der Fall sein müsste, wenn nur die oberste Molecülschicht vorhanden wäre. Die Wirkung wird also verständlich, wenn man annimmt, wie es oben (p. 667) bei Erklärung des Dichroismus geschah, dass die Schwingungsrichtungen der die unterste Molecülschicht durchsetzenden Strahlen um etwa  $90^\circ$  gedreht werden.

Da sich die Lage der gelben und weissen Sektoren, je nach dem Vorwiegen der unteren, oberen oder mittleren Schicht, ändern kann, gilt gleiches natürlich auch für die Gebiete der *Additions-* und *Subtractionsfarben*. Bei dicken Tropfen, bei welchen die gelben Sektoren rechts und links, die weissen oben und unten liegen, zeigen sich *Additionsfarben* in den Quadranten links oben und rechts unten, *Subtractionsfarben* in den beiden anderen. Bei sehr dünnen Präparaten, welche links oben und rechts unten gelb sind, treten an denselben Stellen auch die *Subtractionsfarben* auf, sodass sie hier gerade die umgekehrte Lage haben, wie bei den beschriebenen dickeren Tropfen.

Der Umstand, dass in allen Fällen ein mehr oder minder dunkles Kreuz parallel den Nicoldiagonalen zu erkennen ist, weist jedenfalls darauf hin, dass die Symmetrie der Molecüle dem monosymmetrischen, nicht dem asymmetrischen System entspricht. Das rhombische System ist ausgeschlossen durch die schiefe Lage der Hauptschwingungsrichtungen gegen die Molecülkanten bei der obersten und untersten Molecülschicht und optisch einaxige Systeme sind schon deshalb ausgeschlossen, weil sich keine Lage der flüssigen Krystalle auffinden lässt, in welcher dieselben einfach brechend wären. Man kann somit mit aller Bestimmtheit sagen, dass die Symmetrie der Molecüle dem monosymmetrischen System entspricht, wenigstens wenn man, wie oben angenommen, voraussetzt, dass die längsten Kanten der Molecüle der Oberfläche parallel sein müssen.

## VI. Krystalltropfen in der zweiten Hauptlage.

Unter der ersten Hauptlage der Tropfen wurde diejenige verstanden, bei welcher die Symmetrieaxe senkrecht zum Gesichtsfeld ist, somit in der Mitte des Tropfens zum Punkt verkürzt als „Symmetriepunkt“ erscheint. Die punktförmige Projection der Symmetrieaxe wird also bei dieser Lage als punktförmige Schliere sichtbar. Dreht man den Tropfen um  $90^\circ$ , sodass die Symmetrieaxe der Ebene des Gesichtsfeldes parallel wird, so befindet er sich in derjenigen Lage, welche ich als *zweite Hauptlage* bezeichnete.

Was das Aussehen der Tropfen in der zweiten Hauptstellung unter gewöhnlichen Umständen anbelangt, so erscheinen sie bei Betrachtung im natürlichen Lichte etwa wie eine auf die Kante gestellte, im Innern einer durchsichtigen Kugel von anderem Brechungsexponenten befindliche *Linse* (Fig. 10).

Dass dem so sein muss, kann man sich in ähnlicher Weise klar machen, wie das Auftreten der Kernpunkte in der ersten Stellung. *Die Molecüle sind hier nicht concentrisch um die Mitte angeordnet, sondern in parallelen Linien* (Fig. 7), wie man auch durch den Dichroismus und das Hell- und Dunkelwerden der Tropfen beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols experimentell nachweisen kann. Die Mitte des Tropfens löscht dabei ziemlich einheitlich aus. Am Rande ist die Lage der Indicatrix in den Molecülen und somit die Lage der Auslöschungsrichtungen eine andere. Hat die kurze Diagonale (Schwingungsrichtung) des unteren polarisirenden Nicols die Richtung von rechts nach links, so erscheinen die Tropfen in zweiter Hauptlage gelb, wenn die Symmetrieaxe von links oben nach rechts unten verläuft, d. h. wenn die Molecülreihen (die scheinbare Linsenkante) die Richtung von rechts oben nach links unten haben, seltener auch, wenn sie von oben nach unten gerichtet sind. Bei dieser Lage erscheinen auch die Umrisse sehr scharf und dunkel schattirt, während sie bei der dazu senkrechten Lage, in welcher die Tropfen weiss erscheinen, nur schwach hervortreten, sowie auch die Schattirung nur blass erscheint (entsprechend den Contouren der gelben und der weissen Sektoren bei den Tropfen in erster Hauptlage). Die Erklärung für diesen Unterschied der Schattirung giebt die



Differenz der Brechungsexponenten. Man kann also schliessen, dass *auch bei der zweiten Hauptlage diejenigen Strahlen die kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, deren Schwingungsrichtung parallel der Richtung grösster elektrischer Leitfähigkeit (Resonanzfähigkeit) verläuft.*

#### VII. Uebergangsformen und flachgedrückte Tropfen.

Merkwürdig ist, dass bei *dicken Präparaten* die Tropfen fast ausschliesslich in *erster Hauptlage* auftreten, bei *dünnen* in *zweiter* und dass Zwischenstellungen weit weniger vorkommen, als die beiden Hauptlagen.

Findet *Uebergang* aus der einen in die andere Hauptstellung statt, so verläuft er, wenn die Umstände es ermöglichen, *sehr rasch, fast sprungweise.*

Die Beobachtung der Uebergangsformen ist darum weniger leicht, als die der Tropfen in erster oder zweiter Hauptlage. Die Figg. 11—15 zeigen eine fortschreitende Serie der Uebergangsformen, welche beim Uebergang von der zweiten in die erste Hauptlage auftreten. Würde man diese Bilder geordnet, einschliesslich den dem Anfangs- und Endzustand entsprechenden, (Figg. 1 und 10) und sodann dieselbe Reihe in umgekehrter Folge in ein Stroboskop einsetzen, so erhielte man den Anblick eines um eine horizontale Axe rotirenden und deshalb für den Beobachter beständig aus der einen in die andere Hauptlage übergehenden Tropfens.

Vermutlich ist die Ursache der Vergänglichkeit der Uebergangsformen, dass die Tropfen in ihrer Lösung nicht ganz frei schweben, sondern durch Schwere oder Auftrieb etwas an die untere oder obere Glasfläche angedrückt werden, sodass die Form nicht genau kugelförmig bleibt. Die beiden Hauptstellungen wären dann aufzufassen als die Lagen, für welche die *Deformationsarbeit ein Minimum* ist.

Wird ein Tropfen in zweiter Hauptlage zu einer *Scheibe zusammengedrückt* (durch Andrücken des Deckglases gegen den Objectträger), oder bildet er sich in einem sehr dünnen Präparat aus, so convergiren die Molecülreihen gegen zwei Punkte (Fig. 21) — nennen wir sie „*Pole*“ — deren Verbindungslinie, die „*Polaxe*“ senkrecht steht zur Symmetrieaxe (Figg. 16 und 17).

Demgemäss ändert sich das Verhalten im polarisirten Lichte, wie die Figg. 18—20 zeigen, wobei wie früher angenommen ist, dass die untere Nicoldiagonale die Richtung von links nach rechts habe. Wird zu dem Polarisator ein gekreuzter Analysator zugefügt, so gestalten sich die Erscheinungen, wie man aus den Figg. 22—25 ersieht.

Die in den Figg. 26—30 dargestellten Formen, welche solche gepresste Tropfen beim Uebergang von der ersten in die zweite Hauptlage zeigen, lassen deutlich erkennen, dass man, wenn die optischen Eigenschaften in der ersten Hauptlage bekannt sind, ohne weiteres dieselben für die zweite Hauptlage angeben kann, z. B. die Verteilung der weissen und gelben Sektoren<sup>1)</sup>, der tief schattirten und blassen Contouren, die Interferenzfarben und die Verteilung der Additions- und Subtractionsfarben bei Einschaltung eines Gypskeiles.

Eine *andere Serie von Uebergangsformen* kann dadurch entstehen, dass durch Deformation des Tropfens in der ersten Hauptlage, etwa infolge von Adhäsion am Glase während der Bewegung, der *Symmetriepunkt zu einem Strich ausgezogen wird* (Figg. 31—36). Im polarisirten Lichte scheint sich in solchem Falle derselbe gewissermaassen in zwei Punkte zu spalten, die sich mit gleicher oder verschiedener Geschwindigkeit voneinander entfernen. (Figg. 34 und 35.) Zwischen gekreuzten Nicols scheint dabei jeder Punkt die Hälfte des schwarzen oder farbigen Kreuzes mit sich fortzunehmen und sind die Punkte an diametral entgegengesetzten Stellen des Umfanges angelangt (vgl. Fig. 35), so bilden die ehemaligen Kreuzarme die hyperbelartigen Büschel, welche in Fig. 25 dargestellt sind.

Da in diesem Falle die Ebene, in welcher die convergirenden Molecülreihen liegen, senkrecht steht zu derjenigen, in welcher sie im erstbetrachteten Falle liegen, ist hieraus zu schliessen, dass die „Pole“ Punkte sind, gegen welche die Molecüle von allen Seiten her convergiren, sodass von oben betrachtet die Molecularanordnung eine radiale wäre.

Denkt man sich einen solchen Tropfen so gestellt, dass die Axe senkrecht steht und so flach gepresst, dass im wesentlichen

1) Man vergleiche z. B. die Figg. 9, 30, 28 und 25, welche in dieser Reihenfolge eine Serie bilden.

nur die mittlere Molecülschicht zur Wirkung kommt, so werden, gleiche Stellung des Polarisators wie oben angenommen, die gelben Sectoren oben und unten, die weissen rechts und links erscheinen müssen, wie thatsächlich in vereinzeltten Fällen beobachtet wurde.

Derart beschaffene Tropfen werden beim Uebergang in den Zustand, bei welchem die Pole am Rande liegen, welcher Uebergang wie im vorigen Falle durch Spaltung des centralen Punktes hervorgebracht gedacht werden kann, farblos erscheinen, wenn die Polaxe senkrecht steht zur Schwingungsrichtung des Lichtes und gelb, wenn sie dazu parallel läuft, also gerade umgekehrt wie die normalen Tropfen in zweiter Hauptlage. Da die Beobachtung nur in vereinzeltten Fällen gemacht wurde und zwar bei Anwesenheit von Zucker, wobei die weiter unten zu besprechenden Complicationen eintreten, kann das Auftreten solcher Structures bis jetzt nicht als sichergestellt gelten.

