

10. *Homöotropie und Zwillingsbildung bei fließend-weichen Kristallen;* *von O. Lehmann.*

Unter *Homöotropie* verstehe ich die besonders bei fließend-weichen Kristallen zu beobachtende Erscheinung, daß bei plastischer Deformation die ausgezeichneten Richtungen im Kristall z. B. die Achsen der Indikatrix (der Dielektrizitätsfläche) sich nach den Zug- und Druckrichtungen orientieren, gewöhnlich dazu parallel oder senkrecht werden.¹⁾ Vom Standpunkt der Molekulartheorie kann man die Erscheinung deuten als Parallelrichtung der Moleküle durch die Zug- und Druckkräfte unter der Annahme, daß die optischen Eigenschaften durch die Anisotropie der Moleküle bedingt sind.²⁾

In sehr auffälliger Weise zeigt sich die Wirkung bei Vorländers Paraazoxyzimtsäureäthyläther,³⁾ welcher zwischen 140° und 248° in einer fließend-kristallinen Modifikation auftritt, die nach den Versuchen Schencks, dem ich ebenfalls ein Präparat verdanke, etwa gallertartige Konsistenz besitzt.

Erhitzt man die nadelförmigen Kriställchen der Substanz bis zum Auftreten dieser Modifikation, so ziehen sie sich sofort zu Tropfen zusammen, falls sie nicht durch Adhäsion am Glas hieran gehindert werden. Das Gewicht des Deckgläschens reicht indes nicht aus, diese Tropfen zusammen zu pressen,

1) Vgl. O. Lehmann, *Flüssige Kristalle*, Leipzig 1904, p. 21, 35, 36, 69. Eine ähnliche Wirkung kann der Magnetismus ausüben, wobei an Stelle von Zug- und Druckrichtungen Kraft- und Niveaulinien zu setzen sind (l. c. p. 74).

2) Dies führt zu der weiteren Annahme, daß auch die durch Zug und Druck in amorphen Körpern oder heftige Strömung in Flüssigkeiten, ferner die durch elektrische und magnetische Kräfte erzeugte Doppelbrechung auf Parallelrichtung anisotroper Moleküle beruht, unter Beziehung der von mir aufgestellten Hypothese, daß amorphe Körper Gemische mehrerer Molekülarten sind und Flüssigkeiten Moleküle der festen Modifikationen gelöst enthalten (l. c. p. 232).

3) Auf die merkwürdigen Eigenschaften dieser Substanz wurde schon in der Abhandlung auf p. 22 hingewiesen.

