

**3. Tropfen und Stülen
kristallintischer Flüssigkeiten mit verdrehter
Struktur;
von O. Lehmann.**

Trotz der zahlreichen Experimentaluntersuchungen über flüssige Kristalle¹⁾ ist bisher eine völlig befriedigende Beschreibung der Struktur stark verdrehter Kristalltropfen nicht geglückt. Zuletzt gelang mir der Nachweis, daß die bei starker Temperaturdifferenz zwischen Unter- und Oberseite zu beobachtende Rotation solcher Tropfen und verwandte Bewegungserscheinungen in Richtung senkrecht zum Temperaturgefälle nur optische Täuschungen sind, zum Teil ähnlich wie das Fortschreiten der Windungen einer Schraube, wenn dieselbe um ihre Achse gedreht wird.²⁾ Am Umfang des Tropfens tritt nämlich infolge der Temperaturdifferenz Wirbelbewegung wegen Änderung der Oberflächenspannung ein, durch welche wie bei einem Wirbelring jedes Teilchen um einen zum Umfang des Tropfens parallel laufenden Wirbelfaden in Rotation gehalten wird. Würde dieser Wirbelring durch eine in sich zurücklaufende Spirale ersetzt, so würde der Beobachter deren Windungen beständig um das Zentrum des Tropfens kreisen sehen im Sinn des Uhrzeigers oder entgegengesetzt, je nachdem die Spirale links oder rechts gewunden ist, vorausgesetzt, daß die Teilchen am Rande des Tropfens auf- und in dessen Mitte absteigen. In Wirklichkeit handelt es sich natürlich nur um schraubenförmige Struktur und dadurch bedingte schrauben-

1) Eine von mir verfaßte, durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Übersicht der bisherigen Resultate erscheint demnächst in den „Ergebnissen der Physiologie“ von L. Asher und K. Spiro unter dem Titel: „Die Lehre von den flüssigen Kristallen und ihre Beziehung zu den Problemen der Biologie“. Sonderabdrucke sind zu haben bei J. F. Bergmann, Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 541. 1917.

förmige Schlieren, wie man solche bei stark verdrehten Kristalltropfen immer beobachtet.¹⁾

Genauere Studien hierüber wird man anstellen können, wenn man die ringförmige Schraube durch eine gerade ersetzt und die Wirbelbewegung durch künstliche Drehung der Schraube um ihre Achse. Ich habe mich deshalb zunächst mit der Untersuchung der Erscheinungen bei *Säulen von tropfbar-flüssig-kristallinischem Paraazoxyphenetol in rotierenden Kapillaren* beschäftigt.²⁾

Aus den früheren Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß die Richtung der elektrischen Kraft des polarisierten Lichtes (identisch mit der Richtung der kurzen Nicoldiagonale) bei symmetrischen Kristalltropfen, wie sie z. B. aus Lösung in Piperin erhalten werden, in derselben Ebene wie die Symmetrieachse liegen muß, damit möglichst starke Absorption auftritt, d. h. der Tropfen an der betreffenden Stelle tief gelb erscheint. Zieht man auf der Oberfläche des Tropfens Linien, welche für jede Stelle die Richtung der elektrischen Kraft des Lichtes im Fall stärkster Absorption angeben, ich nenne sie kurz die *Linien stärkster Absorption*, so erhält man ein System von Längekreisen, welche die Pole (die Enden der Symmetrieachse) miteinander verbinden. Da die Anisotropie der Absorption durch die Anisotropie der Moleküle bedingt sein muß, kann man diese Richtungen auch als „*Molekülachsen*“ bezeichnen, somit sagen, die Molekülachsen seien auf der Oberfläche des Tropfens ebenso gerichtet wie elektrische Kraftlinien, welche die beiden Pole verbinden und auf der Oberfläche des Tropfens verlaufen.³⁾ Dieselben *gruppieren sich also radial*

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 12. p. 540. 1911; 17. p. 241. 1916.

2) Um Wirbelbewegungen infolge von Temperaturdifferenzen auszuschließen, hätte mein „Ölbad-Mikroskop“ (Das Kristallisationsmikroskop, Braunschweig 1910. p. 72) Verwendung finden sollen. Bei der Unmöglichkeit der Beschaffung von geeignetem Öl unter den gegenwärtigen Verhältnissen mußte ich aber darauf verzichten und den einfachen Kapillarrotator (Ann. d. Phys. 51. p. 360. Figg. 9 u. 10. 1916) verwenden. Die Störungen waren zwar lästig, dürften aber die Ergebnisse nicht beeinflußt haben.

3) O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. 6. Figg. 50—53.

um die Pole (vermutlich sind die Moleküle Blättchen hochkant zur Oberfläche) und die beiden Strahlungsgebiete begegnen sich am Äquator, der eine ausgezeichnete Linie (*Trennungslinie*) darstellt, insofern dort die Moleküle im allgemeinen nicht in übereinstimmender Stellung aneinandergrenzen. Ich vermutete früher, sie befänden sich dort in Zwillingsstellung und der Äquator sei die Randlinie einer den ganzen Tropfen durchdringenden Zwillingsebene. Die neueren Versuche lassen mit Sicherheit nur die Trennungslinie an der Oberfläche erkennen und zwar deutlich nur dann, wenn die Struktur des Tropfens durch eine Beimischung verdreht ist.¹⁾

Nach den früheren Darlegungen (l. c.) sind die beiden Pole durch einen „Faden“ (eventuell einen Faden von Mutterlange) verbunden. Bei den symmetrischen Tropfen ist dieser Faden nicht sichtbar, was darin begründet sein kann, daß die einer Zerstreuungslinse gleichkommende Lichtbrechung des Tropfens das Zustandekommen eines Bildes unmöglich macht, aber auch darin, daß er sich hier überhaupt nicht von seiner Umgebung unterscheidet. Aus der Lichtbrechung ist zu schließen, daß in der Nähe des Fadens (im Hof desselben) der Brechungsindex gerade eben gleich dem kleineren Brechungsindex der doppelbrechenden Masse ist und zwar unabhängig von der Schwingungsrichtung (Richtung der elektrischen Kraft) des Lichtstrahles. Man müßte somit annehmen, im axialen Gebiet des Tropfens sei die Masse *isotrop* (natürlich nicht isotrope Schmelze, da deren Moleküle eine andere Beschaffenheit haben), die Moleküle somit *regellos* gelagert.