#### VIII. Magnetisches Verhalten der Krystalltropfen.

Die Doppelbrechung der Krystalltropfen ist den Grundsätzen der elektromagnetischen Lichttheorie gemäss ein Beweis dafür, dass die Tropfen d. h. deren Molecüle auch anisotrop sind bezüglich der Dielektricitätsconstante. Versuche dies direct nachzuweisen durch Einbringen der Tropfen in ein constantes elektrisches Feld hatten keinen Erfolg <sup>1)</sup>, da dann continuirliche Rotationen eintraten, in gleicher Weise und aus gleichen Ursachen, wie ich dies früher bei anderen Präparaten dargelegt habe. <sup>2)</sup>

Das Auftreten des Dichroismus lässt auf Anisotropie bezüglich der elektrischen Leitungsfähigkeit schliessen, welche ebenfalls nicht direct nachgewiesen werden konnte. <sup>3)</sup>

1) Vgl. auch O. Lehmann, *Molecularphysik* 2. p. 221. 1889.

2) O. Lehmann, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 14. p. 305. 1894.

3) Vielleicht können zu deren Bestimmung die angedeuteten Rotationen Verwendung finden. (Vgl. auch L. Graetz, *Ann. d. Phys.* 1. p. 530. 1900.) Nach M. Planck, *Ann. d. Phys.* 1. p. 69. 1900, beweist die Absorption des Lichtes zunächst nur das Vorhandensein von Resonatoren für die Lichtschwingungen. Ob lediglich diffuse Reflexion der Strahlen oder Umsetzung in Stromwärme stattfindet, müsste noch näher nachgewiesen werden.

Sehr gut liess sich dagegen die *magnetische Anisotropie* in einem Magnetfelde von ca. 3000—8000 Kraftlinien pro Quadratcentimeter nachweisen. Sobald das Feld erregt wurde, *zeigten die Molecüle ein Bestreben, sich den magnetischen Kraftlinien parallel zu stellen*, natürlich, da die moleculare Richtkraft entgegenwirkt, *in um so höherem Maasse, je grösser die magnetische Kraft war* (Figg. 36—40).

Dass freischwebende Krystalle oder aus solchen geschliffene Kugeln sich im Magnetfelde der Richtung der magnetischen Kraft entsprechend einstellen, ist schon oftmals beobachtet worden.

Hier liegt zum *ersten Male* eine Beobachtung vor, dass auch ohne Bewegung des Körpers im ganzen und ohne Aenderung seiner Form eine *Drehung der Molecüle* möglich ist, ähnlich wie man sie zur Erklärung der magnetischen Influenzwirkung im Eisen schon seit langer Zeit angenommen hat.

Ausser dieser Drehung der Molecüle macht sich allerdings gleichzeitig auch eine Tendenz des Tropfens geltend, *sich als Ganzes so zu drehen, dass die Symmetrieaxe horizontal steht*. Diese Stellung hatten wir als zweite Hauptlage bezeichnet. Man kann also kurz sagen: *Die Tropfen zeigen im Magnetfeld ein Bestreben, die zweite Hauptlage anzunehmen und zwar so, dass die Symmetrieaxe äquatorial steht*.

Bei den *gepressten Tropfen* in zweiter Hauptlage suchen sich ebenfalls die Molecüle möglichst den Kraftlinien parallel zu richten (d. h. so, dass ihre Auslöschungen parallel und senkrecht zu den Kraftlinien gerichtet sind) und die Pole am Rande begeben sich in solche Lage, dass die *Polaxe axial*, d. h. gleichfalls den Kraftlinien parallel wird (Figg. 41—43).

#### IX. Rotation und Drillung der Tropfen.

Eine eigentümliche Erscheinung, welche sich vorwiegend bei den Tropfen in zweiter Hauptstellung zeigt, ist deren *beständige Rotation entgegen der Richtung des Uhrzeigers*, wenn das Präparat von unten *erwärmt* wird, sodass sie sich in einem aufsteigenden Flüssigkeitsstrom befinden.

Die linsenartige Schliere, welche sich im Innern der Tropfen in zweiter Hauptlage zeigt, wird infolge dieser Rotation zu einer *S-förmigen Figur* verzerrt, wie die Figg. 44

bis 50, welche verschiedene Stadien der Verzerrung andeuten, erkennen lassen.

Selbstverständlich zeigt sich im polarisirten Lichte eine der Verdrehung (Fig. 50) entsprechende Aenderung der Verteilung der weissen und gelben Felder und zwischen gekreuzten Nicols eine Aenderung der dunkeln oder farbigen Streifen.

Man kann sich die Verzerrung dadurch hervorgerufen denken, dass der Antrieb zur Rotation am Umfange erfolgt und das Innere des Tropfens, sei es infolge von Trägheit, sei es wegen Adhäsion am Glase, nicht mit gleicher Schnelligkeit folgen kann.

In der That wird bei steigender Rotationsgeschwindigkeit die S-förmige Schliere schliesslich, wie Fig. 46 zeigt, zu einer Spirale ausgedehnt, welche so viele Windungen erhalten kann, dass der Tropfen scheinbar eine feine Schraffurung in concentrischen Kreisen zeigt. Diese Schraffurung kann plötzlich verschwinden, um dann sofort wieder von neuem zu entstehen.

Anscheinend schwer zu vereinigen mit unserer Deutung ist, dass die Spitzen des S oder der Spiralen bei der Rotation wie die Spitzen eines Flugrades rückwärts laufen.

Da der Tropfen eine leicht bewegliche flüssige Masse, kein breiartiger starrer Körper ist, kann man sich vielleicht vorstellen, dass die Kraft die Molecüle an der Oberfläche, weil ihre Schwerpunkte gewissermaassen festgehalten werden, in Rotation versetzt, sodass diese auf der Innenseite, wo die Richtung der Bewegung die umgekehrte ist wie aussen, ähnlich wie zwischen Tropfen und Lösung gelagerte Frictionsräder das Innere des Tropfens in entgegengerichtete Drehung zu versetzen streben.

Tropfen in der ersten Hauptlage rotiren im allgemeinen nicht — oder wenn es stattfindet (namentlich wenn Deformationen am Rande eintreten) — ebenso wie die in zweiter Hauptlage entgegen der Richtung der Bewegung des Uhrzeigers. Die Verdrehung der Structur im Innern findet aber im Sinne der Uhrzeigerbewegung statt (Fig. 51), wie man leicht an der in Fig. 52 wiedergegebenen Verdrehung des zwischen gekreuzten Nicols auftretenden schwarzen oder farbigen Kreuzes erkennen kann.

Tropfen in zweiter Hauptlage, welche Pole am Rande besitzen, werden durch die Rotation so verzerrt, dass sich die

Pole zu Streifen ausdehnen, welche scheinbar *schräge Einschnitte am Rande des Tropfens* bilden (Figg. 48 und 49).

Die Erklärung für das Auftreten der Drehungen sowie dafür, dass die Drehungsgeschwindigkeit mit der Temperaturdifferenz zwischen Objectträger und Deckglas zunimmt, wie die Beobachtungen lehren, giebt die Annahme, dass die Tropfen auch *anisotrop sind bezüglich der äusseren Reibung*, und zwar so, wie es der Fall sein muss, wenn die Molecüle die Form haben, die von vornherein angenommen wurde. Dann nämlich verhalten sich die schrägen Endflächen der Molecüle gegenüber den durch die Temperaturdifferenz zwischen Objectträger und Deckglas bedingten aufsteigenden Flüssigkeitsströmen<sup>1)</sup> wie Turbinenschaufeln, und man kann sich leicht an einem mit solchen ausgestatteten Kugelmodell klar machen, dass die Rotation im einen oder im entgegengesetzten Sinne erfolgen muss, je nachdem die Tropfen die erste oder zweite Hauptlage haben. Durch Anblasen von Luft oder Aufspritzen von Wasserstrahlen kann dies auch leicht experimentell demonstrirt werden.<sup>2)</sup>

Dass die Rotationsrichtung z. B. für die zweite Hauptlage stets der des Uhrzeigers entgegengesetzt ist, weist darauf hin, dass die Endflächen der Molecüle immer nur eine der beiden möglichen Spiralen um die Symmetrieaxe bilden, dass die Molecüle somit *hemimorph* sein, d. h. der sphenoidischen Klasse des monosymmetrischen Systems angehören müssen.

#### X. Aggregate von zwei und mehr Tropfen.

Was geschieht nun, wenn sich zwei Tropfen etwa in der ersten Hauptlage soweit nähern, dass sie in Berührung kommen und infolge der Wirkung der Oberflächenspannung in einen Tropfen zusammenfliessen?

Der Versuch zeigt, dass ähnlich wie beim Zusammenfliessen eines roten und grünen Oeltropfens, wobei im resul-

1) Vielleicht kommen auch Contactbewegungen (Ausbreitungserscheinungen) infolge Aenderung der Oberflächenspannung in Betracht.

2) Dass die Rotationsgeschwindigkeiten in beiden Lagen sehr verschiedene sind, kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass für die eine Richtung der Flüssigkeitsströme die Schaufeln nachgiebig sind und demgemäss nicht mit voller Kraft in Bewegung gesetzt werden.

rotirenden Tropfen die rote und grüne Oelmasse durch eine ebene Grenzfläche voneinander geschieden erscheinen, so auch hier *beim Zusammenfliessen ein einziger, genau kugelförmiger Tropfen entsteht, in dessen beiden Hälften die früheren Structuren der beiden Teile im wesentlichen erhalten geblieben sind.*

Am häufigsten ist der Fall, dass die Moleculanordnung einem *Lemniscatensystem* entspricht, welches die beiden Kernpunkte umschlingt (Fig. 53) und dessen Centrum als neuer dunkler Punkt erscheint, unterschieden von den beiden ersten dadurch, dass sein Hof nicht rund, sondern *viereckig*, unter Umständen mehr oder minder *kreuzförmig* verzerrt ist (Fig. 54). Wir wollen ihn „*Convergenzpunkt*“ nennen. Das Verhalten solcher Tropfen mit zwei runden Kernpunkten und einem viereckigen Convergenzpunkt zwischen gekreuzten Nicols zeigen die Figg. 55 und 56.

Bei einer zweiten häufig auftretenden Verbindungsweise haben die Moleculäre an der Grenze parallele Richtung. Die Enden der Grenzlinie erscheinen dann ähnlich wie die Enden der Polaxe bei rasch rotirenden Tropfen in zweiter Hauptstellung scheinbar als *Einschnitte im Rande des Tropfens*, ihre Richtung ist aber, der entgegengesetzten Rotationsrichtung der Tropfen entsprechend, die *entgegengesetzte* (Fig. 54—60).

Ein dritter Fall ist der, dass sich der zweite Tropfen *concentrisch* in den ersten einlagert (Fig. 61). Man sieht dann den Kernpunkt des ersten Tropfens umgeben von einer ringförmigen Schliere, welche dem Convergenzpunkt im ersten Falle entspricht. Der andere Kernpunkt ist verschwunden.

*In keinem Falle ist die Structur dieser combinirten Tropfen eine sehr haltbare.* Nach und nach vergrössert sich die anfänglich etwas grössere Hälfte auf Kosten der kleineren bis zu deren gänzlichem Verschwinden, worauf der Tropfen von einheitlicher Structur erscheint. Gleiches gilt auch von allen nachstehend beschriebenen Aggregaten, auch den complicirteren.

