**2. Über die Beziehungen zwischen mechanischer
und chemischer Verdrehung der Struktur flüssiger
Kristalle;
von O. Lehmann.**

In einer früheren Experimentaluntersuchung¹⁾ habe ich nachgewiesen, daß planparallele, erzwungen homogene Schichten tropfbar-kristallinischer Flüssigkeiten nach Verdrehung der orientierend auf ihre Moleküle wirkenden anisotropen Wandflächen, welchen sie anliegen, ganz dieselben optischen Erscheinungen zeigen wie in gleicher Art verdrehte Sätze paralleler Glimmerblättchen. Senkrecht hindurchgehendes, linearpolarisiertes Licht zerfällt in zwei elliptischpolarisierte Strahlen entgegengesetzter Drehrichtung, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen, so daß das austretende Licht durch deren Wiedervereinigung infolge des Gangunterschiedes im allgemeinen elliptisch- oder zirkulärpolarisiert wird, also durch den Analysator nicht ausgelöscht werden kann. Immerhin gibt es zwei zueinander senkrechte Azimute der Polarisationssebene des eintretenden Lichtes, für welche das austretende wieder linearpolarisiert ist, doch mit gedrehter Polarisationssebene. Beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols wird deshalb die verdrehte Schicht im allgemeinen nicht mehr bei einem Umgange viermal völlig schwarz; es tritt nur eine mehr oder minder starke *Verdunkelung* auf (im Minimum *bis zur Hälfte der ursprünglichen Lichtstärke*); man kann aber bei Drehung des Analysators immer eine Stellung desselben finden, bei welcher ganz so wie vor der Verdrehung bei *Kreuzung* zum Polarisator bei jedem Umgange viermalige *vollkommene Auslöschung* eintritt.²⁾ Wird nur ein Nicolsches Prisma an-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 51. p. 353. 1916.

2) Bei dem Glimmerblättchensatz ist die Auslöschung keine ganz vollkommene; es tritt schwache Rotationsdispersion ein, die bei den bekannten Reuschschen Präparaten zur Nachahmung der Drehung der Polarisationssebene des Quarzes so weit gesteigert ist, daß das Verhalten dem

gewandt, so erweist sich die dichroitische Färbung verschieden, je nachdem dieses *unter* oder *über* dem Präparate eingeschaltet wird, wie im folgenden näher dargelegt wird.

Bei Paraazoxyphenetol ist der Dichroismus weißgelb. Wird eine kreisrunde Schicht der tropfbar-flüssigkristallinen Masse zwischen zwei parallele, gleichorientierte, in gleicher Weise wirkende durchsichtige, anisotrope, feste Platten eingeschlossen, so verhält sich dieselbe bekanntlich optisch ebenso wie eine homogene, feste Kristallplatte.¹⁾ Die Stellung des polarisierenden Nicols werde durch einen den Querschnitt desselben darstellenden kleinen Rhombus mit dem Zusatz „oben“, die des Analysators in gleicher Weise mit dem Zusatz „oben“ angedeutet. Bei der in Fig. 1a²⁾ angenommenen Stellung des Polarisators allein (oder des Analysators allein) erscheine das Präparat infolge des Dichroismus *gelb*, dagegen bei der um 90° gedrehten Stellung des Nicols (Fig. 1b) *weiß*. Bei einer

Fig. 1.

Fig. 2.

ganzen Drehung im polarisierten Lichte wird das Präparat dann in zwei Lagen gelb, in zwei dazu senkrechten weiß und dazwischen gelbweiß erscheinen (Fig. 6). Zwischen gekreuzten Nicols tritt bei einmaliger Drehung viermalige Auslöschung und Aufhellung mit halber Intensität des einfallenden Lichtes in weißgelber Farbe ein [Fig. 2³⁾].

Werden nun aber die beiden rechteckigen Platten gegeneinander gedreht, so daß die flüssigkristallinische Schicht

des Quarzes ähnlich wird. Bei flüssigen Kristallen konnte ich Rotationsdispersion bisher nur dann beobachten, wenn die Verdrehung der Struktur durch Beimischungen, also auf chemischem Wege, bewirkt wird.

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. p. 525. 1890; Flüssige Kristalle 1904, p. 58.

2) Gelb ist durch dichte Punktierung dargestellt, weißgelb durch dünne.

3) Kreuzschraffierung bedeutet schwarz, einfache Schraffierung grau.

Schraubenstruktur annehmen muß, so ist es, falls *nur* der Polarisator allein oder *nur* der Analysator allein (in paralleler Stellung) eingeschaltet wird, *nicht mehr gleichgültig, welcher von beiden gebraucht wird.*

Wird die untere feste Platte festgehalten und die obere um 90° nach rechts gedreht, so bleiben die Erscheinungen des Dichroismus, wie die Figg. 3 a u. b veranschaulichen, dieselben wie zuvor, wenn nur der Polarisator, und zwar in der früheren Stellung, gebraucht wird. Um aber bei Benutzung des Analysators allein denselben Anblick zu erhalten, muß man diesen ebenfalls um 90° nach rechts drehen wie die obere feste Platte, wie wenn für den Dichroismus bei *unten* eingeschaltetem Nicol nur die *untere* anisotrope Platte maßgebend

Fig. 3.

Fig. 4.

wäre, bei *oben* eingeschaltetem nur die *obere*. Ich habe diese Erscheinung als *Drehung der Richtung stärkster Absorption* bezeichnet.¹⁾ Sie folgt dem einfachen Gesetze, daß *sowohl Größe wie Sinn der Drehung gleich dem der schraubenförmigen Verdrehung der flüssigkristallinen Schicht sind.* Für eine Verdrehung um 180° werden also wieder die Figg. 1 a u. b maßgebend sein, für 270° Fig. 3, für 360° Fig. 1.

Benutzt man bei der Verdrehung um 90° sowohl den Polarisator in der ursprünglichen Stellung (Fig. 1), wie auch den dazu gekreuzten Analysator, so muß das Präparat, da beide Nicols dieselbe Färbung hervorbringen, gelb erscheinen (Fig. 3a), bei parallelem Analysator dagegen weiß (Fig. 3b), vorausgesetzt, daß keine Auslöschung erfolgt. Diese tritt tatsächlich wegen der schraubenförmigen Verdrehung nicht ein. Infolge dieser tritt *linearpolarisiertes Licht mit um 90° gedrehter Polarisationssebene* aus, welches also ungehindert durch den zum Polarisator gekreuzten Analysator hindurchgeht, so

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 18. p. 808. 1905.

daß die Schicht vollkommen hell erscheinen muß, und zwar aus dem oben erwähnten Grunde *gelb* (wie bei Fig. 4a). Dreht man das Präparat um 45° , so tritt *zirkularpolarisiertes* Licht aus, welches vom Analysator nicht ausgelöscht werden kann. Da aber die eine der beiden Komponenten desselben ausgelöscht wird, sinkt die Lichtintensität auf die Hälfte und die weißgelbe Farbe erscheint deshalb graugelb (wie bei Fig. 4b).