Da die flüssigen Krystalle des reinen Paraazoxyphenetols in einer Kapillarröhre von verschiedenen Seiten betrachtet keine Richtung erkennen lassen, in welcher sie einfach brechend sind, somit einem optisch *zweiachsigen* System angehören, da aber ferner sowohl durch Einwirkung von Magnetismus wie durch die Adsorptionskraft des Glases (speziell bei Paraazoxyanisol) ausgedehnte optisch *einachsige* Schichten hergestellt werden können, so ist zu schließen, daß die Masse auch in *halbisotropem* Zustand vorkommen kann. Wahrscheinlich ist auch das erwähnte isotrope Gebiet in der Nähe des Fadens

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 48. p. 186. 1915; 52. p. 548. 1917.

umkleidet von einer halbisotropen Hülle, welche bis zur Oberfläche reicht. Aus dem Auftreten farbiger Interferenzstreifen oder Ringe zwischen gekreuzten Nicols in der Nähe der Pole ist zu schließen, daß sie dort nur dünn ist und zwar ihre Dicke gegen die Pole hin abnimmt. Sehr enge Farbenringe sieht man zuweilen, wenn die Symmetrieachse in der Sehrichtung liegt.¹⁾ Wegen ihres geringen Abstandes haben sie Ähnlichkeit mit Beugungsringen.

Beimischung eines fremden Stoffes [z. B. von Olivenöl²⁾] bedingt Störung der Symmetrie. Der Faden verbiegt sich und wird jetzt deutlich sichtbar³⁾, wenigstens in seinem mittleren Teil, während die an die Pole angeschlossenen Enden wegen der Lichtbrechung daselbst unsichtbar bleiben. Da er durch magnetische Kraft ganz an die Oberfläche getrieben werden kann⁴⁾, wo er verschwindet, um beim Nachlassen der magnetischen Kraft wieder zurückzuwandern, wird die Annahme, er enthalte einen feinen Faden von Mutterlauge, im allgemeinen nicht zutreffend sein.

Bei stärkerer Verunreinigung begibt er sich von selbst an die Oberfläche und verbreitert sich dort bis zur Unsichtbarkeit, während die Enden unter Schiefstellung einander näher rücken und die Trennungslinie eine S-förmige Verbiegung erfährt.⁵⁾ Die Richtung der Verbiegung hängt von der Natur der Beimischung ab. Beispielsweise bringt Olivenöl eine Verbiegung hervor, wie sie Fig. 1 zeigt, eine Spur Kolophonium dagegen eine solche wie Fig. 2. Die ersteren Tropfen scheinen wegen der durch starke Erhitzung der Unterseite hervorgerufenen Wirbelbewegung im Sinne des Uhrzeigers zu rotieren,

1) Bei schräger Durchsicht können solche Interferenzstreifen auch schon bei Verwendung eines einzelnen Nicols auftreten, vielleicht weil die Grenze zweier Schichten als Analysator wirkt (Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. 6. Fig. 58a u. f).

2) Nach D. Vorländer soll ein geringfügiger Gehalt an Cholesterin die Ursache der Wirkung sein. Dann müßte reines Cholesterin bedeutend stärkere Wirkung ergeben. Das ist aber nicht der Fall.

3) O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. 6. Figg. 56a, b, c u. 58a, b, c; Physik. Zeitschr. 12. 540. 1911. Taf. 7. Figg. 11 u. 12.

4) Derselbe, Physik. Zeitschr. 13. 550. 1912.

5) Derselbe, Ann. d. Phys. 52. p. 476. 1917. Figg. 98 u. 99.

die anderen entgegengesetzt. Löst man das Paraazoxyphenetol erst in Olivenöl und setzt dann in steigender Menge Kolophonium zu (in Spuren), so kann man *Kompensation* der durch Olivenöl hervorgebrachten Drehung erhalten, d. h. Tropfen von der Form Fig. 3, welche keine Rotation zeigen und zwischen



Fig. 1.



Fig. 2.

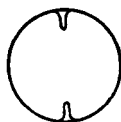


Fig. 3.

gekreuzten Nicols symmetrische Auslöschung, d. h. schwarze Streifen, bei Durchsicht in der Richtung des Fadens schwarze Kreuze, selbst bei beträchtlicher Dicke. Vollkommen symmetrische Tropfen entstehen aber nicht, auch die Beseitigung der Rotation ist nicht immer so, daß die Tropfen in Ruhe zu verharren scheinen, sie können vielmehr scheinbar *oszillieren*, indem sie in rascher Folge abwechselnd die Struktur Fig. 1 und Fig. 2 annehmen und dabei jeweils ihre Rotationsrichtung umkehren. Vielleicht sind dies *stehende Strukturwellen*.

Löst man Paraazoxyphenetol in geschmolzener Abietinsäure, so entsteht eine außerordentlich starke Verdrehung der Struktur, ebenso bei Lösung in Cholesterylbenzoat. Da indes beide Stoffe entgegengesetzte Drehung hervorbringen, kann man ähnlich wie im vorigen Fall Tropfen mit schwacher oder wechselnder Verdrehung erhalten, wenn man die Substanz aus einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Abietinsäure und Cholesterylbenzoat sich ausscheiden läßt.

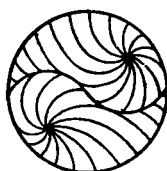


Fig. 4.

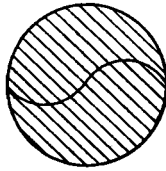


Fig. 5.

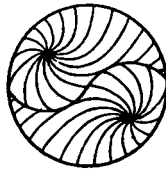


Fig. 6.

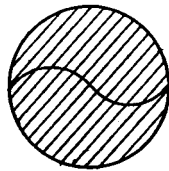


Fig. 7.

Aus dem Dichroismus ist zu schließen, daß der Verlauf der Richtungen stärkster Absorption bei den verdrehten Tropfen der in den Figg. 4—7 dargestellte ist, wobei die Figg. 4 und 6 die Ansicht von oben bedeuten, die Figg. 5 bzw. 7 die Struktur

der unteren Seite, letztere durch den Tropfen hindurch gesehen. Da man bei verdrehten Tropfen immer nur eine Felderteilung erhält, welche der dem Nicolschen Prisma zugewandten Oberfläche entspricht, so muß man, um die Strukturen Figg. 4 und 6 zu erhalten, das Nicolsche Prisma über dem Präparat einschalten, für die Strukturen Figg. 5 u. 7 unter demselben.