Die Figg. 62—76 zeigen Vereinigungen von 3, 4 und 6 Tropfen, speciell die Figg. 66—68 das *magnetische Verhalten* eines solchen zusammengesetzten Tropfens.

Als allgemeine Regel ergibt sich für die manchmal aus einer grossen Zahl von Tropfen in erster Hauptlage gebildeten Complexe, dass *die Zahl der Convergenzpunkte stets um eins kleiner*

ist als die der Kernpunkte. Es kann also ein Tropfen z. B. 20 runde Kerne aufweisen, die Zahl der viereckigen beträgt dann 19.

Aehnlich gestaltet sich die Vereinigung der Tropfen in zweiter Hauptlage. Die Figg. 77—87 zeigen beispielsweise eine Combination von zwei, die Figg. 88—90 eine solche von vier Tropfen.

Auch die Structuren, welche sich herstellen beim Zusammenfliessen mehrerer Tropfen in erster und zweiter Hauptlage, wie deren in den Figg. 91—106 mannigfache wiedergegeben sind, lassen sich unschwer voraussagen. Man ist sogar im stande, falls man sich die Polarisationserscheinungen einfacherer Gebilde gut eingepägt hat, hiernach aus den Polarisationserscheinungen grösserer zusammenhängender Massen die Form, Grösse und Beschaffenheit der Teile zu erkennen, durch deren Vereinigung sie entstanden sind.<sup>1)</sup>

Ein *Magnetfeld* wirkt natürlich auch auf eine grössere zusammengesetzte Masse derart ein, dass sich die Moleculé vorwiegend den Kraftlinien parallel richten, somit die Hauptmasse zwischen gekreuzten Nicols einheitliche Auslöschung zeigt und nur die Kern- und Convergenzpunkte, sowie die Pole oder scheinbaren Einschnitte am Rande *durch schmale, abwechselnd helle und dunkle Streifen verbunden* erscheinen.

#### XI. Deformation und Zerteilen von Krystalltropfen.

Ebenso wie ein Krystalltropfen durch Vereinigung von zwei Tropfen entstehen kann, kann er auch umgekehrt in zwei Tropfen zerteilt werden.<sup>2)</sup> Es kann sich z. B. eine grössere Luftblase durch ihn hindurchbewegen und zunächst eine Verzerrung und Dehnung bewirken, wobei die Luftblase selbst

1) Ich habe mehr als 1000 Photographien solcher Complexe, sowie auch einfacher Tropfen nach der Natur hergestellt, deren Wiedergabe hier des beschränkten Raumes wegen natürlich nicht möglich ist. Einige davon wurden bei Vorträgen in Karlsruhe und Berlin projectirt. Vgl. O. Lehmann, Verhandl. d. Karlsruher naturw. Vereins 13. 1900; Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch., Sitz. v. 16. März 1900; Karlsruher Zeitung Nr. 48, 17. Febr., Nr. 52, 21. Febr. 1900.

2) Vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. 45. p. 401. 1890.



— ein Zeichen des geringen Widerstandes, den ihr der Krystalltropfen entgegensetzt — ihre kugelförmige Gestalt behält und schliesslich kann der Zusammenhang der beiden Hälften, welche zuletzt nur noch durch einen dünnen Faden verbunden sind, sich völlig lösen, worauf dann sofort jede Hälfte sich zu einem genau kugelförmigen Tropfen von normaler Structur contrahirt.

Die Aenderung der inneren Structur bei der Deformation kann leicht vorhergesagt werden, wenn man berücksichtigt, dass, wie die Beobachtungen lehren, die Molecüle an der Oberfläche stets derselben parallel bleiben und die übrigen sich nach den an der Oberfläche befindlichen richten.

Werden die Enden eines U-förmig verzerrten oder auf irgend eine Weise an einer Stelle künstlich eingeschnittenen Tropfens zum Zusammenfliessen gebracht, so kann ein ringförmiger Tropfen oder ein solcher mit einem langgestreckten Kernpunkt entstehen. (Figg. 107—109.)

Was diese Streckung der Kernpunkte anbelangt, deren schon oben p. 674 gedacht wurde, so zeigt sie sich besonders auffällig bei sehr dicken Tropfen. Man kann hier deutlich erkennen, dass der Kernpunkt nichts anderes ist als die punktförmig verkürzt gesehene Symmetrieaxe. Haften die beiden Enden am Glase an und verschiebt man Deckglas und Objectträger etwas gegeneinander, so nimmt die Symmetrieaxe schiefe Lage an, sie erscheint als gerader oder krummer Strich und bei fortgesetztem Hin- und Herschieben des Deckglases scheint sie sich in ihrem Hofe wie ein Wurm, welcher aus einer trichterartigen Vertiefung hervorragt, hin und her zu bewegen. Bei sehr starker Verschiebung verlängern sich in gleicher Weise der Trichter und die scheinbar frei in ihm liegende wurmförmige Axe.

Bei ausgedehnten zusammengesetzten Massen von grösserer Dicke recken sich alle Kern- und Convergenzpunkte, sowie die scheinbaren Einschnitte vom Tropfenrande, schon infolge der thermischen Strömungen etc. zu Strichen aus. Sehr häufig kommt der Fall vor, dass ein Convergenzpunkt sich halbkreisförmig um den nächsten Kernpunkt herumzieht. Die Figg. 110—125 zeigen zum Teil schematisch complicirtere Fälle der Streckung von Kernpunkten bei einfachen und zusammengesetzten Tropfen. Nicht selten laufen die Schlieren

ringförmig in sich zurück; häufig auch dehnen sie sich zu relativ ungeheuer langen Streifen aus, welche das ganze Gesichtsfeld durchziehen und in mannigfaltigster Weise gebogen und gewunden sind. Es tritt dies z. B. dann ein, wenn eine Luftblase, an deren Umfang sich ein Kernpunkt festgesetzt hat, durch die Masse hindurchwandert. Gewöhnlich nimmt eine solche Luftblase eine grössere Anzahl von Kernpunkten mit sich und man erhält deshalb ein ganzes Bündel paralleler Schlieren. An ein solches Band können sich andere anlegen, welche an einer Stelle wieder umbiegen und eine andere Richtung einschlagen etc., wie Fig. 126 schematisch zeigt.

## XII. Grenzlinien und wellenförmige Deformation derselben beim Erhitzen.

Bei dünneren Präparaten bringt starke Erhitzung eine eigenartige *wellenförmige Fältelung an den Rändern* hervor (Fig. 127). Gleichzeitig treten die *Grenzlinien* der Teile zusammengesetzter Tropfen, welche sonst unsichtbar sind, insbesondere bei Beleuchtung mit punktförmiger Lichtquelle, *sei es als helle, sei es als dunkle Linien* sehr scharf hervor, sodass sich auch in den complicirtesten Fällen die Structur der Maasse leicht übersehen lässt (Figg. 128—135). Ursache ist jedenfalls das Rotationsbestreben der einzelnen Teile, welches zu einer Verlängerung der Grenzlinien und zur Aufrichtung der Molecüle längs denselben führt.

## XIII. Künstliche Färbung und Verminderung der Doppelbrechung flüssiger Krystalle.

Feste Krystalle können bekanntlich Mischungen mit isomorphen bilden, sie können aber auch in mehr oder minder beträchtlichem Maasse nicht isomorphe Substanzen, vielleicht sogar überhaupt nicht krystallisirbare, z. B. Harze, ölige Flüssigkeiten oder Gase, in sich aufnehmen.

Besonders leicht lässt sich die Beimischung erkennen, wenn die zugemischte Substanz intensiv gefärbt ist. Eine grössere Zahl solcher Versuche habe ich früher unter dem Titel „künstliche Färbung der Krystalle“ beschrieben.

Versuche, auch bei flüssigen Krystallen eine künstliche Färbung zu erzielen, waren von geringem Erfolge begleitet. Das Aufnahmevermögen der Krystalltropfen für fremde Stoffe scheint sehr gering zu sein. Immerhin glaube ich in einzelnen Fällen, insbesondere bei Zumischung von p-Azoanisol, Schwefel und Santonin, eine deutliche Färbung beobachtet zu haben. Im ersten Falle wurde der Dichroismus verstärkt, in den beiden anderen Fällen schien sich eine neue rote Verbindung zu bilden, welche farblos-roten Dichroismus erzeugte. Leider gelang die Beobachtung nur einmal und vielleicht war dabei Täuschung im Spiele. Sind die Beobachtungen zutreffend, so würde daraus folgen, dass sich *die Wirkung der molecularen Richtkraft auch auf fremde Molecüle erstrecken kann*, wie sich dies für feste Krystalle aus der dichroitischen künstlichen Färbung, sowie der Bildung von Schichtkrystallen, deren Bestandteile regelmässig gegeneinander orientirt sind, schliessen lässt.

*Umgekehrt vermögen fremde eingelagerte Stoffe die Herstellung der regelmässigen Structur der Krystalltropfen zu beeinträchtigen.* Besonders deutlich wird dies, wenn man die Präparate längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt und zwar so stark, dass sich Gasblasen bilden. Es scheint dann ein Polymerisations- oder Zersetzungsprodukt zu entstehen, welches von den Krystalltropfen, wenigstens in beschränktem Maasse, aufgenommen wird. Bei gleicher Dicke zeigen sich zwischen gekreuzten Nicols *Interferenzfarben niedrigerer Ordnung als bei reinen Präparaten*, die Doppelbrechung ist somit vermindert. Man kann geradezu diese Verminderung der Doppelbrechung zur Herstellung brillante Polarisationsfarben zeigender *Demonstrationspräparate* benutzen.

Auch der Dichroismus, sowie das Auftreten von Schlieren in gewöhnlichem Lichte, die Erscheinungen beim Zusammenfliessen der Tropfen etc. lassen sich bei derart verunreinigten Krystalltropfen viel leichter und bequemer beobachten, als bei reinen Präparaten, da die störende Neigung zu rotiren bei diesen Tropfen ebenfalls in geringerem Maasse ausgebildet ist und damit auch die Bildung wellenförmiger und gefälteter Structuren (Grenzlinien) entfällt, welche bei reinen Präparaten die Beobachtung erheblich beeinträchtigt.

Bei sehr beträchtlicher Verunreinigung werden die Schlieren

undeutlich, z. B. werden bei den Tropfen in zweiter Hauptlage, welche Pole zeigen (Fig. 49), die letzteren kaum mehr erkennbar und in dieser Hinsicht wird die Erscheinung sehr störend bei Demonstrationen mittels des elektrischen Projectionsmikroskopes, wobei sich infolge der Hitze und vermutlich auch der photochemischen Wirkung des elektrischen Lichtes die Präparate rasch ändern.