Würde man das Präparat nochmals um 45° drehen, so entstünde wieder volle Helligkeit; da aber die Stellung des Polarisators nun der Fig. 3b entspricht, wäre die Farbe rein weiß. Der Verlauf bei weiterer Drehung läßt sich leicht übersehen. Er ist in Fig. 5 entsprechend Fig. 2 dargestellt. Bei einmaliger Drehung der um 90° verdrehten Schicht wird dieselbe also *viermal hell und dunkel*; es findet aber keine Auslöschung statt, sondern *nur Verdunkelung in gelbgrauer Farbe*. In den beiden Hellstellungen ist die Schicht nicht weißgelb, sondern in der einen gelb, in der anderen weiß. Für eine Verdrehung um 270° sind die beiden Stellungen, in welchen die Schicht gelb bzw. weiß erscheint, miteinander vertauscht.

Fig. 5.

Würde man Sektoren aus der verdrehten Schicht ausschneiden und diese zu einer Kreisscheibe zusammenlegen, so würde ein solches Präparat¹⁾ bei den Verdrehungen 0° und 180° ein *schwarzes Kreuz auf weißgelbem Grunde* zeigen, bei den Verdrehungen um 90° und 270° ein *graugelbes Kreuz, welches ein gelbes und ein weißes Quadrantenpaar scheidet*, und zwar ist in beiden Fällen *die Lage der gelben und weißen Quadranten vertauscht*, wie bei den Figg. 15, 17, 19 u. 21. Das graue Kreuz entspricht den Stellungen der Sektoren, in welchen das austretende Licht zirkularpolarisiert ist.

Die Betrachtung einer solchen aus Streifen aller möglichen Orientierungen zusammengesetzten Schicht ist notwendig, um den Vergleich mit den Erscheinungen zu ermöglichen, welche auftreten, wenn schraubenförmige *Verdrehung der Struktur durch Beimischung fremder Moleküle*²⁾ hervorgebracht wird.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 51. p. 384. Fig. 24 a—d. 1916.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 667. 1900; Flüssige Kristalle 1904, p. 62. 78; Ann. d. Phys. 18. p. 808. 1905; Die scheinbar lebenden Kristalle 1907, p. 37; Flüssige Kristalle und Theorien des Lebens, 2. Aufl.

Der Vorgang entspricht ganz dem von mir schon früher beobachteten der stetigen Verdrehung fester Kristalle durch geeignete Beimischungen¹⁾ und der durch Mischung zweier Modifikationen erzeugten [in Schillerfarben²⁾ zum Ausdruck kommenden] Verdrillung der schleimigflüssigen Kristalle der Cholesterylverbindungen.

Auf Grund einer von Mauguin³⁾ beobachteten Tatsache kann man die Verdrehung als eine rein mechanische auffassen. Derselbe fand nämlich, daß, wenn flüssigkristallinisches Paraazoxyphenetol in einen frisch hergestellten engen Spalt eines Glimmerkristalles eingebracht wird, die beiden einander gegenüberstehenden Spaltflächen in verschiedener Weise orientierend wirken, wie gegeneinander verdrehte anisotrope Platten, so daß die flüssigkristallinische Schicht Schraubenstruktur annimmt.

Denkt man sich übereinander zahlreiche derartige Spalten, welche mit flüssigkristallinischer Masse ausgefüllt sind und nur sehr dünne Lamellen zwischen sich lassen, so kann man das Ganze als eine einzige flüssigkristallinische Masse betrachten, in welche zahlreiche dünne Glimmerlamellen in paralleler Stellung eingelagert sind. Die Verdrehung wird überall gleichmäßig und somit die Verdrehung der äußersten Endflächen gegen-

1908, p. 40; Das Kristallisationsmikroskop 1910, p. 88; Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911, p. 228; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13. Taf. 3. Figg. 63 u. 64; Ann. d. Phys. 52. p. 536. 1917; Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, p. 403, Fig. 298; Physik. Zeitschr. 19. p. 94. 1918.

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. 1. p. 479. 1877; Progr. der Mittelschule Mülhausen i. E. 1877, p. 10, Fig. 8; Molekularphysik 1. p. 375, Figg. D u. E, 1888; Flüssige Kristalle 1904, p. 123; Die scheinbar lebenden Kristalle 1907, p. 48, Fig. 83; F. Wallerant, Compt. rend. 143. p. 555, 1169. 1906; P. Gaubert, l. c. 158. p. 683. 1911; 156. p. 1161. 1913; O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen p. 272. 1918.

2) O. Lehmann, Molekularphysik 2. p. 510. 1888; Zeitschr. physik. Chem. 4. p. 472. 1889; Ann. d. Phys. 2. p. 669. 684. 1900; 52. p. 527. 1917; D. Vorländer, Ber. d. D. Chem. Ges. 41. p. 2036, 2045. 1908; D. Vorländer u. Fr. Janecke, Zeitschr. physik. Chem. 85. p. 697. 1913; M. Ed. Huth, Diss. Halle 1909; O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 11. p. 575. 1910; F. Giesel, l. c. 11. p. 192. 1910; Physik. Zeitschr. 17. p. 73. 1916; 19. p. 88. 1918; W. Voigt, Gött. Nachr. 1911; O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, 349.

3) Ch. Mauguin, Compt. rend. 156. p. 1246. 1913.

einander der *Dicke der Schicht proportional sein*. Statt der feinen Glimmerlamellen kann man sich auch einzelne in paralleler Stellung eingelagerte Glimmermolekeln denken, d. h. eine Lösung von Glimmer in der flüssigkristallinen Masse, wobei die molekulare Richtkraft der letzteren die Glimmermoleküle in paralleler Stellung erhält. Daß solche Richtkräfte auftreten können, geht schon daraus hervor, daß die Kristalltropfen des Paraazoxyphenetols durch Farbstoffe, z. B. Paraazophenetol, *di-chroitisch* gefärbt werden.¹⁾ Glimmer ist allerdings in den genannten Kristalltropfen nicht löslich. Die zu erwartende Verdrehung wird aber erhalten, wenn an Stelle von Glimmer Kolophonium oder dessen Hauptbestandteil, die Abietinsäure, benutzt wird, obschon auch diese sich nur in geringer Menge in dem Paraazoxyphenetol lösen.²⁾ Die drehende Kraft geht also aus von den beigemischten fremden Molekülen, welche gleichmäßig verteilt zu denken sind, so daß *die Mittelebene der flüssigkristallinen Schicht als feststehend betrachtet werden kann*, während die untere Grenzfläche sich nach der einen Richtung dreht, die obere nach der entgegengesetzten.