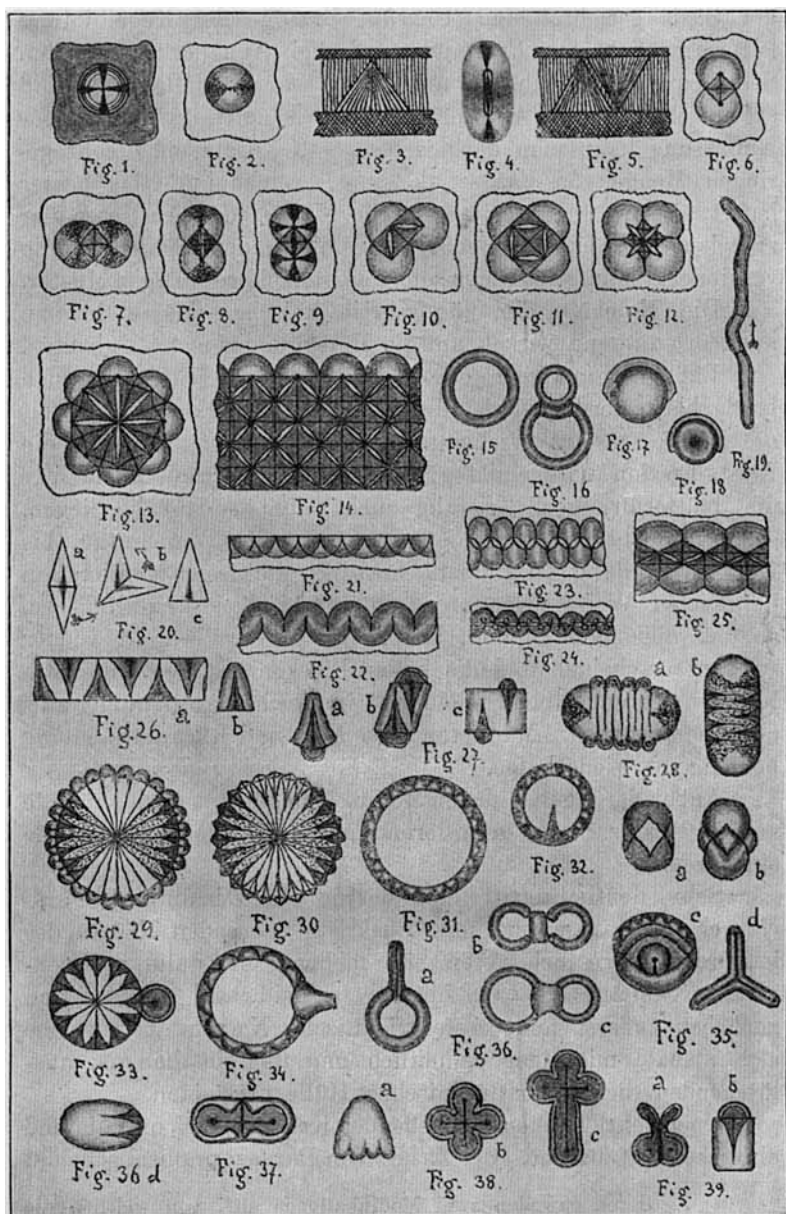
man muß vielmehr mit der Präpariernadel darauf drücken, um eine zusammenhängende Flüssigkeitsschicht zu erhalten. Diese erscheint dann zwischen gekreuzten Nicols vollkommen schwarz, wie wenn sie einfach brechend wäre. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall, sie erscheint nur deshalb schwarz, weil an allen Stellen die optische Achse senkrecht zur Glasfläche steht. Stört man die Molekularanordnung, etwa mittels der Präpariernadel, so tritt an der betreffenden Stelle sofort Aufhellung ein.

Man kann sich von diesem Verhalten eine anschauliche Vorstellung machen, indem man annimmt, daß die flüssig-kristallinische Masse gewissermaßen ein Teig von blättchenförmigen Molekülen ist, der beim Pressen, wie der Petrograph sich ausdrückt, *Fluidalstruktur* oder Schieferstruktur annimmt, indem beim Fließen die Blättchen sich von selbst so ordnen, daß sie den begrenzenden Glasflächen möglichst parallel werden.

Erhitzt man die schwarze Masse bis nahe zum Schmelzpunkt, so sieht man da und dort kreisrunde Flecke mit schwarzem Kreuz (Fig. 1) aufblitzen, welche immer zahlreicher werden und sich schließlich zu schachbrettartigen Mustern aneinanderfügen. Bei Verwendung des Polarisators allein erscheinen die runden Flecke ähnlich wie die früher beschriebenen kugelförmigen Kristalltropfen aus zwei weißen und zwei gelben Quadranten zusammengesetzt (Fig. 2, Punktierung bedeutet Gelb), während die umgebende, zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheinende Masse farblos d. h. weiß bleibt, in Übereinstimmung damit, daß die einfachen optisch einachsigen quadratischen Prismen der Substanz farblos erscheinen, wenn man in der Richtung der optischen Achse hindurchsieht.