Die Struktur der Unterseite dadurch zu ermitteln, daß man dieselbe durch Drehung der Kapillare, in welcher der Tropfen enthalten ist, nach oben bringt, wobei natürlich die Figg. 5 u. 7 zu vertauschen wären, ist im allgemeinen bei Anwendung des einfachen Kapillarrotators ohne Ölbad nicht möglich, weil infolge der durch das Temperaturgefälle bedingten Wirbelbewegung immer wieder die Pole von selbst nach oben kommen entsprechend Figg. 4 u. 6.

Ebenso wie die symmetrischen werden auch diese verdrehten Tropfen aus einem *isotropen Kern* und einem *halb-isotropen Mantel* bestehen. Die Figg. 4—7 geben die Struktur des letzteren, wobei man sich die Richtungen stärkster Absorption gleichzeitig als Richtungen der optischen Achsen vorstellen kann. Um die beiden Pole sind also letztere in Form von *Spiralen* gruppiert.

Bringt man die Tropfen in einer engen Kapillare (lichte Weite 0,04—0,1 mm) zur Ausscheidung¹⁾, so nehmen sie natürlich, wenn der Tropfendurchmesser den der Kapillare übersteigen würde, *Zylinderform* an, die Struktur bleibt aber im wesentlichen dieselbe. Da die scheinbare Rotation sich um so mehr verlangsamt, je größer die Länge des Zylinders wird, so lassen sich die optischen Erscheinungen weit besser beobachten als bei freien Tropfen.

Tropfen in I. Hauptlage (d. h. solche, bei welchen der Faden in der Sehrichtung liegt) sind nur selten zu beobachten. *Der Faden zieht sich schräg zur Rohrachse vom oberen*

1) Man bricht ein passendes Stück einer frisch ausgezogenen Kapillare ab, steckt das eine Ende in den auf einem Objektträger ohne Deckglas geschmolzenen Tropfen der Mischung, so daß es auf dem Objektträger aufliegt und auf etwa 8 cm Länge von der Schmelze umgeben ist (wodurch es sich auf diese Länge von selbst füllt), schiebt es nach äußerlicher Reinigung in den Kapillarrotator und kittet das Ende mit etwas Siegellack fest.

nach dem unteren Pol, wie aus den Figg. 8a, b, c zu erkennen ist. Bei Fig. 8a ist nur der Polarisator eingeschaltet, die kurze Diagonale horizontal (links—rechts) gerichtet. Es erscheinen die dunkeln Sektoren am linken Ende des Fadens, dieses befindet sich also unten, wie sich auch durch Höher- und



Fig. 8a.



Fig. 8b.



Fig. 8c.

Tiefstellen des Tubus ergibt. Bei Fig. 8b ist nur der Analysator eingeschaltet und zwar so, daß dessen kurze Diagonale vertikal (oben—unten) gerichtet ist. Die dunkeln Sektoren erscheinen am rechten Ende des Fadens, dieses befindet sich also oben. Bei Fig. 8c sind beide Nicols gleichzeitig in der genannten Stellung eingeschaltet, man sieht deshalb an jedem Ende des Fadens Sektoren. Da sie gleichgerichtet sind, folgt, daß Verdrehung zwischen unten und oben um 90° besteht.

Wurde Paraazoxyphenetol in Olivenöl mit solchem Zusatz an Kolophonium verwendet, daß nach obigem völlige *Kompensation der Verdrehungen* eintrat, so war der Anblick eines zylindrischen Tropfens, dessen Faden sich von selbst parallel der Rohrachse stellte, der in der Fig. 9 gezeichnete. P bzw. A

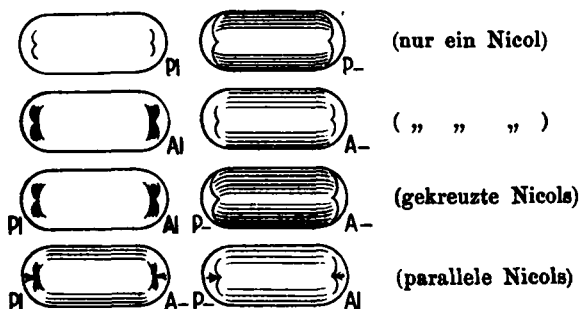


Fig. 9.

bedeutet dabei, ob Polarisator oder Analysator eingeschaltet ist, der beigesezte Strich die Richtung der kurzen Diagonale desselben, die Schattierung zugleich gelbe Färbung. Wie man sieht, ist hier keine Drehung der Polarisationssebene vorhanden,

denn es ist nahezu gleichgültig, ob das Nicolsche Prisma unten oder oben eingeschaltet wird.

Bei Verwendung von Paraazoxyphenetol mit Olivenöl und etwas Cholesterylbenzoat entstehen Tropfen wie Fig. 10a u. b, welche scheinbar im Sinn des Uhrzeigers rotieren, so lange sie noch so klein sind, daß sie die Wände der Kapillare nicht berühren. Bei Verwendung von Paraazoxyphenetol mit Kolophonium (Abietinsäure) entstehen unter gleichen Umständen

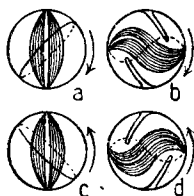


Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 13.

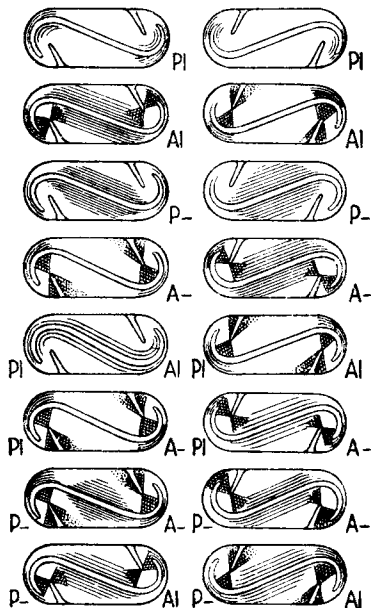


Fig. 12.