Fig. 6.

Fig. 7.

Nehmen wir also beispielsweise an, die Gesamtverdrehung der Schicht betrage 90° , welche sich zusammensetzt aus Verdrehung der Oberseite um 45° nach rechts und Verdrehung der Unterseite um 45° nach links, so wird man dieselbe Er-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 8. p. 908. 1902.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. 2. p. 667. 1900.

scheinung wie bei der oben besprochenen direkten mechanischen Verdrehung erhalten, wenn man bei letzterer die Unterseite nicht festhält, sondern um 45° nach links dreht.

Nehmen wir an, es sei nur der Polarisator, d. h. ein Nicolsches Prisma, *unter* dem Präparate vorhanden, und seine kurze Diagonale sei von links nach rechts gerichtet, so werden hiernach für die Verdrehungen um 0° , 90° , 180° und 270° die Farbenänderungen einer homogenen Schicht bei einer vollständigen Drehung um die Mitte des Gesichtsfeldes die in Fig. 6 dargestellten sein.

Homogene verdrehte Schichten dieser Art von größerer Ausdehnung zu erhalten, ist nicht möglich, weil immer Gruppierung der Moleküle um Fäden eintritt, die, falls sie (wie gewöhnlich) in der Schichtung liegen, als *Kern-* und *Konvergenzpunkte* erscheinen. Kleine Flächenelemente einer solchen Schicht können natürlich als homogen betrachtet werden, und auf solche lassen sich die vorigen Betrachtungen direkt anwenden. Man gelangt so zu der besprochenen Zusammenstellung von Sektoren zu einer Kreisscheibe. Die Anordnung der weißen und gelben Quadranten *für einen Kernpunkt* ergibt sich deshalb so, wie Fig. 7 zeigt. Wird das Nicolsche Prisma *statt* unter dem Präparate darüber eingeschaltet, so sind die Erscheinungen die in Figg. 8 u. 9 dargestellten.

Fig. 8.

Fig. 9.

Wird nur der Polarisator, aber in um 90° verdrehter Stellung benutzt, d. h. so, daß seine kurze Diagonale die

Richtung unten—oben in der Figur hat, so wird der Anblick der von Figg. 10 u. 11 und bei Vertauschung des Polari-

Fig. 10.

Fig. 11.

sators mit einem gleichgerichteten Analysator der von Figg. 12 u. 13.

Sind Polarisator und Analysator gleichzeitig vorhanden, so erhält man natürlich Übereinanderlagerung der Bilder,

Fig. 12.

Fig. 13.

welche jeder für sich geben würde, und außerdem die bekannten Auslöschungen oder Verdunkelungen. So ergibt sich für *gekreuzte Nicols*, falls die kurze Polarisatordiagonale

rechts—links gerichtet ist, die in Figg. 14 u. 15 dargestellte Farben- und Helligkeitsverteilung; falls sie die Richtung unten—oben hat, die von Figg. 16 u. 17.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 17.

Sind Polarisator und Analysator *parallel*, so ist der Anblick für die Richtung rechts—links der kurzen Diagonale der von Figg. 18 u. 19 und für die Richtung unten—oben der von Figg. 20 u. 21. Man kann also auch *bei parallelen Nicols schwarze Kreuze* erhalten, wie ohne Verdrillung bei

gekreuzten, speziell bei den Verdrillungen 90° und 270° , die Kreuze erscheinen aber um 45° gedreht.

Die Lage der optischen Achsen auf Ober- bzw. Unterseite für 90° Verdrillung ist in den Figg. 22a u. b dargestellt,

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

die aus dem einfachen, für die unverdrhte Schicht gältigen Strahlenbüschel (Fig. 23a) hervorgehen, indem man an jeder Stelle die optische Achse um 45° nach rechts bzw. links dreht. Für 270° würde eine Verdrrehung um 135° vorzunehmen sein,

so daß der Windungssinn der Spiralen der umgekehrte wird. Für 180° resultiert wieder ein einfacher Strahlenbüschel, weshalb die Erscheinungen mit den bei 0° übereinstimmen.

Wie sich die Erscheinungen für andere ausgezeichnete Punkte gestalten, ist nach dem Gesagten leicht zu übersehen, wenn man den Verlauf der optischen Achsen berücksichtigt, welcher für den unverdrillten Zustand durch die Figg. 23a—d dargestellt ist, nämlich in Fig. 23a für einen ganzen Kernpunkt, in Fig. 23b für einen ganzen Konvergenzpunkt, in Fig. 23c für einen halben Kernpunkt und in Fig. 23d für einen halben Konvergenzpunkt. Für einen ganzen Konvergenz-

Fig. 22.

Fig. 23.

punkt ergibt sich hieraus bei Verdrillung um 90° die in Figg. 22a u. b veranschaulichte Struktur der Ober- bzw. Unterseite. Dementsprechend ist die Lage der gelben und weißen Quadranten, sowie die der schwarzen Sektoren bei oben eingeschaltetem Nicolschen Prisma für einen Kernpunkt bzw. Konvergenzpunkt die in den Figg. 23e bzw. f dargestellte.

Strukturbilder für Serien solcher Punkte und die sich daraus ergebenden optischen Erscheinungen habe ich bereits an anderer Stelle mitgeteilt, so daß es genügen möge, darauf zu verweisen.¹⁾ Die so vorauskonstruierten Erscheinungen stimmen mit den wirklich beobachteten im allgemeinen aufs

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 468. 535ff. 1917; Physik. Zeitschr. 10. p. 94. 1918; Die Lehre von den flüssigen Kristallen, p. 302. Wiesbaden 1918.

beste überein; somit läßt sich die chemische Strukturverdrehung als ein Spezialfall der mechanischen betrachten.¹⁾

In einzelnen Fällen lassen sich aber doch Abweichungen beobachten, die noch näherer Aufklärung bedürfen. So treten im Falle der mechanischen Verdrehung *nur* Verdunkelungen an Stelle von Auslöschungen, d. h. statt Schwarz erscheint Grau.