Die Ähnlichkeit der runden Flecke mit zentralfaserigen sphärolithischen Aggregaten ist keine vollkommene. Bei näherer Untersuchung erkennt man, daß es sich um *kegelförmige* Bildungen handelt, die entweder die Spitze oben und die Basis unten haben (Fig. 3) oder umgekehrt. Dementsprechend sieht man zwischen gekreuzten Nicols Farbenringe in gleichen Abständen, derart, daß an der Peripherie der Flecke die Farben erster Ordnung auftreten und gegen die Mitte hin allmählicher Übergang in das Weiß höherer Ordnung stattfindet (Fig. 1).

Hieraus ist zu schließen, daß die optischen Achsen der den Kegel zusammensetzenden Strahlen von der Spitze nach



Figg. 1—39.

der Basis gerichtet sind (Fig. 3). Ursache der Kegelbildung ist vermutlich der Umstand, daß bei Annäherung an den Schmelzpunkt die Adhäsion am Glas so sehr vermindert wird, daß an einzelnen Stellen Ablösung eintritt. Eine Bestätigung dieser Auffassung kann man darin sehen, daß Zusatz einer sehr geringen Menge von Kautschuklösung, welche am Glas besser haftet als die flüssig-kristallinische Masse, das Auftreten der zwischen gekreuzten Nicols dunkelbleibenden Schicht völlig verhindert. Man erhält hier sofort die schachbrettartige Muster.

Die Moleküle der flüssig-kristallinischen Masse können auch orientierend wirken auf die Moleküle der festen Substanz.

Läßt man nämlich die Masse erstarren, so bilden sich große blätterförmige Kristalle in leuchtenden Farben¹⁾, soweit die Masse schwarz erscheint. In den Flecken aber wird die Kristallisation unregelmäßig, fast undurchsichtig, indem hier die blätterförmigen Kristalle nicht auf der Fläche liegen, sondern hochkant stehen. Erhöht man die Temperatur, bis Rückumwandlung stattfindet, so wirkt die feste Modifikation in gleicher Weise orientierend auf die fließend-kristallinische, so daß diejenigen Stellen, die zuvor schwarz waren, wieder schwarz erscheinen und die hellen Flecken mit den schwarzen Kreuzen an denselben Stellen und in gleicher Ausdehnung aufs neue hervortreten. Man kann diese Vor- und Rückumwandlung beliebig oft wiederholen.

Außer der eigenen festen Modifikation können auch Kristalle anderer fester Stoffe orientierend auf die fließenden Kristalle einwirken.

Sehr deutlich tritt dies hervor bei Zusatz von Parachlorchinolin. An die zuerst auskristallisierenden Nadeln des letzteren lagern sich vereinzelte fließende Kristalle in regelmäßiger Stellung an. Bei Zusatz von Azobenzol scheiden sich zunächst äußerst feine feste trichitische Nadeln aus, welche sich alsbald mit einer einheitlich und übereinstimmend auslöschenden fließend-kristallinischen Hülle umkleiden.

Umgekehrt können die fließenden Kristalle auch orientierend einwirken auf flüssige. Bei Zusatz von Paraazoxyanisol scheidet

1) Es treten zuweilen zwei Modifikationen auf, von welchen die labile beim Erwärmen sich mit blitzartiger Schnelligkeit in die stabile umwandelt.