Tropfen, welche entgegengesetzt wie der Uhrzeiger rotieren (Fig. 10c u. d). Steht bei Betrachtung die kurze Diagonale des Nicols annähernd quer zum Faden, so treten gelbe Farbe und starke Schattierung hervor, während dies bei den symmetrischen Tropfen dann der Fall ist, wenn die kurze Nicol-diagonale dem Faden parallel ist. Die Trennungslinie, welche bei symmetrischen Tropfen die Richtung des Äquators hat, ist hier schief und zwar, wie die Figg. 10a u. c zeigen, in beiden Fällen entgegengesetzt. Sie behält diese Lage allerdings meist nur kurze Zeit und geht dann sehr rasch in die

verdrehte Kurve über, wie sie die Figg. 10b u. d andeuten. Der voll ausgezogene Teil ist hierbei auf der oberen, der punktierte auf der unteren Seite liegend zu denken. Die großen zylindrischen Tropfen bieten im natürlichen Licht den Anblick von Fig. 11, wobei die ∞ -förmige Doppellinie die durch Lichtbrechung bedingte Brennnlinie darstellt. Sie fällt nahezu zusammen mit der Trennungslinie, ist aber nicht mit dieser identisch. Bei den Figg. 10a u. c war sie parallel der Achse, d. h. vertikal, also unter etwa 45° gegen die Trennungslinie geneigt.

Die Erscheinungen im polarisierten Licht sind in Fig. 12 dargestellt, wobei die beigeetzten Zeichen dieselbe Bedeutung haben wie bei Fig. 9.¹⁾ Dreht man die Kapillare um ihre Achse, so verschieben sich Brennnlinie und Trennungslinie, z. B. bei Fig. 12 links oben gemäß Fig. 13, falls im Sinne des Uhrzeigers gedreht wird, doch wird die Verschiebung alsbald wieder rückgängig, da sich wegen des Temperaturgefälles (d. h. der Wirbelbewegung) die frühere Struktur wiederherstellt.



Fig. 14.

Von ganz besonderem Interesse ist das Zusammenfließen einer Reihe hintereinander befindlicher gleicher zylindrischer Tropfen, welches mit sinkender Temperatur wegen deren Vergrößerung ganz von selbst eintritt. Es entstehen hierdurch *beliebig lange Flüssigkeitssäulen von sehr regelmäßiger Spiralstruktur*, wie die Figg. 14 u. 15 bei Anwendung von natürlichem Licht zeigen, Fig. 14 für Zusatz von Cholesterylbenzoat, Fig. 15



Fig. 15.

für Zusatz von Abietinsäure. Der Anblick solcher verdrehter Säulen leicht beweglicher kristallinischer Flüssigkeit im polarisierten Licht ist überraschend. Die Präparate gehören zu

1) Die Schraffierung ist natürlich bei allen Figuren durch gleichmäßige Schattierung ersetzt zu denken.

den prächtigsten Demonstrationsobjekten. Die Figg. 16—23 zeigen schematisch die entstehenden Schattierungen. Der Wechsel gelber und weißer Felder und das Auftreten intensiver Brennpunkte ließ sich nicht wiedergeben.



Fig. 16.

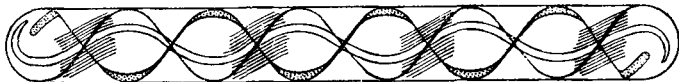


Fig. 17.



Fig. 18.



Fig. 19.

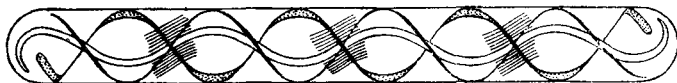


Fig. 20.



Fig. 21.



Fig. 22.

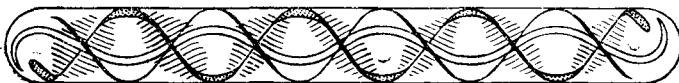


Fig. 23.

Wie man sieht, läuft der Mantelfläche des Zylinders eine scharfe doppelgängige Spirale entlang, welche nichts anderes ist als die Trennungslinie, welche sich aus den Trennungslinien

der einzelnen Tropfen beim Zusammenfließen gebildet hat. Die eine der beiden Spiralen endigt scheinbar in den schief gezogenen Polen und stellt gewissermaßen einen spiralförmigen Faden dar, dessen Querschnitt in den Windungen als Fleck sichtbar wird, der sich optisch ähnlich verhält wie die genannten Pole. Dreht man die Kapillare um ihre Achse, so wandern die Windungen und diese Flecke entsprechend dem Windungssinn und der Drehrichtung der Kapillare *stetig* vorwärts oder rückwärts. Der Faden ist also um den Zylinder herumgewickelt. Die Trennungslinie ist aber nicht mit dem Faden identisch, wie man deutlich an den Enden sehen kann. Im natürlichen Licht kommen die Spiralen nicht deutlich zum Ausdruck, sondern im wesentlichen nur die wellenförmig gestaltete Brennnlinie (Figg. 14 u. 15), deren Windungen sich beim



Fig. 24.



Fig. 25.

Drehen der Kapillare in gleicher Weise stetig verschieben. Die Spindelschliere der einfachen Kristalltropfen erscheint also hier zur Spirale gewunden. Die Windungen des Fadens bestehen hier gewissermaßen aus spiraligen Vorragungen (Rippen) an der Rohrwandung, welche die spiralige Krümmung der Flüssigkeitssäule veranlassen, doch ist letzteres natürlich nur eine optische Täuschung, da die ganze Flüssigkeitssäule einschließlich der dem Faden entsprechenden Flecke sehr dünnflüssig ist.

So wenig wie bei einfachen Kristalltropfen zeigen die Spiralen ein Bestreben, sich aufzurollen. Die Figuren entsprechen den folgenden Nicolstellungen: 16 und 17: A | oder P —; 18 und 19: A — oder P |; 20: P | und A —; 21: P — und A |; 22: P — und A —; 23: P | und A |.

Aus diesem optischen Verhalten kann man schließen, daß der Verlauf der Richtungen stärkster Absorption oder der optischen Achsen in der halbisotropen Mantelschicht der Säule kristallinischer Flüssigkeit der in den Figg. 24 u. 25 dar-

gestellte ist¹⁾, wobei Fig. 24 die Struktur der Oberseite darstellt, Fig. 25 die der Unterseite und zwar durch die Oberseite (d. h. durch die Säule kristallinischer Flüssigkeit) hindurchgesehen. *Trägt man die beiden Zeichnungen auf einen Zylinder auf, so ergänzen sie sich zu einem gleichmäßig beschaffenen Spiralband.*

Zuweilen entstehen solche Flüssigkeitssäulen mit Spiralstruktur auch ohne Zusammenfließen von Tropfen aus einer homogenen Flüssigkeitssäule, wenn diese stärker erwärmt wird.

Mischt man einem Kristalltropfen mehr Cholesterylbenzoat oder Abietinsäure bei, so verlängern sich die halben Fäden (Fig. 26) und biegen sich infolge der Wirbelbewegung, welche



Fig. 26.