Bei der chemischen Strukturverdrehung beobachtet man häufig aber auch farbige Kreuze und Streifen, deren Farbe von der Dicke der Schicht abhängt und sich auch in der Nähe der Kern- und Konvergenzpunkte ändert, z. B. von Grün in Rot übergeht.²⁾ Hier hängt also die Drehung der Polarisationssebene oder die Elliptizität des austretenden Lichtes auch von der Farbe ab; es zeigt sich eine Art Rotationsdispersion, deren nähere Untersuchung noch aussteht, die vielleicht in Beziehung steht zu der auch bei den Glimmerkombinationen von Reusch zu beobachtenden.

Es ist aber auch zu berücksichtigen, daß die Struktur der Höfe der Kern- und Konvergenzpunkte nicht vollständig durch die obigen schematischen Figg. 23 dargestellt wird, welche nur die Anordnung der optischen Achsen in der *Grenzfläche* der Schicht angeben, während sie in den darunter befindlichen Lagen eine erheblich abweichende ist.

Die Kernpunkte einer ausgedehnten Schicht sind dieselben, welche schon in den Kristalltropfen vorhanden waren,

1) Bei verdrehten, tropfbar-flüssigkristallinen Schichten von Paraazoxyphenetol mit Olivenöl und etwas Kolophonium habe ich mich davon überzeugt, daß die Drehung der Polarisationssebene eine „*natürliche*“ ist, d. h., daß, wenn der durchgegangene Strahl in seine Richtung reflektiert wird und die Schicht somit in entgegengesetzter Richtung nochmals durchläuft, die Drehung der Polarisationssebene verschwindet. Zu diesem Zwecke wurde das Präparat statt auf einen Objektträger, auf eine Quecksilberschicht in einer kleinen, flachen, eisernen Schale gebracht und durch einen Leitzschen Opakilluminator mit Polarisator von oben beleuchtet. Bei „magnetischer“ Drehung der Polarisationssebene würde in diesem Falle die Drehung verdoppelt erscheinen.

2) Aus diesem Grunde sind bei Ausführung der Figuren bei meinen ersten Arbeiten über tropfbar-flüssige Kristalle (Wied. Ann. 40. p. 401. 1890; Ann. d. Phys. 2. p. 649. 1900) die Kreuze und dunklen Streifen in roter Farbe ausgeführt, und zwar beispielsweise, um ausdrücklich darauf hinzuweisen, in gesättigtem Rot. Richtiger wäre farbiges Grau (Rotgrau, Grüngrau usw.), indes sind eben jene Figuren nur schematisch.

durch deren Vereinigung sich die Schicht gebildet hat. Ein solcher Kristalltropfen besteht nach den bisherigen Ergebnissen¹⁾ aus einem spindelförmigen, isotropen Kerne und einem halbisotropen Mantel. In letzterem verlaufen auf der Oberfläche die optischen Achsen in Längekreisen, welche die Pole, die Faden des spindelförmigen Kernes, verbinden. Daraus folgt, daß die blättchenförmigen Moleküle, deren Fläche senkrecht zur optischen Achse ist, sich in konzentrischen, annähernd kugelförmigen Schalen um die Pole gruppieren. Da die optischen Erscheinungen in der Nähe der Kernpunkte beim Zusammenfließen sich nicht ändern, folgt gleiches auch für diese Struktur, so daß also im Durchschnitt durch einen Kernfaden die Anordnung der Molekülblättchen in einer ausgedehnten flüssigkristallinen Schicht die in Fig. 24 dargestellte wäre.

Fig. 24.

Da das Aussehen eines Konvergenzpunktes dem eines Kernpunktes außerordentlich gleicht, wird seine Struktur eine ähnliche sein müssen, insbesondere wird ein isotroper, spindelförmiger Kern nicht fehlen können, da sich sein Vorhandensein durch die Linsenwirkung kundgibt, welche die schwarzen Sektoren an den Spitzen der gelben Quadranten (Fig. 22 f) bedingt. Auffällig ist aber, daß niemals ein Konvergenzpunkt die Struktur des Mantels eines einfachen Kristalltropfens bestimmt, sondern immer nur ein Kernpunkt. Die Gruppierung der Moleküle muß also eine wesentlich andere sein, welche für sich allein nicht stabil ist, sondern nur bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Kernpunktes. Ganz so wie die konzentrische Anordnung der Molekülblättchen um einen Kernpunkt an der Oberfläche sich als konzentrische Schalengruppierung sich in das Innere der Schicht hinein fortsetzt, wird man annehmen dürfen, daß die hyperbolische Gruppierung an der Oberfläche in der Nähe eines Konvergenzpunktes sich auch hyperbolisch ins Innere hinein fortsetzt. Unter Berücksichtigung aller dieser Momente gelangte ich zu der Vorstellung, die Struktur einer ausgedehnten Schicht in der Nähe eines Konvergenzpunktes müsse im Inneren die in Fig. 25 dargestellte sein.

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, p. 410, 442; Physik. Zeitschr. 19. p. 95, Fig. 52. 1918.

Bei stärkerem Kolophoniumzusatz und Temperaturdifferenz zwischen Unter- und Oberseite treten zwischen Kern- und Konvergenzpunkten noch Trennungsflächen, verbunden mit Brennlinsen, auf¹⁾, welche durch eine weitere Strukturstörung bedingt sind, nämlich, soweit sich dies aus dem optischen Verhalten erkennen läßt, durch eine Aufrichtung der Molekülblättchen, wie sie in Fig. 26 skizziert ist. Bei einfachen

Fig. 25.

Fig. 26.

Kristalltropfen in I. Hauptlage, welche zu kreisförmigen Scheiben gepreßt sind, tritt die Störung am Rande auf (Fig. 27) und veranlaßt durch die entstehende Brennlinsen, daß derselbe scharf hervortritt.²⁾ Man könnte in diesem Falle von halber Störung sprechen, ebenso wie bei Kern- und Konvergenzpunkten, die an den Rand rücken.

Fig. 27.

Fig. 28.

Im Grunde ist diese Störung identisch mit der Trennungsfläche, die sich schon bei einfachen Kristalltropfen zeigt, die ich auch „Zwillingsfläche“ genannt habe (da vermutlich Zwillingsstellung der Moleküle Anlaß zu ihrer Entstehung gibt).³⁾ Ist obige Auffassung zutreffend, so wäre also das Strukturschema eines einfachen, nicht verdrehten Kristalltropfens mit Trennungsfläche das in Fig. 28 gegebene. Bei schwacher Verdrehung krümmt sich der spindelförmige isotrope Kern

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 682. 1900; Flüssige Kristalle 1904, Taf. 17—19; Ann. d. Phys. 39. p. 105. 1912; Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, p. 440.