sich zunächst eine pseudoisotrope¹⁾ d. h. zwischen gekreuzten Nicols bis auf den Rand dunkel erscheinende flüssig-kristallinische Masse aus, aus welcher dann die fließenden Kristalle in Form vereinzelter Stäbchen auskristallisieren. Um jedes solche Stäbchen bildet sich ein *doppeltbrechender Hof* (Fig. 4), dessen Auslöschungsrichtungen bis gegen die Enden hin mit denjenigen des Stäbchens übereinstimmen. An den Enden selbst zeigen sich Teile eines schwarzen Kreuzes, woraus folgt, daß dort die Struktur eine strahlige ist. Ursache der Doppelbrechung ist wohl nur die von den Molekülen des fließend-kristallinischen Stäbchens auf die Moleküle der pseudoisotropen Masse ausgeübte Richtkraft.²⁾ Auch im natürlichen Licht wird der Hof als Schattierung wie bei Schlieren sichtbar. Merkwürdigerweise erhält man eine ähnlich pseudoisotrope flüssig-kristallinische Masse auch bei Zumischung von p-Azoanisol und p-Azophenetol, die für sich nicht in flüssigen Kristallen auftreten. Auch mit Anisaldazin und mit Methoxyzimtsäure wurde eine solche erhalten. Der Umstand, daß man durch Erwärmen über eine bestimmte Temperatur Umwandlung der schwarzen Masse in die schachbrettartige bewirken kann, könnte zu der Vermutung Anlaß geben, es handle sich hier um einen Übergang in eine dimorphe Modifikation, die Substanz habe also zwei verschiedene fließend-kristallinische Modifikationen. Tatsächlich ist dies nicht der Fall, es liegt nur eine Störung des Raumgitters vor und man kann geradezu den Fall als Demonstrationsobjekt benutzen zum Nachweis, daß Änderung der Art der Aggregation der Moleküle weder eine dimorphe noch eine amorphe Modifikation erzeugen kann. Ein Druck mit der Präpariernadel auf das Deckglas genügt, die scheinbare schachbrettartige Modifikation, wie ich sie kurz nennen will, zu zerstören und durch Wirkung der Homöotropie die ganze Masse wieder einheitlich schwarz zu machen.

Wie die schachbrettartigen Muster zustande kommen, kann man genauer verfolgen, wenn dicht nebeneinander ein oberer und ein unterer Kegel entstehen, wie Fig. 5 andeutet. Dieselben verschmelzen bei fortgesetzter Vergrößerung mit-

1) Vgl. O. Lehmann, Flüssige Kristalle, p. 80.

2) Auch Abschrägung gegen das Stäbchen könnte Einfluß haben.

einander, wie Fig. 6 von oben gesehen zeigt, und erscheinen im polarisierten Licht in weiße und gelbe Felder geteilt nach Figg. 7 und 8, zwischen gekreuzten Nicols wie Fig. 9. Fig. 10 zeigt den Fall der Vereinigung von drei (zwei oberen und einem unteren), Fig. 11 die Vereinigung von vier (zwei oberen und zwei unteren), Fig. 12 die von fünf (vier oberen, ein unterer) und Fig. 13, die von neun (acht oberen und einem unteren) Kegeln; Fig. 14 ein Stück eines größeren schachbrettartigen Musters.

Ebenso wie bei früher beobachteten ähnlichen Fällen, z. B. bei ölsauerm Ammoniak¹⁾, erscheint auch an den Rändern der dunkeln Masse die Struktur gestört, so daß sie hell erscheinen, soweit sie nicht zufällig den Nicoldiagonalen parallel verlaufen. Der einfachste Fall ist der eines ausgedehnten Tropfens in I Hauptlage. In gewöhnlichem Licht erscheint dieser doppelbrechende Rand gelblich und grau schattiert, während das umschlossene Gebiet dem vorigen gemäß weiß ist (Fig. 15). Kommt der Tropfen mit einem zweiten in Berührung, mit welchem er nicht sofort zusammenfließt, oder mit einer Luftblase, so wird der Rand eingeknickt, wie Fig. 16 andeutet. Der Widerstand kann dabei nur ein sehr geringer sein, da der zweite Tropfen bez. die Luftblase keinerlei Deformation erfährt.