#### XIV. Umkehrung der Structur und der Rotationsrichtung durch Beimischungen.

Sehr merkwürdig war, wie schon oben angedeutet, der Einfluss der Beimischung von Zucker, sei es, dass die Krystalltropfen in reinem, geschmolzenem Zucker suspendirt waren oder dass den aus der Lösung in Mineralöl sich ausscheidenden Tropfen etwas Zucker beigemischt wurde. Die Wirkung war die, dass alle die Erscheinungen, welche auf eine Einseitigkeit (*Hemimorphie*) der Molecüle hinweisen, sich umkehrten.

Noch auffälliger als Zucker wirkte ein *geringer Zusatz von Cholesterylbenzoat*. Bei der oben angenommenen Stellung des Polarisators (Schwingungsebene von links nach rechts gerichtet) liegen bei den aus Colophonium oder Oel sich ausscheidenden Tropfen die *gelben Sektoren* (Figg. 5—35) links oben und rechts unten, bei den mit Zucker oder Cholesterylbenzoat versetzten links unten und rechts oben. Die Sektoren, welche *Subtractionsfarben* bei Zufügung eines Gypskeiles zeigen, liegen im ersten Falle oben und unten, im zweiten rechts und links.

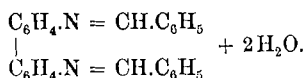
Bei dünnen Präparaten liegen im ersten Falle die Subtractionsfarben links oben und rechts unten, im zweiten rechts oben und links unten. Die *Rotationsrichtung* der Tropfen ist im ersten Falle der Uhrzeigerbewegung entgegengesetzt, im zweiten derselben gleichgerichtet. Die *Verdrehung der inneren Structur* bei Tropfen in erster Hauptlage entspricht, wie aus der Verdrehung des schwarzen Kreuzes hervorgeht im ersten Falle so, wie die Figg. 51 und 52 zeigen, einer Drehung im Sinne des Uhrzeigers im zweiten Falle ist die Richtung der Spiralen gerade umgekehrt. Gleiches gilt für die *S-förmigen Schlieren* und *Spiralen* der Tropfen in zweiter Hauptlage, welche die Figg. 45 und 46 zeigen, und für die Verdrehung der Grenzlinien zusammengesetzter Tropfen (Fig. 128). Selbstver-

ständig sind auch die sämtlichen Erscheinungen des Dichroismus, der Bildung dunkel und blass hervortretender Contouren infolge der Verschiedenheit der beiden Brechungs-exponenten und die Lage der Additions- und Subtractionsfarben für Tropfen in zweiter Hauptlage im zweiten Falle entgegengesetzt denen im ersten Falle, ebenso wie für die Tropfen in erster Hauptlage.

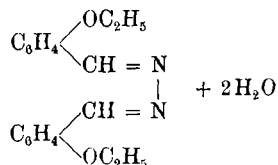
Besonders auffallend gestaltet sich die Umkehrung der Rotationserscheinungen bei Zusatz einer geringen Menge Cholesterylbenzoat zu dem Präparate von einer Seite her. Bringt man das Präparat so unter das Mikroskop, dass die Grenze zwischen der reinen und der verunreinigten Substanz mitten durch das Gesichtsfeld geht, *so rotiren sämtliche Tropfen auf der ersten Seite entgegen dem Uhrzeiger, alle auf der zweiten Seite im Sinne des Uhrzeigers.*

Eine ähnliche Umkehrung der Eigenschaften durch Zusatz von Zucker wurde auch constatirt bei *p-Azoxyanisol* und bei *Aethylmethylazoxyanisol*, welche sich im flüssig krystallinischen Zustande ebenso verhielten wie Azoxyphenetol.

Gerade umgekehrt liegen die gelben Sectorsen bei drei neuerdings von Prof. Gattermann entdeckten Substanzen, nämlich:

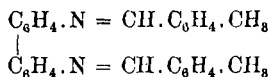


Zu bezeichnen als: *Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Benzidin* (krystallinisch flüssig zwischen 234 und 260°).



genannt: *Axin des para-Oxäthylbenzaldehyds* (krystallinisch flüssig zwischen 172 und 196°).

und bei:



dem *Condensationsproduct aus p-Tolylaldehyd und Benzidin* (krystallinisch flüssig über 231°).

Sie erscheinen bei der Ausscheidung der Krystalltropfen aus Oel oder Colophonium rechts oben und links unten, bei Zufügung von Zucker oder Cholesterylbenzoat links oben und rechts unten. Indes wurden mit diesen Substanzen bisher nur einige wenige Versuche gemacht, sodass die Resultate noch nicht als völlig sicher hingestellt werden können.

#### XV. Misch- und Schichtkrystalle krystallinischer Flüssigkeiten.

Auf die Möglichkeit der Bildung isomorpher Mischungen zwischen Krystalltropfen verschiedener Substanzen habe ich bereits früher hingewiesen.<sup>1)</sup> Die eben erwähnten neuen Gattermann'schen Präparate ermöglichten die darauf bezüglichen Untersuchungen weiterzuführen. Als besonders bemerkenswertes Ergebnis sei erwähnt, dass beschränkt mischbare Krystalltropfen Schichtkrystalle, also „*geschichtete Krystalltropfen*“ bilden können, bei welchen z. B. ein einfacher Tropfen der einen Substanz (oder Mischung) überzogen ist mit einer regelmässig orientirt aufgelagerten Haut der zweiten Substanz (oder Mischung), *welche eventuell aus einem Aggregat mehrerer Tropfen bestehen kann.*

Sowohl bei den Mischungen dieser neuen Substanzen, wie auch bei den zuerst betrachteten von Azoxyphenetol mit Cholesterylbenzoat zeigte sich auch die bei Bildung fester Mischkrystalle schwer mischbarer Substanzen häufig beobachtete Erscheinung, dass *die Dimensionen der Individuen um so kleiner werden, je mehr von der fremden Substanz beigemischt wird.*

Bei steigendem Zusatz von Cholesterylbenzoat zu Azoxyphenetol werden die einfachen Krystalltröpfchen schliesslich so klein, dass sie nur noch bei Anwendung starker Vergrösserungen deutlich zu erkennen sind. Naturgemäss wird auch in gleichem Maasse die Structur der durch Zusammenfliessen dieser einfachen Tröpfchen sich bildenden Complexe feiner, die *Grenzlinien* zwischen den einzelnen Teilen treten immer deutlicher hervor<sup>2)</sup> und diese selbst nehmen immer

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. p. 525. 1890.

2) Sie erscheinen gewissermaassen als abgerundete vorspringende Leisten, entsprechend dem gerundeten Wulst, welcher den Rand einfacher Tropfen in erster Hauptlage bildet. In der Mitte erkennt man eine *sehr feine schwarze Linie*, die eigentliche Grenzlinie.

mehr langgestreckte Form an, sodass *grob oder fein schraffierte Gebilde* entstehen, in welchen die Kernpunkte nahezu oder ganz verschwinden, wie die Figg. 136—139 zeigen.

#### XVI. Schraffierte Tropfen, Beugungsfarben, Zwillinge und bandförmige doppelbrechende Streifen.

Die eben besprochene Erscheinung ist vermutlich ihrem Wesen nach identisch mit der Verminderung der Krystalldimensionen fester Körper bei Zumischung gewisser fremder Stoffe zur Mutterlauge, sowie der als Trichitenbildung (Aufblätterung) bezeichneten, durch die gleiche Ursache hervorgerufenen<sup>1)</sup> Störung des Krystallwachstumes.

*Die Schraffirung kann sich über grosse Flächen hin äusserst gleichmässig und ungestört, wie mit dem Lineal gezogen, ausdehnen, öfters aber finden sich Punkte, in welchen drei um 120° gegeneinander geneigte Schraffirungsrichtungen zusammentreffen* (Fig. 140), was darauf hinweist, dass dieser Winkel der Schräge der Endflächen der Molecüle entspricht. Die Bildungen können wohl als *Zwillings- oder Trillingsbildungen flüssiger Krystalle* bezeichnet werden.

In gewissen Fällen ist *die Schraffirung so ungemein fein, dass sie sich selbst mit den stärksten mikroskopischen Vergrösserungen kaum erkennen lässt und ihre Anwesenheit in auffälliger Weise nur kundgibt durch das Auftreten schöner Farben*, welche ganz ebenso entstehen, wie diejenigen, welche ein Beugungsgitter zeigt.<sup>2)</sup>

Zwischen gekreuzten Nicols erscheinen die fein schraffirten Massen in *einheitlicher Interferenzfarbe*. Auch bei Zufügung eines Gypskeiles erscheinen grössere Flächen, in welchen die Schraffirung gleichförmig geradlinig verläuft, in gleichmässiger Farbe, z. B. Additionsfarbe, während andere, in welchen die Schraffirung die dazu senkrechte Richtung besitzt, entsprechend

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 51. p. 47. 1894.

2) Jede Lamelle verhält sich wie ein langgezogener Krystalltropfen. Wollte man trotz aller geltend gemachten Gegengründe diese als breitartige Massen betrachten, so würde folgen, dass die Dimensionen der hypothetischen, den Brei zusammensetzenden festen Kryställchen nicht viel verschieden sein können von denjenigen der Molecüle. Auch hierdurch erscheint jene Annahme (p. 650) widerlegt.

Subtractionsfarben aufweisen. Zwischen den einzelnen Linien der Schraffirung tritt *kein Farbenwechsel* auf, wie man nach der Lage der Molecüle (Fig. 141) erwarten könnte, es liegen also in den sich berührenden Lamellen die Molecüle nahezu parallel.

Erst bei fortgesetzter Abkühlung, wenn sich die Zusammensetzung der Mischkrystalle allmählich derart ändert, dass das Azoxyphenetol vorherrschend wird, *verbreitern sich die Lamellen und der Farbenwechsel wird deutlich sichtbar*.

An isolirten Tropfen, welche concentrische Schraffirung zeigen, kann man dabei gleichzeitig constatiren, dass die Lage der Additions- und Subtractionsfarben bei den feinschraffirten, in gleichmässiger Farbe erscheinenden Tropfen gerade die umgekehrte ist, wie bei Tropfen ohne Schraffirung, d. h. solchen, welche fast aus reinem Azoxyphenetol bestehen. Bei der mit der Abkühlung fortschreitenden Verbreiterung der Lamellen kann man deutlich erkennen, dass die Linien, welche die Schraffirung bilden, die „Grenzlinien“ zwischen den einzelnen Individuen sind und dass diese zwischen gekreuzten Nicols dieselben schwarzen oder farbigen Streifen zeigen wie die Teile zusammengesetzter Krystalltropfen von reinem Azoxyphenetol.