2) Vgl. Flüssige Kristalle 1904, Taf. 10, Fig. 2.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 35. p. 213. 1911; Physik. Zeitschr. 12. p. 540. 1911; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22 u. 25.

und trennt sich vom Faden, der an die Oberfläche wandert. Bei zylindrischen Säulen kristallinischer Flüssigkeit in Kapillaren nimmt er gar Korkzieherform an und sowohl der Faden wie die Trennungslinie winden sich als Spiralen von gleicher Ganghöhe um ihn herum¹⁾ (Fig. 29), so daß im Durchschnitt durch die Achse die Struktur die in Fig. 30 dargestellte wäre.

Fig. 29.

Fig. 30.

Konvergenzpunkte entstehen beim Zusammenfließen von Tropfen; die früher ausgesprochene Ansicht, daß ihre Zahl immer um Eins kleiner sei als die der Kernpunkte, hat sich indes bei weiteren Beobachtungen nicht als zutreffend erwiesen. Fig. 31 stellt den besonders einfachen Fall dar, daß

Fig. 31.

Fig. 32.

ein Tropfen durch Zusammenfließen von zwei Tropfen in I. Hauptlage entstanden ist, wobei ein Konvergenzpunkt mitten zwischen zwei Kernpunkten auftritt, welche von Trennungslinien umgeben sind, die den Hof des Kernpunktes berühren. Im Vertikaldurchschnitt wäre nach Obigem die Struktur die in Fig. 32 skizzierte. Bei der häufig zu beobachtenden Anordnung Fig. 33 sind an Stelle eines ganzen Konvergenzpunktes zwei halbe am Rande des Tropfens getreten. Figg. 34 u. 35 zeigen Tropfen mit drei bzw. vier Kern- und ebensovielen Konvergenzpunkten; Fig. 36 ein unregelmäßiges Aggregat

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 736. 1917; Physik. Zeitschr. 19. p. 96. 1918.

mit vier ganzen Kernpunkten und drei ganzen, sowie drei halben Konvergenzpunkten. Im polarisierten Lichte erscheinen die Trennungs- oder Grenzlinien da stark schattiert, wo sie auf gelben Feldern verlaufen, während sie auf weißen fast

Fig. 33.

Fig. 34.

Fig. 35.

unsichtbar werden, was mit der gegebenen Erklärung übereinstimmt. Ebenso stimmt damit, daß der Verlauf der dunklen Streifen zwischen gekreuzten oder parallelen Nicols durch die Anwesenheit der Trennungs- und Brennpunkten nicht wesentlich gestört wird.

Fig. 36.

Fig. 37.

Fig. 38.

Bei stark verdrehten Tropfen¹⁾ verlaufen wie bei den erwähnten zylindrischen Flüssigkeitssäulen (Figg. 29 u. 30) Faden und Trennungslinie in Form von Spiralen an der Oberfläche, wie die Figg. 37 (I. Hauptlage, Fadenenden in der Mitte) und Fig. 38 (II. Hauptlage, Fadenenden oben) andeuten. Vermutlich ist das Innere des Tropfens von einem kugeligen, isotropen Kerne ausgefüllt. Bei starker Verdrehung erscheint die Oberfläche der Tropfen fein schraffiert. Ihre Struktur entspricht der Fig. 30.

Bei den feinschraffierten *ellipsoidischen Mischkristalltropfen* von Paraazoxyphenetol und Cholesterylbenzoat²⁾ ist der Kern

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 12. p. 540. 1911; 17. p. 241. 1916; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22; Flüssige Kristalle 1904, Taf. 30—35; Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, p. 450.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 689. 1900; Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, p. 468.

ein im wesentlichen aus letzterer Substanz bestehender *schleimig-flüssiger Kristall*; die tropfbar-flüssigkristallinische, an der ersteren Substanz reichere, schraffierte Masse bildet nur einen *dünnen Überzug darauf*, so daß die Kristalle richtiger als Schichtkristalle oder *geschichtete Mischkristalle* zu bezeichnen wären, entsprechend einem Alaunkristall, der während des Wachstums mehr und mehr Chromalaun aufgenommen hat, somit *nach außen hin* reicher an letzterer Substanz ist. Durch die noch nicht ganz aufgeklärte Lichtbrechung wird bewirkt, daß die in Fig. 38 gezeichneten Spiralen nicht als solche erscheinen, sondern als *parallele, gebogene oder hutförmige Schichten*. Daß aber die Struktur tatsächlich eine spiraloge ist, erkennt man namentlich beim Einbringen solcher Tropfen in eine *Kapillare* und Drehen derselben um ihre Achse, wobei die Schichten je nach dem Sinne der Drehung in der einen oder anderen Richtung wandern wie die Windungen einer zylindrischen Spirale, welche um ihre Achse rotiert.¹⁾

Fig. 39.

Fig. 40.

Fig. 41.

Eine merkwürdige Verbreiterung durch Umgebung mit einem Hofe erfahren die Trennungslinien bei den Mischkristall-tropfen von Dibenzalbenzidin mit Äthoxybenzalazin und Kolo-phonium, wenn sich diese infolge chemischer Änderung durch längere Erhitzung an das Glas anschmiegen. Die Höfe der Kernpunkte und Konvergenzpunkte (d. h. die isotropen Spindeln) verschwinden ganz, und die zu „Bändern“ verbreiterten Trennungslinien kommen in direkte Berührung mit den ganzen oder halben Kern- und Konvergenzpunkten, wie die Figg. 39 u. 40 andeuten. Der Anblick solcher Streifen in natürlichem Lichte ist in Fig. 41 dargestellt. Die Trennungslinie wird als

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 736. 1917.

feine Linie in der Mitte des grauen, bandförmigen Streifens (Hofes) gesehen, die Kern- und Konvergenzpunkte erscheinen als einfache schwarze (eventuell bei anderer Tubusstellung als helle) Punkte. Außerhalb dieser Bänder ist die Masse an das Glas angeschmiegt, erscheint also schwarz, die Bänder selbst treten hell hervor, da sie in keiner Stellung auslöschen, sondern nur je nach der Orientierung weiß oder gelb werden, wie wenn sie Gebiete wären, in welchen die Struktur um 90° verdreht ist.¹⁾

Fig. 42.

Da, wo sie gelb erscheinen, treten neben der Trennungslinie zu beiden Seiten noch breitere dunkle Linien auf (Fig. 42).