Hiervon kann man sich auch überzeugen, wenn ein stäbchenförmiger fließender Kristall mit einer Luftblase oder einem Kristalltropfen in Berührung kommt. Er schmiegt sich sofort an die Oberfläche an, ohne dieselbe zu deformieren (Figg. 17 u. 18), wobei die Auslöschungen überall tangential bleiben. Beim Fortwachsen findet dies natürlich in gleicher Weise statt, so daß ein die Luftblase bez. den Tropfen umschließender Ring entstehen kann. In letzterem Fall tritt dann *plötzlich* Verschmelzung mit der Masse des Tropfens zu einem einheitlichen Tropfen ein. Umgekehrt kann der gebogene Stab andere kleine Kristalltropfen aufnehmen, welche mit ihm zu einer einheitlich auslöschenden Masse verschmelzen, bis er selbst von dem großen Tropfen aufgenommen wird.

Beim Anschluß an eine Luftblase sind die Enden des Stäbchens in der Regel nicht wie bei Fig. 18 rechtwinklig, sondern unter etwa 60° abgeschnitten (Fig. 17). Vielleicht ist

1) O. Lehmann, *Flüssige Kristalle* p. 47. Fig. 83.

dies als Wirkung der Oberflächenspannung d. h. als Ausbildung eines „Randwinkels“ aufzufassen. Daß bei der Durchbiegung die in Fig. 16 gezeichnete Einbiegung entsteht, dürfte auf einer Art Zwillingsbildung beruhen. Man beobachtet ähnliches auch bei den früher beschriebenen langen Schlangen, die zuweilen eine Einbiegung erhalten (Fig. 19), die nach und nach der ganzen Ausdehnung entlang wie eine Welle fortschreitet.

Ein solcher Mangel an Stabilität von Zwillingsbildungen läßt sich auch bei einfachen Zwillingen beobachten. So erhielt ich einmal aus einem mit p-Azophenetol versetzten Präparat einen Zwilling wie Fig. 20a. Plötzlich klappte die untere Hälfte im rechten Winkel um, wie Fig. 20b, und auch diese Form hatte nicht Bestand, sondern das Umklappen wiederholte sich, so daß die einfache hemimorphe Pyramide Fig. 20c resultierte. Diese wuchs nun wieder zu einem Zwilling wie Fig. 20a aus, worauf das Umklappen in gleicher Weise sich wiederholte.

Auch der Rand der Tropfen Fig. 15 ist keineswegs stabil. Er findet sich sogar selten in dieser einfachen Ausbildung, gewöhnlich ist er ersetzt durch eine Reihe von Kegeln der oben beschriebenen Art, die ihre Basis bez. Spitze abwechselnd oben und unten haben, von welchen aber die nach außen liegende Hälfte abgeschnitten ist. Der Anblick ist dann der in Fig. 21 gezeichnete. Es kommt auch vor, daß die untere Serie von Kegeln plötzlich nach außen getrieben wird, so daß der Rand das Aussehen Fig. 22 annimmt.

Ähnliche Ketten bilden sich beim Zusammentreffen größerer Tropfen, wie schon in Fig. 8 der früheren Abhandlung angegeben ist, und größere Massen sind fast immer in unregelmäßiger Weise von solchen Perlschnüren durchzogen, von welchen es alle Übergänge zu den früher beschriebenen „öligen Streifen“¹⁾ gibt. Die Figg. 23, 24 und 25 zeigen drei verschiedene solche Ketten im natürlichen Licht; im polarisierten erscheinen die Gebilde selbstverständlich noch komplizierter. Dabei kann man deutlich erkennen, daß es sich um Zwillingsbildungen handelt.

Wird die äußere Hälfte der Kegel durch angrenzende

1) Vgl. O. Lehmann, Flüssige Kristalle p. 48.