Ganz ähnlich verhalten sich die schraffirten Mischungen der oben erwähnten neuen Gattermann'schen Substanzen. Bei diesen beobachtet man aber bei längerem starken Erhitzen eine eigentümliche, jedenfalls durch Bildung eines Zersetzungsproductes verursachte Erscheinung. Die Grenzlinien rücken immer weiter auseinander, indem sie sich gleichzeitig verbreitern und scheinbar isotrope Lamellen zwischen sich lassen. Schliesslich erhalten sich nur noch vereinzelt sehr stark verbreiterte Streifen auf scheinbar völlig isotropem Grunde (Figg. 142 und 143), sodass man schliessen muss, dass infolge der Verunreinigung durch das Zersetzungsproduct die regelmässige Anordnung der Molecüle nur *in der Nähe der Grenzlinien erhalten* geblieben ist, welche deshalb bei Anwendung gekreuzter Nicols in Form hellglänzender *Bänder* auf dunklem Grunde scharf hervortreten (Figg. 144—147).

Die Farbenerscheinungen, welche solche Präparate bei Einschaltung eines Glimmerblättchens vom Rot I. Ordnung und dergl. zeigen, dürften zu den schönsten gehören, welche die Optik überhaupt zu bieten vermag.



*Dass auch in den scheinbar isotrop gewordenen Teilen doch noch anisotrope Molecüle vorhanden sind, offenbart sich sofort bei Einwirkung einer genügend starken magnetischen Kraft, welche die Molecüle parallel richtet, sodass wieder einheitliche Auslöschung und Interferenzfarben auftreten, wie in anderen Fällen.<sup>1)</sup>*

Dieses Verhalten scheinbar isotroper Substanzen dürfte den Schluss berechtigt erscheinen lassen, dass allgemein dann, wenn magnetische oder, was im Princip auf dasselbe hinauskommt, elektrische Kräfte oder mechanischer Druck bei einer isotropen Substanz Doppelbrechung bewirken, die Wirkung im Grunde darauf beruht, dass anisotrope Molecüle mehr oder weniger parallel gerichtet werden.<sup>2)</sup>

#### XVII. Uebergänge zwischen flüssigen und festen Krystallen. Eiförmige und cylindrische Krystalltropfen.

Höchst sonderbare Erscheinungen treten auf, wenn zu Azoxyphenetol relativ viel Cholesterylbenzoat zugesetzt wird. Die fließenden Krystalle des letzteren sind nicht vollkommen flüssig, sondern nur so weich, dass sie dem Flüssigkeitszustande sehr nahe stehen. Bei immer mehr gesteigerter Zumischung von Cholesterylbenzoat müssen somit die Krystalltropfen des Azoxyphenetols nach und nach die Eigenschaften fester Körper annehmen. Versuche, solche Mischungen herzustellen, habe ich schon früher ausgeführt, indes ohne Erfolg.<sup>3)</sup>

Wohl beobachtete ich das Auftreten eigentümlicher Farbenerscheinungen, welche ganz an die bei Cholesterylacetat zu beobachtenden erinnerten, da diese indes ähnlich wie die Farben von Perlmutter durch Interferenzerscheinungen an dünnen Blättchen bedingt schienen, glaubte ich darin eher einen Beweis für die Nebeneinanderlagerung der beiden Substanzen in dünnen Schichten, also für gegenseitige Indifferenz sehen zu sollen, als ein Anzeichen der Bildung von Mischkrystallen.

1) Auch Strömung der Masse infolge mechanischen Druckes kann infolge der Ausbildung einer Fluidalstructur ähnliche Wirkung haben.

2) Vgl. H. Ambronn, Ber. d. sächs. Gesellsch., 6. Juni 1898; 3. August 1891; Ber. d. Bot. Gesellsch. 6. p. 226. 1882; 7. p. 103. 1889; O. Lehmann, Wied. Ann. 51. p. 72. 1894.

3) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. p. 527. 1890.

Die Beobachtungen Schenck's, welchen zufolge aus den Aenderungen der Umwandlungstemperatur bei Herstellung von Mischungen auf die Entstehung von Mischkrystallen zu schliessen ist, gaben Anlass die Versuche von neuem aufzunehmen. Infolge der inzwischen durchgeführten gründlichen Untersuchung der Structur von Krystalltropfen waren sie auch von Erfolg begleitet.<sup>1)</sup>

Es ist merkwürdig wie complicirte Bildungen sich bei diesen fast vollkommen flüssigen Körpern dem Auge darbieten und gar oftmals geben die farbenprächtigen, äusserst zierlichen Gebilde Anlass zu staunender Bewunderung. Es ist zu bedauern, dass sie nur in so kleinen Dimensionen hergestellt werden können und sich nicht wohl zu Demonstrationen bei Vorlesungen eignen.

Was zunächst die Tropfen in erster Hauptlage anbelangt, so ist, abgesehen von der ausserordentlichen Verminderung der Dimensionen auffallend, dass *der ringförmige scheinbare Wulst am Rande mehr oder minder polygonale Form erhält*. Er scheint sich gewissermaassen aus gleichlangen Stäbchen zusammenzusetzen, welche entweder ein Dreieck, Viereck, Fünfeck oder Sechseck (Fig. 148) bilden. *Grössere Seitenzahl als sechs lässt sich nicht beobachten*, schon deshalb, weil dann der Umfang der Tropfen übernormal gross werden müsste, da die Länge der Stäbchen ziemlich constant ist. Gewöhnlich ist die Fünfzahl die Grenze. Tritt weitere Vergrösserung des Tropfens ein, so *stülpt sich der Ring an einer Stelle einwärts*, wie Fig. 149 zeigt, der Kernpunkt verschwindet und der einfache Krystalltropfen ist dadurch in Aggregat zweier Tropfen in zweiter Hauptlage übergegangen. Weitere Vergrösserung führt durch öftere Wiederholung der Einstülpung zur Bildung schraffirter Tropfen.

Am häufigsten haben diese schraffirten Tropfen die in Fig. 136 dargestellte Form, bei welcher der ursprüngliche Kern- oder Symmetriepunkt am Rande liegt.

Zwei solcher Tropfen können sich zu einem schraffirten Tropfen und zwei diametral gegenüberliegenden Kernpunkten vereinigen, ähnlich Figg. 137 und 138. *Die Form dieser Ge-*

1) Statt Cholesterylbenzoat können auch Cholesterylacetal, Hydrocarotinbenzoat und Hydrocarotinacetal benutzt werden. Auch kann das Azoxyphenetol durch Azoxyanisol ersetzt werden.

bilde ist nicht mehr genau kugelförmig, sondern ellipsoidisch oder eiförmig (Fig. 150).

Je mehr Cholesterylbenzoat beigemischt wird, um so feiner wird die Schraffirung und um so mehr weicht die äussere Form der Tropfen von der Kugelform ab. Es bilden sich schliesslich annähernd *cylindrische weichflüssige Krystalle mit zugespitzten Enden*, deren Schraffirung nicht mehr erkennbar ist, wie Fig. 151 zeigt.

Untersucht man die Stäbchen, aus welchen sich die Tropfen in erster Hauptlage scheinbar zusammensetzen, im polarisirten Lichte, so erscheinen sie mit dunklen Contouren und gelblich gefärbt, wenn ihre Längsrichtung mit der Schwingungsrichtung des Lichtes zusammenfällt.

Licht, dessen Schwingungsrichtung der Länge der Stäbchen parallel ist, wird also stärker gebrochen und stärker absorbiert als solches von dazu senkrechter Schwingungsrichtung. Diese beiden Richtungen sind auch die Auslöschungsrichtungen zwischen gekreuzten Nicols.

*Ein ellipsoidischer oder cylindrischer Krystalltropfen erscheint gelb, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes senkrecht zur Längsrichtung steht, farblos wenn sie dazu parallel ist.* Dieses Verhalten erscheint nach der Entstehungsweise der Gebilde leicht verständlich, da die Stäbchen in denselben, welche die Schraffirung darstellen, senkrecht zur Längsrichtung liegen (vgl. Fig. 150).

Bei den Tropfen in erster Hauptlage ist ferner auffallend, dass die *Rotation*, welche, wie auch bei den übrigen, im Sinne des Uhrzeigers stattfindet, nicht wie bei den vollkommenen Krystalltropfen mit gleichmässiger Geschwindigkeit verläuft, sondern *ruckweise*, vielleicht weil bei der Drehung durch die vorspringenden Ecken die Flüssigkeitsströmungen, welche die Rotation bedingen, gestört werden oder deshalb, weil an der Oberfläche in Folge von Auflösung oder Wachstum bald die eine, bald die andere Substanz vorherrschend wird.

Durch Vereinigung mehrerer Tropfen in erster Hauptlage bei mässigem Gehalt an Cholesterylbenzoat und relativ erheblicher Dicke des Präparates entstehen zusammengesetzte Tropfen mit ebensoviel runden Kernpunkten, welche deshalb ein besonders merkwürdiges Aussehen besitzen, weil die Kernpunkte fast

ebenso gross sind, wie die Tropfen, welchen sie zugehören, sodass der zusammengesetzte Tropfen wie ein dichtes *Aggregat gleichgrosser Perlen* erscheint (Fig. 152). Verschwinden nach und nach einzelne der Kernpunkte, so bilden die übrigen gewissermaassen *Perlschnüre* von mannigfacher Form, einfach oder verzweigt in der scheinbar homogenen Masse (Fig. 153).

Bei grösserem Gehalt an Cholesterylbenzoat entstehen nur schraffierte Tropfen, doch kann man wenigstens bei gröber schraffirten noch deutlich da und dort vereinzelt Kernpunkte erkennen.

### XVIII. Zwillingsbildung fliessend weicher Krystalle.

#### Mosaikartige fliessende Krystallaggregate.

Berühren sich zwei eiförmige oder cylindrische Krystalle, so findet fast sprungweise eine Verschmelzung zu einfachen grösseren Individuen oder zu *Zwillingen* (Fig. 154) oder *Trillingen* (Fig. 155) statt.

Die Figg. 156—165 zeigen verschiedene Formen solcher Zwillinge oder Trillinge oder noch complicirter gebauter Tropfen. Im polarisirten Lichte, namentlich bei Anwendung gekreuzter Nicols und Einschaltung eines Gypskeiles kann ihre zusammengesetzte Natur sehr gut erkannt werden.

Besonders häufig sind Trillinge analog Fig. 140, sowie die durch Vereinigung zweier solcher Trillinge entstehenden *Fünflinge*, Fig. 161. Indem sich die vier äusseren Individuen auf Kosten des mittleren vergrössern bis zum Verschwinden desselben, entstehen eigenartige *Vierlinge*, welche als Ueberkreuzungen zweier Zwillinge aufgefasst werden können, Fig. 164. In der Mitte, wo die Ueberkreuzung stattfindet, entstehen ähnlich wie bei gekreuzten Beugungsgittern, wegen Kreuzung der beiden Schraffirungen, schon in gewöhnlichem Lichte schöne *Beugungsfarben* (Fig. 165). Die mittlere Partie bildet einen blauen viereckigen Stern, welcher mit einem roten, nach aussen hin in Gelb verlaufenden Saum umgeben ist, während die Randpartien fast weiss erscheinen.