Die Bänder haben so Ähnlichkeit mit den öligen Streifen bei angeschmiegtten schleimigflüssigen Kristallen, wenn auch ihre Struktur eine etwas andere ist. Aus diesem Grunde habe ich sie früher ebenfalls „ölige Streifen“ genannt. Im natürlichen Lichte machen sie entweder den Eindruck von wirklichen Trennungsflächen²⁾ oder den vertiefter Rinnen, zwischen welchen die nicht gestörten Teile, eventuell in Form schmaler Streifen, reliefartig erhaben hervortreten.³⁾ Natürlich sind dies nur optische Täuschungen, bedingt durch die eigenartige Lichtbrechung. Kern- und Konvergenzpunkte pflegen schließlich ganz zu verschwinden, so daß nur noch die Streifen, eventuell als Schraffierung, zu sehen sind. Spiraliger Verlauf derselben wie bei der eben zitierten Fig. 27 entspricht der Fig. 37, wobei die Fäden wegzulassen sind.

Über Strukturverdrehung infolge einseitiger Anschmiegung und die dadurch bedingte Drehung der Polarisationssebene bei *10-Bromphenanthren-3- oder 6-sulfosäurehydrat* habe ich vor kurzem berichtet⁴⁾, es genüge, hier darauf hinzuweisen.

Längst bekannt, aber noch nicht genügend aufgeklärt, ist die Drehung der Polarisationssebene in angeschmiegtten Schichten von Mischungen zweier *schleimig-flüssigkristallinischer Modifikationen*, welche Schillerfarben zeigen.

1) Vgl. die Photographie in meinem Buche: *Flüssige Kristalle* 1904, Taf. 28—30.

2) Vgl. die Figg. 28 u. 29 in der *Physik. Zeitschr.* 17. p. 249. 1916.

3) Vgl. die Figg. 26 u. 27 l. c.

4) O. Lehmann, *Ann. d. Phys.* 55. p. 90. 1918.

Die nach meiner Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie¹⁾ polymorpher Modifikationen zu erwartende Polymorphie bei flüssigkristallinen Substanzen habe ich zuerst bei *Cholesterylcaprinat* aufgefunden.²⁾ Beobachtet man die Umwandlung der bei höherer Temperatur, z. B. aus der Lösung in einem Gemische von Anilin und Amylalkohol sich ausscheidenden schleimigflüssigen, sehr kleinen Kriställchen der Modifikation I beim Erkalten unter $77,4^{\circ}$ in solche der Modifikation II, so gibt sich dieselbe im wesentlichen nur kund durch das Auftreten von Interferenzfarben höherer Ordnung, entsprechend der stärkeren Doppelbrechung der letzteren Modifikation. Sehr auffällig wird aber der Vorgang bei sehr dünnen und infolgedessen *angeschmiegt* Schichten der reinen Substanz zwischen Objektträger und Deckglas. Die aus der isotropen Schmelze beim Abkühlen sich zuerst ausscheidende Modifikation I erscheint zunächst zwischen gekreuzten Nicols infolge der zahlreichen konischen Störungen als körnige, graue Masse. Durch Andrücken des Deckglases mit der Präpariernadel kann man bewirken, daß die konischen Störungen verschwinden und überall gleichmäßige Anschmiegung eintritt, die Schicht somit, da die optische Achse dann senkrecht zum Glase steht, schwarz erscheint. Tritt die Umwandlung in Modifikation II ein, so schmiegt sich auch diese alsbald dem Glase an, und zwar ganz von selbst, ohne daß Andrücken des Deckglases erforderlich wäre. Die Schicht bleibt also zwischen gekreuzten Nicols schwarz, und man könnte glauben, daß sich der Umwandlungsvorgang bei dieser Beobachtungsweise der Wahrnehmung vollständig entziehen müßte. Dem ist aber nicht so; man sieht vielmehr die Grenze der beiden Modifikationen deutlich fortwandern, langsam oder schnell, je nach dem Temperaturgefälle, doch nicht als scharfe Linie wie bei der Umwandlung fester polymorpher Modifikationen (z. B. von Ammoniumnitrat), sondern als *schmalen, farbigen Streifen* (Fig. 43)³⁾, welcher auf Seite der Modifikation I violett, auf

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **1**, p. 97. 1877; Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, p. 261 u. 346.

2) Derselbe, Zeitschr. physik. Chem. **56**, p. 750. 1906; **73**, p. 598. 1910; Die scheinbar lebenden Kristalle 1907, p. 49, Fig. 86; Physik. Zeitschr. **17**, p. 243, Anm. 4, 1916.

3) Die verschiedenen Farben sind durch verschieden dichte Punktierung angedeutet.

Seite der Modifikation II rot gefärbt ist und dazwischen alle übrigen Spektralfarben zeigt. Drehung des Präparates bedingt keine Änderung der Farben, wohl aber Drehung des Analysators. Es handelt sich also um Drehung der Polarisationsebene, die von der Dicke der Schicht abhängt, wenigstens für einzelne Farben; andere treten unabhängig von der Schichtdicke als zirkularpolarisiertes Licht aus, andere als elliptischpolarisiertes. Die Farben treten auch ohne Nicols auf, wenn man die Schicht mit unbewaffnetem Auge im reflektierten Lichte betrachtet; die Intensität des reflektierten Lichtes in dem schmalen Streifen ist aber so groß, daß dieser silberglänzend oder überhaupt metallglänzend erscheint.

Fl. Krist. Modif. I Spektrum Fl. Krist. Modif. II

Fig. 43.

Die Breite des farbigen Streifens ist durch das Temperaturgefälle bedingt und wird um so größer, je kleiner dieses gemacht wird. Vielleicht würde es bei sorgfältiger Konstanthaltung der Temperatur, etwa unter Anwendung meines Ölbadkristallisationsmikroskops¹⁾, gelingen, die Farben, welche in dem Streifen nebeneinander erscheinen, nacheinander zu erhalten, derart, daß die ganze Schicht zunächst violett wird und dann alle Farben des Spektrums bis Rot durchläuft, womit dann der Übergang in die Modifikation II vollzogen ist.

Nach meiner Theorie der molekularen Isomerie, welche die Moleküle der beiden Modifikationen als verschieden betrachtet und in der Nähe der Umwandlungstemperatur Mischung der beiden Modifikationen in einem von der Temperatur abhängigen Verhältnis annimmt, derart, daß mit sinkender Temperatur die Konzentration der Modifikation II in ihrer Lösung in Modifikation I immer mehr zunimmt, bis schließlich Sätti-

1) O. Lehmann, Das Kristallisationsmikroskop, p. 71. Braunschweig 1910.

gung und infolgedessen Auskristallisieren (d. h. Umwandlung) eintritt, steht augenscheinlich die Farbenerscheinung in innigem Zusammenhange mit diesem stark von der Temperatur abhängigen Gleichgewichte der beiden Molekülarten.