Fig. 27.



Fig. 28.

auf der Oberseite des Tropfens nach der Mitte und von hier abwärts gerichtet ist, um, gemäß Fig. 27, so daß die Enden, welche bisher an der Oberfläche lagen, nach unten kommen und demgemäß die Sektoren, welche bisher bei oben eingeschaltetem Nicol zu sehen waren, verschwinden. Weiterhin werden die Fäden zu nahezu geschlossenen, windschief verdrehten Schleifen zusammengebogen, wie Fig. 28 zeigt, wobei die inneren Teile der Schleifen oben, die dem Rande zugewandten unten liegen. Da auf der Unterseite des Tropfens die Wirbelbewegung von der Mitte zum Rande geht, nähern sich die unteren Teile der Fäden dem Rande, während die oberen der Mitte zustreben und sich dort begegnen. Bei der Begegnung suchen sie Spiralform anzunehmen wie bei Fig. 26, doch von entgegengesetztem Drehungssinn, da sie von der Unterseite kommen. Es entstünde so die Struktur Fig. 29, doch richten sich die Fäden gleichzeitig in die Höhe, so daß eine hakenartige Verschlingung wie in Fig. 30 erfolgt. Kaum ist diese entstanden, so zerteilt sie sich wieder, da nun die

1) Die Struktur der Enden von Fig. 24 entspricht der Fig. 6 p. 740.

weitere Strömung die Masse nach unten und nach dem Rande führt. Die untere Fadenhälfte kommt gleichzeitig nach oben und strebt der Mitte zu (Fig. 31), so daß wieder die Anordnung Fig. 28 entsteht, worauf sich das Spiel wiederholt.



Fig. 29.

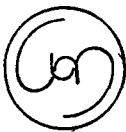


Fig. 30.



Fig. 31.

Die so entstehenden Schleifen sind dieselben, welche auch an den Rändern ausgedehnter Schichten entstehen und schon früher beschrieben wurden.¹⁾ Ganz ebenso wie dort durch fortgesetzte Wirbelbewegung von selbst neue Schleifen entstehen, welche die früheren zurückdrängen (da der Abstand der Fäden durch die immer gleichmäßige Dicke des Hofes bestimmt ist), geschieht dies auch bei Tropfen und Flüssigkeitssäulen in Kapillaren, falls die Menge des Zusatzes vergrößert wird. Die Fäden sind Unstetigkeitslinien der Struktur, können also durch Verdrehung der letzteren ganz von selbst entstehen. Beispielsweise zeigt Fig. 32 einen Tropfen mit



Fig. 32.



Fig. 33.



Fig. 34.



Fig. 35.

zwei Schleifen, innerhalb deren neue kleinere Schleifen auftreten. Die Figg. 33 u. 34 sind weitere Entwicklungsformen dieser Struktur, welche den Figg. 29 u. 31 entsprechen.

Fig. 35 stellt einen zylindrischen Tropfen mit vielen Schleifen dar. Im zylindrischen Teil ist keine Wirbelbewegung vorhanden, sondern nur an den Enden, wo die kristallinische Flüssigkeit mit der isotropen in Berührung steht. Im polari-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 549. 1917.

sierten Licht zeigen sich gelbe Streifen infolge des Dichroismus, welche aber wegen der linsenartigen Lichtbrechung fast schwarz sind, fast parallel den Streifen der Fig. 35 und von gleicher Anzahl, so daß auf jeden Streifen ein dunkles Band entfällt. Sind nur zwei Schleifen vorhanden, so ist der Verlauf der schwarzen Bänder der in Fig. 36 dargestellte, falls das Nicolsche Prisma unter dem Präparat eingeschaltet ist und die kurze Diagonale die Richtung von links nach rechts hat. Dreht man das Nicolsche Prisma um 90° entgegen dem



Fig. 36.



Fig. 37.



Fig. 38.

Uhrzeiger, so wandern die schwarzen Streifen von beiden Seiten gegen die Mitte zu, bis sie die Mitten der bisher hellen Felder einnehmen. Hieraus ergibt sich ein Verlauf der Richtungen stärkster Absorption (der optischen Achsen), wie ihn Fig. 37 darstellt. Schaltet man das Nicolsche Prisma über dem Präparat ein und dreht es in gleichem Sinne um 90° , so ist die Wanderungsrichtung der schwarzen Streifen die entgegengesetzte, also auch die Krümmung der Linien stärkster Absorption, wie bei Fig. 38. Zeichnet man sich die Figg. 37 u. 38 auf Rückseite und Vorderseite einer Glasröhre auf und zwar Fig. 37 so, daß sie durch die Röhre in der gezeichneten Art erscheint, so erkennt man, daß die oberen Kurven sich unmittelbar an die unteren anschließen, daß also gewissermaßen *Bänder gleichmäßig gestörter Struktur in Schraubenwindungen den Zylinder bedecken*. Nur in der Mitte zeigt sich eine Abweichung entsprechend dem entgegengesetzten Krümmungssinn beider Seiten. Bei längeren Flüssigkeitssäulen kommt vor, daß in der Mitte die Fadenenden wie bei einfachen Tropfen (Fig. 26) an die Oberfläche reichen und dort im polarisierten Licht ebenso wie gewöhnliche Kernpunkte von gelben bzw. dunkeln Sektoren umgeben erscheinen, welche in die beschriebenen dunkeln Bänder übergehen. Bei Fig. 39 sind die Enden der Fäden an der Oberseite, man sieht also

die Sektoren bei oben eingeschaltetem Nicol. Dreht man die Kapillare um ihre Achse um 180° , so ist der Anblick entsprechend Fig. 40, man sieht jetzt die Sektoren nur bei unten eingeschaltetem Nicol.



Fig. 39.



Fig. 40.

Ganz wie bei einfachen Tropfen¹⁾ wird die Verdrehung bei Erhöhung der Menge der Beimischung stärker, die Fäden bilden in der Mitte Spiralen von mehreren Windungen wie bei Fig. 41. Bei dieser Figur sind die Fäden selbst nicht gezeichnet, sondern nur die Grenz- oder Trennungslinien.



Fig. 41.



Fig. 42.

Außer diesen Grenzlinien kommen noch feine andere Linien zum Vorschein, welche quer zur Rohrachse verlaufen wie bei Fig. 42. Dieselben stehen offenbar mit den ersteren in Zusammenhang, doch habe ich die Beziehung nicht näher ermitteln können. Dreht man die Kapillare, in welcher eine Flüssigkeitssäule mit der Struktur Fig. 41 enthalten ist, um 180° um



Fig. 43.