Luftblasen, zwischen welchen die fließend-kristallinische Masse eine lamellenartige Scheidewand, wie bei Seifenschaum, darstellt, abgeschnitten, so kann die Zwillingstruktur sehr deutlich zum Vorschein kommen. In Fig. 26a ist ein solcher Fall dargestellt, während Fig. 26b einen nahezu einfachen Kristall darstellt, nämlich eine an der Spitze gerundete (hemimorphe) Pyramide mit Basis, in welche sich ein kleinerer entgegengesetzt liegender Kristall als Zwilling eingeschoben hat, die als dunkler Keil erscheinende Schliere erzeugend. Solche Kristalle sind in Fig. 26a offenbar abwechselnd in entgegengesetzter Richtung aneinandergereiht.

Ähnliche Komplexe lassen sich auch bei einfachen Kristallen erhalten. So zeigt Fig. 27a eine Pyramide, bei welcher der eingesetzte Zwilling als halbkugelförmiger Tropfen hervortritt (beobachtet bei Zumischung von Pikrinsäure), Fig. 27b einen Zwilling aus zwei solchen Gebilden (bei Zumischung von Toluyldiamin) und Fig. 27c einen ähnlich gebauten prismatischen Kristall (bei Zumischung von α -Diäthoxydinaphtostilben).

Auch bei in die Länge gezogenen Tropfen kommen häufig ähnliche Strukturen zum Vorschein. Die Figg. 28a und b zeigen zwei solche langgezogene Tropfen bei Anwendung des Polarisators allein, wobei die Struktur durch die Anordnung der weißen und gelben Felder zum Ausdruck kommt.

Wächst ein solches Gebilde in die Länge, so vermehrt sich die Zahl der Zacken (Individuen) sprunghaft, d. h. die Dicke kann einen bestimmten Betrag nicht überschreiten, es entsteht eine Art elastischer Spannung, die zu plötzlicher Umstellung der Moleküle führt.

Gleiches beobachtet man, wenn die eine Seite des Gebildes durch Biegung vergrößert wird. Es schieben sich dann sektorenartig gestaltete Individuen ein, wie bei Fig. 9. Auch für größere Tropfen von gleicher Struktur gilt dasselbe. Die Figg. 29 und 30 zeigen solche Tropfen, ersterer bei Zumischung von Paratoluylsäure, letzterer bei Zusatz von p-Azoxylanisol erhalten.

Sehr häufig ist von dieser Struktur nur die Randzone vorhanden (Fig. 31), welche ein weißes Feld umschließt, das zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleibt, d. h. in welchen die

optische Achse an jeder Stelle normal zum Glas ist. Dadurch, daß noch an der einen oder anderen Stelle sich weitere Individuen in Zwillingstellung ansetzen, kann ein außerordentlicher Reichtum an Formen hervorgehen, wie die Figg. 32—34 andeuten.

Selbst bei ganz kleinen Tröpfchen kann die Zwillingbildung eine Menge zierlicher Gebilde erzeugen. Die Figg. 35 a—d z. B. wurden erhalten bei Zusatz von Orthoquecksilberditolyl, Figg. 36 a—d bei Zusatz von Dibenzoyl- α -dioxychinolin; Fig. 37 bei Paraoxybenzoesäure, Figg. 38 a—c bei Toluylendiamin und Figg. 39 a, b bei Paratoluylsäure. Wesentlich neues bieten diese Formen nicht, sie erscheinen nur von Interesse durch ihre Mannigfaltigkeit. Noch nicht vollkommen aufgeklärt sind aber die optischen Erscheinungen bei diesen Zwillingen, die Kristalloptik scheint noch einer Ergänzung zu bedürfen.

Karlsruhe, 26. Dezember 1905.

(Eingegangen 30. Dezember 1905.)

Anmerkung bei der Korrektur. Neuerdings ist mir gelungen, photographische Aufnahmen der Gebilde herzustellen, von welchen ich Proben an die Kgl. Akademie der Wissenschaften gesandt habe. Aus diesen scheint hervorzugehen, daß die in den Figg. 23, 24 und 52 in Heft 1, p. 24 dargestellten Strukturschemata einer Änderung bedürfen. Ich gedenke dies an anderer Stelle näher auszuführen.