Durch Beimischung fremder Stoffe, z. B. von Para-azoxyanisol, tritt ebenfalls eine Änderung des chemischen Gleichgewichtes der beiden Modifikationen ein, da sich unter gleichen Umständen die Breite des farbigen Streifens vergrößert (Fig. 44). Die Verbreiterung kann so weit gehen, daß die Modifikation II überhaupt nicht mehr auskristallisieren kann, weil zuvor Erstarrung eintritt. In diesem Falle

Mod. I Verbreitertes Spektrum Mod. II

Fig. 44.

Mod. I Unvollst. Spektr. Feste Krist. Mod.

Fig. 45.

treten im allgemeinen nicht mehr alle Spektralfarben auf; dieselben können z. B., wie Fig. 45 andeutet, von Grün an infolge des Auftretens der festen Modifikation unterdrückt sein. Gleiches gilt für andere sich analog verhaltende Verbindungen des Cholesteryls, bei welchen auch ohne fremde Zusätze die Modifikation II nicht zu erhalten ist, da, bevor die Lösung derselben in der Modifikation I die Sättigungskonzentration beim Abkühlen erreichen würde, die ebenfalls an dem chemischen Gleichgewichte beteiligte feste Modifikation in solcher Konzentration auftritt, daß sie auskristallisiert. So beobachtet man bei Cholesterylbenzoat nach dem Auftreten der Modifikation I nur eine violette Farbenerscheinung, worauf alsbald Erstarrung eintritt; bei Cholesterylacetat folgt auf Violett noch Grün, bei Cholesterylcinnamylat treten alle Farben bis Rot auf, ohne daß aber die Modifikation II zur Ausscheidung gelangte.¹⁾ Bringt man die Schmelzen von Cholesterylcaprinat und -cinnamylat in dünner Schicht unter

1) O. Lehmann, Zeitschr. physik. Chem. 56. p. 750. 1906.

einem ebenen Deckglase in Berührung, so daß an der Grenze Mischung eintritt, so schreitet der farbige Streifen beim Eintritt der Umwandlung des Caprinats gleichmäßig bis zu dieser Mischzone fort, bleibt aber darin gewissermaßen stecken. Durch Mischung mehrerer solcher Cholesterylverbindungen (insbesondere auch Propionat) kann man Präparate erhalten, welche die Farbenerscheinung noch stundenlang zeigen, nachdem die Temperatur längst auf Zimmertemperatur herabgesunken ist, da durch die Mischung die Konzentration der festen Modifikationen, also die Erstarrungstemperatur, bedeutend erniedrigt wird.

Wesentlich für das Auftreten dieser „Schillerfarben“ ist *Anschmiegung der Schicht*, d. h. Einstellung der optischen Achse senkrecht zur Schichtfläche. Sie treten am vollkommensten auf, wenn das Licht senkrecht zur Schicht, also in der Richtung der optischen Achse, auftritt; die Farbe ändert sich erheblich bei schiefer Inzidenz oder wenn etwa durch Andrücken des Deckglases mit einer Präpariernadel lokal die Anschmiegung gestört, d. h. schiefe Richtung der optischen Achse hervorgebracht wird. Im Momente des Drückens blitzt die farbenschillernde Masse auf, indem z. B. blaue Farbe plötzlich in Grün und Rot übergeht. Gleiches beobachtet man im durchfallenden Lichte zwischen gekreuzten Nicols. Bei kräftigem Hin- und Herschieben des Deckglases wird die grünschillernde Masse weißlich seidenglänzend, weil sich zahlreiche, in rotgelber Farbe leuchtende ölige Streifen¹⁾ einstellen, deren Farbe sich bei Betrachtung mit freiem Auge mit dem Grün mischt. Die öligen Streifen löschen natürlich beim Drehen des Präparates zwischen gekreuzten Nicols aus, während das grüne Licht bestehen bleibt, weil es auf Drehung der Polarisationsebene beruht²⁾ und rings um die optische Achse die Schicht symmetrisch ist.

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, p. 335.

2) O. Lehmann, Molekularphysik 2. p. 510, 589. 1888; Zeitschr. physik. Chem. 4. p. 472. 1889; Ann. d. Phys. 2. p. 669, 684. 1900; Physik. Zeitschr. 7. p. 578. 1906; 11. p. 585. 1910; E. Giesel, Physik. Zeitschr. 11. p. 192. 1910; D. Vorländer, Ber. d. D. Chem. Ges. 41. p. 2036, 2045. 1908; M. Ed. Huth, Diss. Halle 1909; F. Stumpf, Diss. Gött. 1911; Ann. d. Phys. 37. p. 351. 1912; K. Frank, Diss. Halle 1912; D. Vorländer u. Fr. Janecke, Zeitschr. physik. Chem. 85. p. 697. 1913;

Davon, daß die Schillerfarben und die entsprechenden Farben zwischen gekreuzten Nicols ausbleiben, wenn die Strahlen die Schicht erheblich schief zur optischen Achse durchdringen, kann man sich überzeugen, wenn man die Masse in eine *feine Kapillarröhre* einsaugt. Bei 0,04 mm lichter Weite beobachtet man dann infolge der Anschmiegung¹⁾ in der Achse einen schwarzen Streifen und zu beiden Seiten das Hellgrau I 0, nachdem die Umwandlung in Modifikation II stattgefunden hat. Nach Rückumwandlung in Modifikation I durch Erwärmen zeigt sich die durch zahlreiche konische Störungen bedingte Aggregatpolarisation. Bei abermaliger Abkühlung stellen sich wieder die Interferenzstreifen wie zuvor ein; von Schillerfarben und den ihnen entsprechenden Farben im durchgehenden Lichte ist aber nichts zu sehen. In einer Kapillare von 0,588 mm lichter Weite folgten, nachdem sich die Modifikation II gebildet hatte, auf den schwarzen Streifen die Farben I. u. II. Ordnung, dann sehr breit das Rot III. Ordnung, sodann gegen den Rand wieder die Farben II. u. I. Ordnung. Bei Ausscheidung der Modifikation I aus der isotropen Schmelze bildete sich erst eine dünne angeschmiegte Schicht, ausgehend von Stellen, wo Luftblasen die Wand berührten; mit dem Dickerwerden derselben stellten sich aber wieder die zahlreichen konischen Störungen und damit Aggregatpolarisation ein.

Die Drehung der Polarisationssebene beim senkrechten Durchgang des Lichtes durch eine angeschmiegte Schicht kann man sich natürlich ebenso wie die bei anderen optisch-aktiven Stoffen und bei Glimmerkombinationen durch zirkulare Doppelbrechung hervorgebracht denken.