Fig. 44.

ihre Achse, so ist der Anblick wieder derselbe, doch *erscheint der Windungssinn der Spirale umgekehrt*, weil sie nun von der Rückseite gesehen wird. Dreht man nur um 90° , so ist je nach dem Sinn der Drehung (entgegen oder mit dem Uhrzeiger) der Anblick der in Fig. 43 bzw. 44 gezeichnete, d. h. ganz wie bei Tropfen

¹⁾ O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 12. p. 540. Taf. 7. Figg. 18—21. 1911.

(l. c. Figg. 19 u. 20) sieht man nun an Stelle der Spirale Schleifen, welche ihre Spitze dahin richten, wo die Fäden an der Oberfläche endigen, wobei ebenso wie bei Figg. 29 u. 30 ein Ineinanderhaken eintreten kann, wie ich es bei Tropfen schon früher beobachtete (l. c. Fig. 21). Die Grenzflächen bilden also konische Spiralen, wie bereits aus anderen Versuchen geschlossen und durch eine Reihe von Abbildungen erläutert wurde.¹⁾ Befinden sich an den Enden der Flüssigkeitssäule in Wirbelbewegung befindliche Schleifen wie bei Fig. 36, welche immer neue Streifen erzeugen, die nach der Mitte zu wandern, so dreht sich die Spirale daselbst in solchem Sinn, daß die neu hervorkommenden Streifen verschwinden, ebenso wie ich dies schon früher bei stark verdrehten Tropfen beobachtet und beschrieben habe.²⁾



Fig. 45.



Fig. 46.



Fig. 47.



Fig. 48.

Windungssinn und Rotationsrichtung sind für Kollophonium (Abietinsäure) und Cholesterylbenzoat verschieden, entsprechend den Figg. 45 u. 46. Bei Tropfen mit zentraler Spirale wie Fig. 47 wird deren Mitte durch die Wirbelbewegung nach unten gezogen und dadurch Verdrillung der Windungen und Zerteilung in Schleifen von der Form Fig. 28 herbeigeführt. Dieselbe Strömung führt diese Schleifen auf der Unterseite des Tropfens dem Rande zu, wo sie verschwinden (Fig. 48). In dem Moment, in dem dies geschehen ist, entsteht die Spirale auf der Oberseite plötzlich von neuem, um dann in gleicher Weise abermals zu verschwinden und so weiter in gleichen Zeitintervallen.

Die Fäden treten nur an den Enden deutlich hervor und es ist schwer, sich eine klare Vorstellung zu machen, wie sie zwischen den Grenzlinien verlaufen. Wahrscheinlich fallen sie

1) O. Lehmann, *Physik. Zeitschr.* 17. p. 241. Figg. 19—27. 1916.

2) Derselbe, *Ann. d. Phys.* 52. p. 549. 1917.

in die Grenzflächen, so daß sie von den Grenzlinien nicht unterschieden werden können. Es kommt aber vor, daß letztere an einer Stelle eine Unterbrechung erleiden und dort in Fäden übergehen. So waren bei der in Fig. 49 dargestellten gestreiften Flüssigkeitssäule zwei Grenzlinien in der Mitte unvollständig und endigten in Fäden, von welchen der links nach oben umgebogen war, der andere nach unten. Ersterer endigte auf der oberen Oberfläche in einem Konvergenzpunkt, der andere auf der unteren in einem Kernpunkt.¹⁾

Nach einiger Zeit vereinigten sich diese Punkte und nun erschienen die Grenzlinien vollständig, ebenso wie die anderen, von Fäden war nichts mehr zu sehen.



Fig. 49.



Fig. 50.

Bei der Flüssigkeitssäule Fig. 50 waren die Schleifen an den Enden symmetrisch und entsandten infolge der Wirbelbewegung hutförmige Schichten gegen die Mitte, wo sie sich bei der Begegnung zerteilten und zu stumpfwinkligen Streifen zusammensetzten, die sich, wie die Pfeile andeuten, der Oberfläche näherten und dort verschwanden. Bei ruhenden Schleifen kann man eine gleichartige Verschiebung der Streifen hervorbringen, indem man die Kapillare im Sinne des Uhrzeigers um ihre Achse dreht. Bei entgegengesetzter Drehrichtung ist auch die Wanderungsrichtung die umgekehrte, wie wenn es sich um das Wandern der Gänge einer Schraube handelte, die man in der einen oder anderen Richtung um ihre Achse dreht. In gleicher Weise können wandernde Schichten beim Drehen der Kapillare am stumpfen Ende der Schleife erhalten werden. Beispielsweise beobachtete ich beim Drehen der Kapillare entgegen der Richtung des Uhrzeigers ein Wandern der Schichten im Sinne der Pfeile wie bei Fig. 51 a—d. Bei Fig. 51 a war eben eine neue Schleife entstanden. Sie ver-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 465. 1917.

breiterte sich während des Fortschreitens im Sinne der kleinen Pfeile zu einer Schicht wie bei Fig. 51 b, worauf sofort wieder eine neue Schleife hervortrat (Fig. 51 c), die sich in gleicher Weise zu einer Schicht verbreiterte (Fig. 51 d). Ursprünglich



Fig. 51 a.



Fig. 51 b.

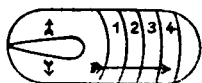


Fig. 51 c.

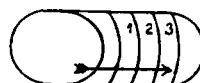


Fig. 51 d.

ist eine solche Schleife jedenfalls ein Faden, denn man kann ihn sich umbiegen und von der Oberfläche in einem Kern- oder Konvergenzpunkt endigen sehen, wie im polarisierten Licht genau zu erkennen ist. Die Schichten sind dagegen jedenfalls keine Fäden, sondern Flächen. Wie die Umbildung stattfindet, habe ich nicht ermitteln können. Die Lichtbrechung bedingt merkwürdige Effekte, die eine klare Deutung dessen, was geschieht, außerordentlich erschweren. Beispielsweise zeigen die Figg. 52 a—d aufeinanderfolgende Anblicke einer



Fig. 52 a.

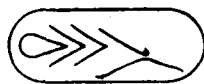


Fig. 52 b.

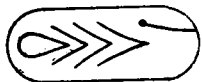


Fig. 52 c.