Auch solche Vierlinge können sich weiter vereinigen, ähnlich wie einfache Individuen, ja sogar in beliebiger Anzahl, sodass *mosaik- oder teppichartig gemusterte Aggregate* entstehen, wie Fig. 166 zeigt, welche schon in gewöhnlichem Lichte infolge der regelmässigen Verteilung der bunten Sterne einen

prächtigen Anblick gewähren. Manchmal ist die Grösse der Individuen, wie bei Fig. 166, nahezu vollkommen gleich, sodass *die quadratischen Maschen des Netzes durchaus regelmässig sind*, sie können aber auch ungleich sein, sodass statt quadratischen Maschen an einzelnen Stellen *dreieckige*, an anderen *fünfeckige oder sechseckige Maschen* auftreten (Fig. 167). Gerät eine derartig zusammengesetzte grössere Masse ins Fliessen, so verlängern sich die Kernpunkte an den Ecken der Maschen ähnlich wie bei der Deformation einfacher Tropfen zu Strichen und jedes so entstandene *farbige Band erscheint seitlich mit Zacken besetzt*, insofern es gewissermaassen eine Aneinanderreihung von zahlreichen Sternen darstellt (Fig. 168). Die Zacken können sehr klein werden und zahlreiche derartige Bänder sich dicht aneinander legen. Die Beugungsfarben treten dann für das Auge weniger deutlich hervor, dagegen *erscheinen die Bänder zwischen gekreuzten Nicols sehr hell, falls sie unter  $45^{\circ}$  gegen die Nicoldiagonalen liegen und dunkel, wenn oder wo diesen parallel sind*. Die übrige Masse wird *infolge der gestörten Lagerung der Molecüle scheinbar isotrop* und man erhält so diejenigen Erscheinungen, welche auch bei reinem Cholesterylacetat zu beobachten sind und bereits früher beschrieben wurden.<sup>1)</sup> Die „*ölig*en Streifen“ Reinitzer's sind nichts anderes als derartige Bänder, d. h. Bündel strichförmig deformirter Kernpunkte. Man kann in der That alle möglichen Uebergänge zwischen diesen äusserst fein gestreiften Bändern und den grob hervortretenden dicht aneinander liegenden Schlierenbündeln beobachten, wie solche bei Präparaten von reinem Azoxyphenetol entstehen, wenn eine Luftblase hindurchwandert.

Andererseits zeigen sich diese Bänder auch durchaus verwandt denjenigen, welche bei der Deformation der fliessend weichen Krystalle von ölsaurem Ammoniak oder ölsaurem Kali<sup>2)</sup> entstehen, sodass der Zusammenhang zwischen vollkommen flüssigen Krystalltropfen und unzweifelhaft festen Krystallen durchaus klargestellt erscheint.

1) Fr. Reinitzer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (2) **94**. p. 719 und (1) **97**. p. 167. 1888 und O. Lehmann, Molecularphysik **2**. p. 587. 1889 und Zeitschr. f. phys. Chem. **4**. p. 462. 1889.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. **56**. p. 771. 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. **18**. p. 91. 1895.

XIX. Zusammenfließen der Krystalle von ölsäurem Kali  
und ölsäurem Ammoniak.

Bei der Krystallisation aus heisser Lösung in Alkohol oder Mandelöl treten die Krystalle des ölsäuren Ammoniaks als beiderseits sehr schlank zugespitzte Nadeln auf, welche wahrscheinlich als *sehr steile hexagonale Pyramiden* zu betrachten sind. Jedenfalls sind sie optisch einaxig, denn ein auf die Spitze, d. h. auf die Basis gestellter, an den Enden abgeschnittener Krystall bleibt bei der Drehung zwischen gekreuzten Nicols in jeder Stellung dunkel. Der Querschnitt erscheint dabei in der Regel nahezu kreisförmig, doch glaube ich in einzelnen Fällen deutlich beobachtet zu haben, dass er in Wirklichkeit sechseckig ist.

Kommen zwei der Krystalle in irgend einer Stellung in Berührung, so fließen sie an dem Berührungspunkt, ähnlich wie zwei Tropfen, zusammen und das *Zusammenfließen schreitet der ganzen Länge nach immer weiter fort, bis sie schliesslich zu einem einzigen Krystalle von einheitlicher Structur verschmolzen sind* (Fig. 169). Ebenso kann dieser mit einem dritten oder vierten, ja mit beliebig vielen anderen Krystallen sich vereinigen. Das fortwährende Zusammenfließen und Umbilden kleiner Kryställchen zu grösseren gewährt einen eigenartigen Anblick. Die Kryställchen scheinen gewissermaassen belebt zu sein. Wäre nicht ihre nadelförmige Form, so könnte man glauben, man hätte einen Niederschlag im Zusammenfließen begriffener Tröpfchen vor sich.<sup>1)</sup>

Treffen zwei Krystalle unter rechtem Winkel zusammen, so entstehen *Durchkreuzungszwillinge*, wie die Figur zeigt. Unter Umständen bilden sich durch Wiederholung der Zwillingbildung grössere *schachbrettartige Conglomerate*, bei denen man im polarisirten Lichte deutlich erkennen kann, *dass an der Zwillingsgrenze die Molecüle von ihrer normalen Richtung ab-*

1) Da Quincke mit diesen Substanzen in wässriger Lösung gearbeitet und dabei nach seiner Angabe von öligen Flüssigkeiten umhüllte Gebilde gewonnen hat, sei noch besonders darauf hingewiesen, dass bei den von mir verwendeten Lösungsmitteln Alkohol oder Mandelöl solche ölige Ueberzüge nicht entstehen können, da sie mit der Mutterlauge mischbar wären.

*weichen*, entsprechend der Wirkung der molecularen Richtkraft, welche sie in parallele Stellung zu bringen sucht. Vielleicht ist die Structur dieser Aggregate ähnlich derjenigen der oben beschriebenen, mosaikartigen oder teppichartig gemusterten Mischkrystalle von Cholesterylbenzoat und Azoxyphenetol.

Biegt man einen Krystall bis zum Verschmelzen der Enden zusammen, so entsteht ein ringförmiger Körper, der wegen seiner gesetzmässigen inneren Structur immer noch als Krystall zu bezeichnen ist, obschon er mit einem solchen keine Aehnlichkeit mehr hat. Solche *Ringkrystalle* bilden sich von selbst, wenn ein Krystall mit einer Luftblase in Berührung kommt. Vermuthlich *breitet sich der Krystall infolge seiner geringen Oberflächenspannung auf der Luftblase aus*, ähnlich wie ein Oeltropfen auf Wasser, bis die Enden in Berührung kommen und zusammenfliessen.

Denkt man sich die innere Weite eines solchen Ringkrystalles immer mehr verkleinert bis zu Null, so entsteht daraus ein kugelförmiger Krystall von ähnlicher Structur, wie die vollkommen flüssigen kugelförmigen Krystalltropfen. Auch hier zeigt sich also ein Uebergang zwischen den Formen fester und derjenigen flüssiger Krystalle. Um die Reihe vollständig zu machen, wäre nur noch nötig Uebergänge zwischen den polyedrischen Krystallen des äusserst weichen ölsauren Kalis und den mehr oder minder harten und starren Krystallen aufzufinden, welche bisher den Gegenstand der Krystallographie bildeten, was vermuthlich in einfacher Weise durch Bildung von isomorphen oder nicht isomorphen Mischungen zwischen ölsaurem Kali und ähnlich constituirten festeren Salzen möglich ist.

#### XX. Neue Definition des Krystallbegriffes. System der flüssigen Krystalle.

Die dargelegten Versuchsergebnisse beweisen meines Erachtens nach mit aller Klarheit, dass es Flüssigkeiten giebt, welche anisotrop sind bezüglich aller Eigenschaften, die überhaupt von der Richtung abhängig und der Beobachtung zugänglich sind; dass diese anisotropen Flüssigkeiten moleculare Richtkraft besitzen, wie feste Krystalle und dass alle möglichen Uebergänge zwischen ihnen und letzteren nicht nur gedacht, son-

dern auch verwirklicht werden können, sodass das Attribut „fest“ durchaus nicht, wie es bisher geschah, in den Krystallbegriff aufgenommen werden darf. Man hätte demnach so zu definiren:

„*Ein Krystall ist ein anisotroper, mit molecularer Richtkraft begabter Körper*“

und könnte beifügen:

„*Der Aggregatzustand eines Krystalles kann fest oder flüssig, nicht aber gasförmig sein.*“

Dass es keine gasförmigen Krystalle geben kann, folgt daraus, dass auch bei flüssigen Krystallen die regelmässige Orientirung der Molecüle nur aufrecht erhalten wird durch die richtende Kraft der an der Oberfläche vorhandenen Molecüle, welche dort durch die Oberflächenspannung in ihrer Lage gehalten werden. Bei Gasen giebt es keine Oberflächenspannung, es fehlt somit die Kraft, welche den Anlass zur Ausbildung einer regelmässigen Structur geben könnte.<sup>1)</sup>

Die Frage nach dem *System der flüssigen Krystalle* lässt sich rasch erledigen. Die Existenz flüssiger Krystalle beweist, dass die optischen Eigenschaften, nach welchen man das System eines Krystalles zu bestimmen pflegt, *keineswegs in dem Maasse von der Art der Zusammenlagerung der Molecüle abhängen*, wie man früher annahm, dass vielmehr *die Anisotropie der optischen Eigenschaften im wesentlichen bedingt ist durch die Anisotropie der Molecüle*.

Bei Azoxyphenetol z. B. entspricht dieser, wie oben gezeigt, der sphenoidischen Klasse des monoklinen Krystallsystems.<sup>2)</sup> Die Axenschiefe beträgt ungefähr  $60^\circ$  und die Schiefe der Indicatrix ungefähr  $45^\circ$ .

Die Möglichkeit der Bildung flüssiger Krystalle mit einheitlicher Auslöschung beweist, dass wenn man derartige Molecüle in paralleler Stellung zu einem regelmässigen Aggregat zusammenfügt, ein gewöhnlicher Krystall des monosymmetrischen Systems von flüssigem Aggregatzustande entsteht.

---

1) Höchstens in den auf Krystalloberflächen condensirten Gasschichten könnte allenfalls eine solche Structur Bestand haben. Vgl. F. Braun, Gött. Nachr. 1896. Heft 2.

2) P. Groth, Phys. Krystallographie 3. Aufl. p. 351.



Dass gewöhnlich das Aggregat Tropfenform annimmt, ist eine Störung bedingt durch die Wirkung der Oberflächenspannung, welche keineswegs dazu berechtigt, etwa ein neues System für solche verzernte Aggregate aufzustellen. *Die flüssigen Krystalle lassen sich also ohne weiteres in die bekannten Krystallsysteme einordnen* und damit ist auch die Frage nach dem System der flüssigen Krystalle vollkommen erledigt.

Man hat nun gegen die Behauptung, unsere anisotropen Flüssigkeiten seien als flüssige Krystalle zu bezeichnen, verschiedene Einwendungen gemacht.