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Glimmerkombinationen und den oben beschriebenen tropfbarflüssigen Kristallen mit verdrehter Struktur besteht scheinbar darin, daß die Moleküle *optisch einachsige* Blättchen sind. Dies ist indes wohl nur eine Täuschung, welche durch die halbisotrope Struktur der schleimigflüssigen Kristalle bedingt ist, d. h.

W. Voigt, Gött. Nachr. 1916; Physik. Zeitschr. 17. p. 133. 1916; O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 527. 1917; Physik. Zeitschr. 19. p. 73. 520. 1918; Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, p. 349.

1) O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. p. 17; Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, p. 301.

dadurch, daß sich nur die Hauptachsen der Moleküle parallel richten, während die Nebenachsen beständig wechselnde, regellose Lagen einnehmen.¹⁾ Die angeschmiegtten Schichten dürfen nicht, wie es von Vorländer u. a. geschehen ist²⁾, als optisch einachsige Platten mit Raumgitterstruktur betrachtet werden. Durch Nebeneinanderschichten solcher entstehen auch keine Schillerfarben.

Bei schiefer Durchsicht durch eine farbenschillernde Schicht zeigt sich eine Art *Dichroismus*, insofern sich die Farbe je nach der Lage der Schwingungsrichtung des eintretenden Lichtes ändert. Auch dieser Dichroismus ist wohl zu unterscheiden von wahren Dichroismus, bei welchem Absorption des Lichtes, d. h. Umwandlung desselben in Wärme, eintritt.

W. Voigt³⁾ ist der Ansicht, daß man die Erscheinungen mathematisch so behandeln könne, wie wenn wirklicher Dichroismus, verbunden mit molekularer, zirkularer Doppelbrechung vorläge. Die Zirkularpolarisation der Schillerfarben soll dadurch bedingt sein, daß der eine der beiden durch zirkuläre Doppelbrechung entstandenen Strahlen vollkommen absorbiert wird. Der Umstand, daß diese Absorption und zirkuläre Doppelbrechung nur in dem relativ kleinen Temperaturintervall, in welchem die beiden Modifikationen gleichzeitig in chemischem Gleichgewichte vorhanden sind, auftritt, scheint mir dafür zu sprechen, daß es sich lediglich um Interferenzerscheinungen handelt⁴⁾, bedingt durch feine Lamellenstruktur infolge von Heterotropie (Selbstreinigungsvermögen), welche zur Folge hat, daß sich abwechselnd dünne Lamellen, welche mehr von der einen und anderen Modifikation enthalten, ausbilden und sich optisch derart verschieden verhalten, daß Lichtreflexion an der Grenze zweier Lamellen eintritt. Die Dicken der Lamellen müßten von der Größenordnung der Lichtwellenlängen sein. Jede einzelne Lamelle hätte Schraubenstruktur und würde infolgedessen zirkuläre Doppelbrechung aufweisen. Der strenge Nachweis der Existenz solcher Lamellen ist mir freilich bisher nicht gelungen.

1) O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen 1918, p. 283, 286.

2) D. Vorländer, Physik. Zeitschr. 15. p. 144. 1914.

3) W. Voigt, Gött. Nachr. 1916; Physik. Zeitschr. 17. p. 133. 1916.

4) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 11. p. 585. 1910.

Bei den angeschmiegtten Schichten in sehr engen Kapillaren müßten sie da, wo der Übergang von Modifikation I in II stattfindet, als sehr feine Schraffierung erkennbar sein, wenn sie genügend große Ausdehnung hätten. Letzteres ist aber nicht der Fall; denn wie daraus hervorgeht, daß die Reflexion von schillernden Schichten keine regelmäßige, sondern eine diffuse ist, können die Lamellen nur sehr kleine, nicht in gleichen Ebenen befindliche Blättchen sein. Da die Modifikation I zahlreiche konische Störungen enthält und die Orientierung der neuen Moleküle gegen die früheren bei polymorpher Umwandlung eine gesetzmäßige zu sein pflegt (insbesondere auch bei Cholesterylcaprinat¹⁾), so wird im ersten Momente die Orientierung der Blättchen eine völlig unregelmäßige sein und erst mit fortschreitender Anschmiegung einigermaßen regelmäßig werden. Auch dann sind sie aber, wie die Farbenänderung beweist, in beständiger Umbildung begriffen und verschwinden ganz, wenn die Umwandlung in Modifikation II sich vollständig vollzogen hat. Da die Brechungsquotienten nicht sehr verschieden sein können, werden ihre Umrisse auch nur schwach sichtbar sein; die starke Lichtreflexion erklärt sich durch Summierung der Wirkungen infolge ihrer großen Anzahl. Tatsächlich beobachtet man an der Grenze der beiden Modifikationen in engen Kapillaren keine geordnete Struktur, wenn auch Bündel paralleler Blättchen aufzutreten scheinen. Es muß deshalb dahingestellt bleiben, ob meine Annahme zutreffend ist; sie scheint mir aber die einzige, welche die Tatsachen zu erklären vermag. W. Voigt glaubt allerdings, ohne dieselbe auskommen zu können und bringt das Phänomen der Schillerfarben in innige Beziehung zu der anfänglich behandelten Drehung der Polarisationssebene bei dichroitischen tropfbarflüssigen Kristallen, bei welchen durch Beimischungen Schraubenstruktur hervorgerufen wird, so daß sie in der Nähe von Kern- und Konvergenzpunkten Wechsel der Quadrantenfärbung zeigen. Da indes hier Schillerfarben nicht auftreten und bei den Cholesterylverbindungen wahrer, auf Absorption beruhender Dichroismus fehlt, genügen die bisherigen Ausführungen nicht, um die Erscheinungen ohne Hinzunahme der Lamellenhypothese verständlich zu machen.

1) O. Lehmann, Zeitschr. physik. Chem. 56. p. 750. 1906; 78. p. 598. 1910.

Es muß auch berücksichtigt werden, daß bei den verdrehten tropfbar-flüssigkristallinen Schichten die optische Achse im allgemeinen quer oder schief zur Schichtung liegt, bei den schleimig-flüssigkristallinen angeschmiegtten Schichten mit Farbenschiller dagegen in der Schichtung. Im ersten Falle entstehen die Quadranten im *parallelen* Lichte wegen radialer oder hyperbelartiger Gruppierung der optischen Achsen (Molekülachsen) um einen Punkt (Kern- oder Konvergenzpunkt), im letzteren Falle im *konvergenten* Lichte, während die optischen Achsen überall parallel sind.

Karlsruhe, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, Okt. 1918.

(Eingegangen 7. Oktober 1918.)