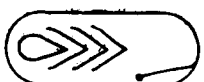


Fig. 52 d.

entgegen dem Uhrzeiger rotierenden Flüssigkeitssäule mit Schleife am linken Ende, von welcher Schichten nach rechts ausgingen. Vor der letzten Schicht befand sich ein in einem Konvergenzpunkt auf der Oberseite endigender Faden, ferner ein gekrümmter Faden auf der Unterseite. Man sieht, wie

bei fortgesetzter Drehung letzterer sich im Moment des Zusammentreffens mit dem oberen Faden zerteilte und wie die rechte Hälfte den Konvergenzpunkt an sich nahm, während der linke Fadenrest sich mit dem oberen zu einer Schicht vereinigte. Derartige Fälle habe ich zahlreiche beobachtet, ohne über das Wesen des Vorganges ins klare kommen zu können, was wohl nur unter Benutzung des Ölbadmikroskops möglich sein dürfte, da die Wirbelbewegungen genaue Feststellung der Struktur unmöglich machen und Fäden sowohl wie Grenzflächen eben nur Orte gestörter Struktur sind, so daß deren Umwandlungen nur verstanden werden können, wenn letztere genau bekannt ist.

Zwischen den eben besprochenen geschichteten Flüssigkeitssäulen und den oben beschriebenen mit Spiralstruktur bestehen Übergänge. Sie können hintereinander in derselben



Fig. 53.

Flüssigkeitssäule auftreten, wie Fig. 53 zeigt, wobei die Spiralwindungen so eng sein können, daß sie gerade der Dicke der Schichten entsprechen. Im polarisierten Licht tritt aber der Unterschied deutlich hervor, da die Spiralwindungen abwechselnd weiß und gelb sind, die Schichten dagegen alle gleich. Ebenso wie oben bei den Figg. 24 u. 25, sowie 37 u. 38 ergibt sich aus diesem Verhalten im polarisierten Licht, daß die Struktur der Unterseite die in Fig. 54, die der Oberseite die in Fig. 55



Fig. 54.



Fig. 55.

dargestellte sein muß. Die Verschiedenheiten sind nur geringfügig, man wird also annehmen müssen, daß auch die Ursache der dunkeln Streifen, welche im polarisierten Licht auf den gelben Feldern auftreten, dieselbe ist wie die der schwarzen Sektoren der Kern- und Konvergenzpunkte und der schwarzen

Höfe von Fäden auf gelben Feldern¹⁾, d. h. daß die axiale Masse der Flüssigkeitssäule isotrop ist und nur der Mantel spiralige Struktur besitzt, und zwar in den isotropen Kern hinein vorspringende, *spiralig* verlaufende *Rippen*, welche Lichtzerstreuung wie bei Zerstreuungslinsen verursachen. Diese Lichtzerstreuung ist auch der Grund, weshalb bei der Wirbelbewegung oder bei Drehung der Kapillare einzelne Teile von Fäden unsichtbar werden, andere plötzlich hervortreten.

Merkwürdig ist, daß sich die hutförmigen Schichten auch in zwei zur Rohrachse parallele Linien verwandeln können. Der Anblick der Flüssigkeitssäule im natürlichen Licht ist dann wie in Fig. 56²⁾, d. h. man sieht *drei zur Rohrachse parallele Brennnlinien, welche sich nicht ändern, wenn die Röhre um ihre Achse gedreht wird*. Bei größerer Menge von Beimischung können noch mehr solcher paralleler Fäden in gleichen Abständen, d. h. eine Schraffierung parallel zur Rohr-



Fig. 56.



Fig. 57.

achse, entstehen, die sich ebenfalls beim Drehen der Röhre nicht ändert. Man könnte in diesem Fall *Schichtung in ko-axialen Zylinderflächen* annehmen, doch ist eine befriedigende Erklärung der optischen Erscheinungen dadurch nicht möglich. Durch Erhitzung können die Brennnlinien Wellenform, d. h. Spiralform annehmen. Ist die mittlere Brennnlinie von Fig. 56 vorherrschend, so gehen dabei die beiden anderen in die Kernflecke über, welche in den Figg. 14—25 dargestellt sind, was darauf schließen läßt, daß im wesentlichen die durch die Figg. 24 u. 25 dargestellte Struktur vorliegt. In sehr engen Kapillaren kann man lange Flüssigkeitssäulen erhalten, die (im natürlichen Licht) *nur eine Brennnlinie parallel der Rohrachse* (Fig. 57) zeigen und im polarisierten Licht gelb und dunkel schattiert erscheinen, wenn die kurze Nicoldiagonale

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 464. 472. 1917.

2) Die Schraffierung ist hier und bei Fig. 57 als gleichmäßige Schattierung zu denken.

quer zur Rohrachse sich befindet, gleichgültig, ob das Nicolsche Prisma sich unter oder über dem Präparat befindet. Bei Drehung des Prismas um 90° erscheinen sie gleichförmig weiß ohne Brennlinie und Schattierung. Bei reinem Parazoxyphenetol, welches nicht halbisotrop wird, können sie aber auch nach Drehung der Kapillare bei *anderem* Azimut gelb erscheinen und zwischen gekreuzten Nicols auslöschen. Ferner zeigen sich auch bei geringer Beimischung darauf häufig diagonale Linien, wie ich sie früher schon bei reinem Phenetol beobachtet hatte¹⁾, die sich überkreuzen, die eine unten, die andere oben, und Gebiete mit verschiedener Struktur trennen (Fig. 58). Auch hierbei handelt es sich in Wirklichkeit um



Fig. 58.



Fig. 59a.



Fig. 59b.

Spiralen, denn beim Drehen der Kapillare um ihre Achse wandern sie wie Schraubenwindungen, meist allerdings nur wenig, da sie wohl durch die Wirbelbewegung wegen des Temperaturgefälles wieder in ihre Anfangslage zurückgebracht werden.

Bei einem Präparat, welches Cholesterin und Kolophonium als Beimischung enthielt und sich augenscheinlich chemisch veränderte, beobachtete ich im polarisierten Licht eine sehr feine Schraffierung, die bei unten eingeschaltetem Nicol wie bei Fig. 59a verlief, bei oben eingeschaltetem wie bei Fig. 59b und sich beim Rotieren der Kapillare um ihre Achse nicht änderte, somit ebenfalls aus Spiralwindungen zusammengesetzt war.