So ist von verschiedenen Seiten geltend gemacht worden<sup>1)</sup>, es sei wohl zweckmässiger, die übliche Definition des Krystallbegriffes ungeändert zu lassen und *die anisotropen Flüssigkeiten einfach als „doppelbrechende Flüssigkeiten“ zu bezeichnen*. Dieser Vorschlag lässt indes ausser Acht, dass unsere Flüssigkeiten nicht nur in optischer Hinsicht anisotrop sind und sich auch von anderen doppelbrechenden Flüssigkeiten, z. B. solchen, welche infolge heftiger mechanischer Strömungen oder elektrischer Einwirkungen das Licht doppelt brechen<sup>2)</sup>, sehr wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie *moleculare Richtkraft* besitzen, d. h. dass beim Wachstum die neu angelagerten Schichten dieselbe Anisotropie zeigen und dass die Structur nicht durch äusseren Zwang aufrecht erhalten wird, vielmehr bei den mannigfaltigsten und eingreifendsten Störungen immer, soweit es nur denkbar ist, erhalten bleibt. Gerade diese Eigentümlichkeit ist charakteristisch für die flüssigen Krystalle und kommt durch die Bezeichnung doppelbrechende oder anisotrope Flüssigkeiten nicht zum Ausdruck.

Retgers spricht die Meinung aus:<sup>3)</sup> „Die doppelbrechenden Flüssigkeiten Lehmann's fallen vielleicht in die Kategorie der stark doppelbrechenden Haare, Wollfasern etc., welche jeder wohl schon unter dem Mikroskop entweder zufällig oder absichtlich beobachtet hat und welche oft kräftig zwischen den gekreuzten Nicols polarisiren, dem ungeachtet amorph,

1) Z. B. Cosmos, 4. September 1897. Vgl. oben p. 650. Anm. 2.

2) Wohl ebenfalls infolge teilweiser Parallelrichtung anisotroper Moleküle wegen Ausbildung einer sogenannten „Fluidalstructur“.

3) J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 14, p. 34. 1894; ähnlich H. Ambronn, Ber. d. sächs. Gesellsch. 42. p. 425. 1890.

d. h. nicht krystallinisch sind und nur *inneren Spannungen* ihre Doppelbrechung zu verdanken haben.“

Das ist sicher nicht richtig, denn *innere Spannungen sind in ruhenden Flüssigkeiten unmöglich.*

**XXI. Definition des flüssigen und des festen Aggregatzustandes, amorphe Körper und Krystalle.**

Nach dem Dargelegten könnte man, wenn man die Existenz flüssiger Krystalle bestreiten will, nur noch den Einwand machen, die flüssigen Krystalle seien nicht wirklich, sondern nur scheinbar flüssig. Somit ist weiter die Frage zu beantworten, wie kann man mit Sicherheit entscheiden, ob ein Körper fest oder flüssig ist.

In meinem Buche über Molecularphysik<sup>1)</sup> habe ich mich darüber in folgender Weise ausgesprochen: „Charakteristisch für den festen Aggregatzustand ist die Existenz einer *Elasticitätsgrenze*. Im Gegensatze dazu nennt man *flüssige* Körper alle diejenigen, deren *Elasticitätsgrenze gleich Null ist*, bei welchen die geringste Kraft, wenn sie nur lange genug wirkt, ausreicht, jede, auch die grösste bleibende Deformation (Verschiebung, nicht Volumenänderung) hervorzubringen.“

Wie es scheint, ist diese Definition, zu welcher ich durch Versuche über Elasticität und Plasticität pechartiger Körper gelangte, nicht wie ich annahm, die allgemein übliche. So findet sich z. B. in Winkelmann's Handbuch der Physik<sup>2)</sup> die Ansicht, derartige Flüssigkeiten, zu deren Deformation gar keine Kraft erforderlich sei, gäbe es in Wirklichkeit überhaupt nicht.

Tammann<sup>3)</sup> in seiner Abhandlung über die Grenzen des festen Zustandes äussert sich: „Als charakteristisches Merkmal für den festen Zustand betrachtet man eine gewisse nicht näher bestimmte Grösse der *inneren Reibung*, welche jedenfalls so bedeutend sein muss, dass der Zeitraum, in welchem eine Aenderung der Form des Körpers unter dem Einfluss seines eigenen Gewichtes vor sich geht, recht erheblich ist.“

1) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 241. 1888.

2) A. Winkelmann, Handb. d. Phys. 2. p. 211. 1891.

3) G. Tammann, Wied. Ann. 62. p. 284. 1897.

Ich glaube nicht, dass die Ansicht, diese Annahme sei allgemein üblich, zutrifft. Jedenfalls ist dies überhaupt keine mögliche Definition, denn sie giebt nicht an, wo die Grenze zwischen festen und flüssigen Körpern zu ziehen ist.

Um nun auf Grund meiner oben gegebenen Definition zu entscheiden, ob ein Körper fest oder flüssig ist, könnte man sich eines Torsionsapparates bedienen, bestehend aus zwei conaxialen Cylindern, von welchen der eine leicht drehbar ist und deren Zwischenraum mit der zu untersuchenden Substanz (etwa mit ölsaurem Ammoniak) ausgefüllt ist. Um die Kraft zu messen, könnte der andere Cylinder an einer Torsionswaage befestigt, oder bifilar aufgehängt sein. Auf den Boden des äusseren Cylinders würde man zweckmässig Quecksilberschichten bis zur Berührung mit dem anderen, um die Wirkung der Bodenschicht zu eliminiren.

Enthielte der Zwischenraum beispielsweise Gelatine, so würde bei Drehung des einen Cylinders der andere je nach der Grösse der Kraft, welche ihn festzuhalten sucht, mehr oder weniger mitgenommen und auch beim Sistiren der Drehung nicht wieder in seine Anfangslage zurückkehren. Die Verdrehung bildet ein Maass der Elasticität. Fehlt die Elasticität, wie z. B. wenn der ringförmige Zwischenraum mit Syrup gefüllt ist, so kehrt der mitgenommene Cylinder nach und nach wieder vollkommen in seine Anfangsstellung zurück.

So complicirte Apparate sind übrigens zur Entscheidung der Frage gar nicht einmal notwendig. Es genügt, die Substanz in ein flaches, offenes Gefäss einzubringen und zu ermitteln, ob auch nach langem Warten noch kleine Unebenheiten der Oberfläche bestehen bleiben, was an der mehr oder weniger vollkommenen Lichtreflexion leicht erkannt werden kann. Das Vorhandensein solcher Unebenheiten würde beweisen, dass eine Spur von Elasticität vorhanden ist, welche der vereinigten Wirkung der Schwere und Oberflächenspannung das Gleichgewicht hält.

Man könnte auch eine kleine Menge der Substanz in eine specifisch gleich schwere, damit nicht mischbare Flüssigkeit einbringen, worin sie, falls sie frei ist von Elasticität, als vollkommen kugelförmiger Tropfen schweben würde, wie z. B. Oel in einem Gemisch von Wasser und Alkohol.

Insofern die Krystalle von ölsaurem Ammoniak in ihrer Mutterlauge polyedrische Form behalten, kann man also schliessen, dass sie thatsächlich ein, wenn auch nur geringes Maass von Elasticität besitzen.

Anders verhält es sich bei den Krystalltropfen des Azoxyphenetols. Ich habe mich durch Vergleich einer stark vergrösserten Photographie mit einer genau kreisförmig ausgedrehten Schablone davon überzeugt, dass nicht die geringste Abweichung von der Kugeigestalt, somit auch *nicht die geringste Spur von Elasticität* vorhanden ist. Die Krystalltropfen sind also unzweifelhaft flüssig.

Auch der Umstand, dass *die innere Reibung der Krystalltropfen sogar kleiner ist, als die der durch weitere Temperaturerhöhung aus ihnen sich bildenden isotropen Flüssigkeit*, deren Flüssigkeitszustand von Niemand bezweifelt wird, spricht entschieden dafür, dass die Krystalltropfen wirklich flüssig sind. Sie sind so leicht beweglich wie Wasser und Niemand wird daran zweifeln, dass Wasser eine Flüssigkeit ist.

Allein, wenn man trotzdem den Einwand machen wollte, die Controle der Kugelgestalt sei nicht genügend genau auszuführen, es könnten doch minimale Abweichungen vorhanden sein, so muss darauf geantwortet werden, dass eine so minimale Spur von Elasticität, welche verschwindend klein ist gegen die Oberflächenspannung, unmöglich die Aufrechterhaltung der krystallinischen Structur, welche sich bei jeder Störung momentan wiederherstellt, erklären kann. Dies ist um so weniger möglich, als die Oberflächenspannung der Tropfen selbst ganz minimal ist. Genaue Messungen desselben habe ich zwar nicht ausgeführt, sondern nur Schätzungen nach dem Princip der Messung der Randwinkel bei drei aneinander grenzenden Flüssigkeiten.<sup>1)</sup> Die Elasticität könnte also nur äusserst gering sein, so minimal, dass es dann gar nichts Merkwürdiges mehr hätte, wenn auch ideal vollkommene Flüssigkeiten krystallinische Structur hätten. Die ganz unwahrscheinliche Annahme, dass eine solche minimale, den feinsten Messmethoden sich entziehende Spur von Elasticität vorhanden wäre, würde also das Paradoxe der Erscheinung gar nicht

---

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 1. p. 255. 1888.

beseitigen, vielmehr ihren Zweck ganz verfehlen, insofern sie die Unsicherheit schaffen würde, dass man gar keine Flüssigkeit mehr als zuverlässig flüssig bezeichnen könnte.

Man hat nun noch auf einem anderen Wege versucht, die flüssigen Krystalle zu beseitigen, nämlich durch Aufstellung einer neuen Definition des festen Zustandes, welcher zufolge die Krystalltropfen unzweifelhaft fest sein müssen.

Tammann giebt der Meinung Ausdruck, durch die Aufindung der fraglichen Körper sei man genötigt, die bisher übliche Definition des festen Zustandes, wonach derselbe von dem flüssigen unterschieden sei, durch ein gewisses beträchtliches Maass der inneren Reibung aufzugeben und durch eine den Thatsachen besser entsprechende zu ersetzen.

Es sei künftig als „fester“ Körper ein solcher zu bezeichnen, welcher bei Erhöhung der Temperatur sprungweise in eine isotope Flüssigkeit übergeht.<sup>1)</sup>

Dies trifft für die Krystalltropfen zu, sie sind also der Tammann'schen Definition zufolge feste Körper und müssen der oben gegebenen Definition des Krystallbegriffes gemäss unter die gewöhnlichen festen Krystalle eingereiht werden.