Sie bestand jedenfalls aus Trennungslinien, die auch schon bei einfachen Kristalltropfen wegen der etwas verschiedenen Struktur zu beiden Seiten im polarisierten Licht deutlich hervortreten.²⁾

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 51. p. 361. 1917.

2) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. 8. Fig. 74.

Bei den oben p. 743 besprochenen zylindrischen Tropfen sieht man sie sehr deutlich, wenn man durch eine geringe Drehung der Kapillare um ihre Achse die Struktur etwas stört, wie z. B. Fig. 60 für den Fall zeigt, daß das Nicolsche Prisma über dem Präparat eingeschaltet war, die kurze Diagonale quer zur Rohrachse und das Rohr etwas entgegen



Fig. 60.



Fig. 61.



Fig. 62.

dem Uhrzeiger gedreht wurde. Zuweilen zieht sich die Trennungslinie zu einem Ring zusammen, welcher den einen Kernpunkt umgibt, z. B. bei Tropfen wie Fig. 10 so, wie Fig. 61 andeutet, nehmen aber alsbald wieder die normale Lage an. Auf gleicher Ursache beruht wohl das zuweilen zu beobachtende Auftreten ringförmiger Trennungslinien bei zylindrischen Tropfen (Fig. 62). Wie merkwürdig die Struktur selbst schwach verdrehter Säulen kristallinischer Flüssigkeit sein kann¹⁾, geht aus den Fig. 63 a—g hervor, welche den



Fig. 63 a.



Fig. 63 b.



Fig. 63 c.



Fig. 63 d.



Fig. 63 e.



Fig. 63 f.



Fig. 63 g.

Wechsel des Anblickes desselben Fadens bei einmaliger Drehung der Kapillare um ihre Achse darstellen. Man glaubt bei Fig. 63 a drei in sich zurücklaufende frei schwebende Fäden zu sehen, die folgenden Figuren lehren aber, daß es sich um eine optische Täuschung infolge der Lichtbrechung handelt. Welches die wahre Gestalt des Fadens war (denn vermutlich

¹⁾ Vgl. auch O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 12. p. 540. Taf. 8. Figg. 31—33. 1911.

war es nur *ein* spiralig verdrehter Faden), konnte ich nicht ermitteln.

Manchmal scheinen die Fäden in Flächen auszulaufen oder mindestens sich stark zu verbreitern, wobei dann auffällige Interferenzstreifen auftreten, vermutlich weil die doppelbrechende halbisotrope Schicht nur eine dünne Haut über der isotropen Unterlage bildet oder weil sich Subtraktionsfarben mit einer anders orientierten Unterlage bilden. Beispielsweise zeigt Fig. 64 einen zylindrischen Tropfen von der Art Fig. 14,



Fig. 64.



Fig. 65.



Fig. 66.

bei welchem die Kernflecke stark verbreitert sind und zwischen gekreuzten Nicols, wie flüchtig angedeutet, treppenartige farbige Interferenzstreifen zeigen. Bei dem ähnlichen Tropfen Fig. 65 zeigten sich bei Verwendung des oberen Nicols allein fächerförmige Interferenzstreifen. Im natürlichen Licht war der Anblick wie Fig. 66, was darauf schließen läßt, daß in dem Faden isotrope Masse vorherrscht. Solche scheinbare Einschnitte zeigen sich vielfach sowohl bei einfachen Kristalltropfen wie bei zylindrischen Säulen kristallinischer Flüssigkeit. Ist keine Verdrehung der Struktur vorhanden, so verlaufen sie quer zur Achse, anderenfalls schief.



Fig. 67.



Fig. 68.



Fig. 69.

Bei reinem Paraazoxyphenetol beobachtet man Spurlinien, die sich ähnlich verhalten. Z. B. im polarisierten Licht bei solchem Azimut, welches gelbe Farbe bedingt, erscheinen sie wie Fig. 67 oder nach Drehung der Kapillare um ihre Achse um 90° wie Fig. 68. Insbesondere zeigten sich solche Störungen bei Luftblasen. Bei Paraazoxyphenetol mit Piperin, aus welchem sich symmetrische Kristalltropfen ausscheiden, war der Anblick wie in Fig. 69. Die Kernfäden, welche in die

scheinbaren Einschnitte hineinragten, waren mit farbigen Interferenzstreifen versehen. Bei Zumischung von Cholesterylbenzoat waren die scheinbaren Einschnitte schief wie bei Figg. 70 u. 71. Der Faden *a* in Fig. 70 endigte unten in



Fig. 70.



Fig. 71.

einem Kernpunkt, Faden *b* oben in einem Konvergenzpunkt, wie aus den bei Einschaltung eines Nicols unten bzw. oben auftretenden schwarzen Sektoren zu erkennen war. Nach Drehung der Kapillare um 180° war der Anblick der von Fig. 71. Dabei war *c* Kernpunkt auf der Oberseite, *d* Konvergenzpunkt auf der Unterseite. Durch Zusammenfließen einer Serie von Tropfen bildeten sich häufig längere Säulen mit zahlreichen annähernd gleich weit voneinander abstehenden Störungen dieser Art, wie Fig. 72 für natürliches Licht zeigt.



Fig. 72.

Fig. 73 gibt den Anblick einer solchen Störung bei gekreuzten Nicols. Die beiden Fadenenden waren gerade übereinander, so daß, da die schwarzen Sektoren um 90° verdreht sind, scheinbar ein schwarzes Kreuz wie bei Sphärokristallen auftrat.



Fig. 73.

Offenbar bilden sich solche Störungen, wenn die Tropfen in nicht übereinstimmender Stellung (etwa um 90° verdreht) zusammenfließen, während im gegenteiligen Fall die schraubenförmigen Säulen Figg. 14 u. 15 entstehen.

Zusammenfassung.

In engen Kapillarröhren lassen sich Säulen von tropfbarflüssig-kristallinischem Paraazoxyphenetol erhalten, welche infolge geringer Beimischungen anderer Stoffe eine schraubenförmige Struktur besitzen. Der Windungssinn der Schraube, deren Achse mit der Achse der Röhre zusammenfällt, hängt von der Natur der beigemischten Substanz ab, die Ganghöhe von deren Menge. Für Cholesterylbenzoat und Abietinsäure ergibt sich entgegengesetzter Windungssinn. Werden beide gleichzeitig zugesetzt, so tritt Kompensation ein. Man kann stetige Übergänge zu den frei schwebenden, stark verdrehten Kristalltropfen herstellen.

Karlsruhe, 25. Mai 1917.

(Eingegangen 31. Mai 1917.)

•