Freilich sieht sich schon Tammann selbst genötigt auf eine Schwierigkeit hinzuweisen, welche sich der Einführung der neuen Definition des festen Zustandes entgegenstellt. Nach derselben wären nämlich amorphe Stoffe, z. B. gewöhnliches Glas, selbst wenn sie Diamanthärte hätten, als Flüssigkeiten zu bezeichnen, wie es allerdings von anderer Seite (Ostwald)<sup>2)</sup> auch wirklich geschehen ist. Er sagt: „Legt man die Discontinuität der Eigenschaftsänderungen den Entscheidungen über fest und flüssig zu Grunde, so kommt man zum Schlusse, dass nur krystallisirte Stoffe sich im festen Zustande befinden, denn soweit die Erfahrung reicht, tritt nur bei der Bildung von Krystallen eine discontinuirliche Eigenschaftsänderung auf. Amorphe Stoffe sind als unterkühlte Flüssigkeiten zu betrachten, weil ihre Eigenschaften, soviel bekannt, ausgehend von Zustandsgebieten gewöhnlicher Flüssigkeitsviscosität bis zu solcher

1) G. Tammann, Wied. Ann. 62. p. 284. 1897. Vgl. auch Abschn. XXII.

2) W. Ostwald, Grundriss p. 146. 1890; Lehrb. d. Allg. Chem. (2) 2. p. 700. 1899.

hoher Sprödigkeit continuirlich ändern. Der feste Zustand ist ferner dadurch charakterisirt, dass in demselben, wenn auch nicht immer alle Eigenschaften, so doch ein Teil derselben von der Richtung abhängen, der flüssige aber durch Gleichheit jeder Eigenschaft in jeder Richtung. Der feste Zustand ist der geordneter Bewegung, der flüssige und gasförmige sind die höchster Unordnung.“

Auch Schaum<sup>1)</sup> äussert sich in ähnlicher Art, er sagt: „Der Schwierigkeit, dass amorphe Körper sich doch als feste Körper darstellen, indem sie Verschiebungselasticität zeigen, ist kein Wert beizulegen, denn wir können als Gegenstück Krystalle anführen, die keine Verschiebungselasticität besitzen, wie die von Lehmann untersuchten Azoxybenzolderivate. Wir sind daher völlig berechtigt, als festen Aggregatzustand im eigentlichen Sinne nur den krystallisirten, als flüssigen dagegen nur den amorphen anzusehen und dabei ganz ausser Acht zu lassen, ob die der einen oder anderen Gruppe zuzurechnenden Substanzen starr oder tropfbar flüssig sind.“

Stellen wir uns also ein gewöhnliches Trinkglas vor, in welchem krystallinisch flüssiges p-Azoxyanisol enthalten ist, eine Masse so leicht beweglich wie Wasser, so ist nach Tammann dieser leicht flüssige Inhalt als fester Körper, das amorphe starre Glas dagegen als Flüssigkeit zu bezeichnen!

Nach Schaum ist der Inhalt ein flüssiger fester Körper, das Glas eine feste Flüssigkeit!

Ich glaube, dass man zugeben wird, dass durch derartige, allem bisherigem Sprachgebrauche widersprechenden Consequenzen die Unhaltbarkeit der Ostwald-Tammann-Schaum'schen Definitionen ohne weiteres dargelegt wird; dass somit notwendig die Krystalltropfen, weil ihnen Verschiebungselasticität fehlt, als flüssige Körper bezeichnet werden müssen und zwar, da von den fast vollkommen starren Krystallen des Diamantes und Bergkrystalles bis zu den fast flüssigen des ölsauren Ammoniaks oder Cholesterylbenzoats und von diesen bis zu den ganz flüssigen des Azoxyanisols und Azoxyphenetols sich alle möglichen Uebergänge denken lassen, sich nirgends eine Grenze für „flüssige Krystalle“ ziehen lässt.

1) K Schaum, Dissert. Marburg 1897; Lieb. Ann. 300. p. 208. 1898.

Die Beibehaltung des Attributs „fest“ in dem Krystallbegriff hatte so lange einen Sinn, als man annehmen konnte, die moleculare Richtkraft der Krystalle sei identisch mit der Elasticität, wie man aus dem Grunde annehmen möchte, weil jeder Biegung oder jedem sonstigen Versuch, die Molecularanordnung zu stören, der Widerstand der elastischen Rückwirkung sich entgegenstellt. Die Existenz der flüssigen Krystalle, welchen Elasticität völlig fehlt, während sie in hervorragendem Maasse moleculare Richtkraft besitzen, beweist, dass beide Kräfte verschieden sind, somit ein Krystall nicht notwendig fest sein muss. Wären die beiden Kräfte identisch, so liesse sich auch schwer verstehen, warum nicht jeder anisotrope feste Körper ein Krystall sein soll, denn jeder solche besitzt Elasticität, müsste demnach auch moleculare Richtkraft bethätigen können.

#### XXII. Uebergangsformen zwischen krystallisirten und amorphen Körpern.

Die amorphen Körper unterscheiden sich unserer Definition zufolge von den krystallisirten durch den Mangel der molecularen Richtkraft. Nun ist es nach dem auf p. 683 Gesagten möglich, die moleculare Richtkraft durch fremde Beimischungen zu schwächen. Die beschriebenen, schwach doppelbrechenden und scheinbar isotropen Mischungen stellen also *Uebergänge zwischen dem amorphen und krystallisirten Zustand* dar. Vermuthlich sind, wie ich es schon früher ausgesprochen habe, alle amorphen Körper Gemenge.<sup>1)</sup>

#### XXIII. Die Natur der molecularen Richtkraft der Krystalle.

Unklar ist nun nur noch das eigentliche Wesen der molecularen Richtkraft der Krystalle, welche, wie wir nachgewiesen

1) Während des Druckes teilt mir Hr. Tammann brieflich mit, aus dem von ihm Gesagten folge ebenfalls, dass das Wort „fest“ aus der Definition des Krystalles zu streichen sei. Die Worte „fest“ und „flüssig“ seien überhaupt zur Bezeichnung eines Zustandes ganz ungeeignet und an ihrer Stelle seien die Worte „krystallisirt“ einerseits und „amorph“ andererseits zu brauchen. — Nach obigem wäre der krystallisirte Zustand durch die Existenz eines scharfen Schmelzpunktes charakterisirt. Soweit ich beobachtete, besitzen auch die Uebergangsformen einen scharfen Umwandlungspunkt, die Doppelbrechung verschwindet beim Erhitzen plötzlich. Mutmaasslich wird derselbe aber bei grösseren Zusätzen von fremder Substanz verwaschen.

haben, selbst dann noch wirkt, wenn der Krystall auch nicht eine Spur von Elasticität besitzt. Hierüber Klarheit zu erhalten ist nur möglich unter Beziehung von Molecularhypothesen.

Man könnte etwa an die *Wirkung der molecularen Stösse* denken im Verein mit der Wirkung der Oberflächenspannung. Die letztere bedingt jedenfalls, dass die an der Oberfläche befindlichen Molecüle sich derselben parallel richten. Die molecularen Stösse werden bewirken, dass die Molecüle der nächst tieferen Schicht sich parallel den der ersten richten, die der folgenden dritten parallel den der zweiten, kurz dass alle Molecüle sich thunlichst parallel zu stellen suchen, ähnlich wie Drahtstifte, die in einer rechtwinkligen Schachtel geschüttelt werden und infolge ihrer gegenseitigen Stösse den Wänden parallele Lagen anzunehmen suchen.

Für eine derartige Erklärung würde sprechen, dass, wie gezeigt, bei stark verunreinigten Tropfen die Doppelbrechung sich nicht in erhebliche Tiefe unter die Oberfläche erstreckt. Indessen befriedigt doch die Annahme, die Molecüle seien gewissermaassen absolut harte Miniaturkrystalle, nur in geringem Maasse.

Ampère's Hypothese der molecularen elektrischen Ströme in Magneten scheint eine Verbesserung der Erklärung zu ermöglichen. Die Parallelrichtung der Molecüle unserer flüssigen Krystalle unter dem Einfluss eines Magneten mag nämlich die Annahme solcher molecularer Ströme, oder wohl richtiger in kreisender Bewegung befindlicher Atome, auch hier angängig erscheinen lassen.

*Knotenförmige elektrische Ströme*<sup>1)</sup> können infolge der vortragenden Schleifen eine orientirende Kraft aufeinander ausüben und deshalb beispielsweise Gruppen bilden in der Art, dass sie abwechselnd im Sinne des Uhrzeigers oder entgegengesetzt kreisend die Ecken eines Parallelepipeds einnehmen. Mehrere solcher Gruppen in grösserer Entfernung werden sich mit Rücksicht auf die trennende Wirkung molecularer Stösse gegenseitig nicht beeinflussen, da die Wirkungen der entgegen-

---

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 2. p. 374. 1889; E. Riecke, *Physikal. Zeitschr.* 1. p. 277. 1900.



gesetzten Ströme sich nahezu aufheben; sie werden aber, falls sie einander nahe kommen, eine richtende Kraft aufeinander ausüben und sich in ein Rauggitter zu ordnen suchen, welches wegen des Fehlens der Gesamtanziehung wie unsere flüssigen Krystalle keine Elasticität zeigt.

Ich lege diesen Hypothesen keinen weiteren Wert bei, sie sollen nur zeigen, dass es nicht den Denkgesetzen widerspricht, anzunehmen, dass eine richtende Kraft ohne eine der Elasticität entsprechende Anziehungskraft zwischen den Moleculen vorhanden ist.

---

Die Auffindung der flüssigen Krystalle füllt meiner Meinung nach eine erhebliche Lücke in unserer Kenntnis der krystallisirten Körper aus. Man darf auch wohl mit Zuversicht hoffen, dass die vollständige Erforschung des Verhaltens flüssiger Krystalle nicht nur für die Krystallographie, sondern auch für die verschiedensten Gebiete der Molecularphysik, namentlich für die *Lehre von den Aggregatzuständen* und den *polymorphen Modificationen* von erheblichem Nutzen sein wird, besonders durch die Consequenz, dass die Eigenschaften eines Stoffes, speciell die optischen, nur in geringem Maasse von der Art der Aggregation der Molecüle abhängen können, eine beträchtliche sprungweise Aenderung also mit Sicherheit auf eine Aenderung der Molecüle selbst hinweist.

Nicht ohne Bedeutung erscheint die Existenz flüssiger Krystalle auch für die *Physik des Aethers*, insofern hierdurch in Uebereinstimmung mit der elektromagnetischen Lichttheorie der Beweis erbracht wird, dass intensive Doppelbrechung auftreten kann, auch wenn Elasticität vollständig fehlt.

Das magnetische Verhalten flüssiger Krystalle endlich lässt es nicht ganz aussichtslos erscheinen, durch Einwirkung starker magnetischer Kräfte auf *lebende Zellen* anisotrope Molecüle aus ihrer Position zu bringen und durch die hervorgebrachte Störung der Functionen näheren Einblick in die moleculare Constitution von Organismen zu gewinnen.

(Eingegangen 15. Mai 1900.)

