

**590. O. Lehmann: Bemerkung zu den Abhandlungen von D. Vorländer<sup>1)</sup> und Ada Prins<sup>2)</sup> über flüssige Krystalle.**

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

In den beiden genannten Arbeiten, welche außerordentlich wertvolle Beiträge für den weiteren Ausbau der Lehre von den flüssigen Krystallen darstellen, finden sich leider (gleich zu Anfang) Ausführungen über die historische Entwicklung dieses Begriffs, welchen ich nicht beistimmen kann. Wie ich bereits an anderen Orten dargelegt habe<sup>3)</sup>, ist unzutreffend, erst die Beobachtungen des Hrn. F. Reinitzer am Benzoylcholesterin hätten mich zum Begriff einer krystallinischen Flüssigkeit geführt. In Kürze sei hier referierend und ergänzend Folgendes bemerkt. Der Begriff der flüssigen Krystalle ist hervorgegangen aus viele Jahre hindurch fortgesetzten Studien mittels des »Krystallisations-Mikroskops« und existierte bereits, ehe Hr. Reinitzer seine Untersuchungen begonnen hatte. Anlaß zu seiner Entstehung gab die Beobachtung des Wachstums gekrümmter, doppeltbrechender Trichiten, welche Link, Vogelsang u. a. als embryonale Krystalle zu deuten versucht hatten, ferner die Auffindung der polymorphen Modifikationen des Ammoniumnitrats, deren Krystalle um so weicher und plastischer sind, je höher die Temperaturgrenzen ihres Existenzbereichs liegen. Hierdurch kam ich zu der Vermutung, auch die Schmelze sei nur eine polymorphe Modifikation, und es müsse Stoffe geben mit mehreren flüssigen Modifikationen, deren Zähigkeit in ähnlicher Weise mit der Temperaturhöhe ihres Existenzbereichs abnimmt. Die Beobachtungen von W. Wernicke<sup>4)</sup> und C. F. Rodwell<sup>5)</sup> scheinen darauf hinzuweisen, Jodsilber sei eine solche Substanz mit zwei flüssigen, polymorphen Modifikationen; die Schmelze sollte nämlich bei 450° plötzlich in eine amorphe, pechartig zähe Masse übergehen und diese bei 145.5° plötzlich krystallisieren. Beim Erwärmen sollte ebenso plötzlich Rückumwandlung in die amorphe Modifikation eintreten. Aus zahlreichen Beobachtun-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2033 [1908].

<sup>2)</sup> Doktordissertation, Amsterdam 1908.

<sup>3)</sup> Ann. d. Physik **25**, 852 [1908]; Vierteljahrsber. d. Wien. Ver. z. Förd. d. Phys. u. Chem. Unterr. **12**, 244 [1907]; Aus der Natur **4**, 9 [1908]; Barth, Flüssige Krystalle und die Theorien des Lebens, 2. Aufl., Leipzig 1908, S. 23; Jahresber. des Phys. Ver. z. Frankfurt a. M. **1906/07**, S. 72.

<sup>4)</sup> W. Wernicke, Pogg. Ann. **142**, 567 [1871].

<sup>5)</sup> C. F. Rodwell, Chem. News **30**, 288; **31**, 4 [1874]; vergl. auch Proc. Roy. Soc. London **25**, 287 [1876/77]; Phil. Trans. London **173**, 1134 [1882] u. H. Fizeau, Pogg. Ann. **132**, 303 [1867].

gen war ich nun aber zu der Erkenntnis gelangt, daß wohl eine amorphe Masse sprungweise in den krystallinischen Zustand übergehen kann (Entglasung), daß aber niemals ein Krystall sich in eine amorphe Masse umwandelt. Somit konnte es sich nur um eine Schmelzerscheinung handeln, die amorphe Masse konnte nicht, wie Rodwell annahm, fest, sie mußte notwendig, trotz ihrer Zähigkeit, flüssig sein<sup>1)</sup>. Den weiteren Schluß, daß sie dann beim Erwärmen nicht plötzlich, sondern allmählich in die gewöhnliche leichtflüssige Schmelze übergehen müsse, da chemisch nahe verwandte Flüssigkeiten unbeschränkt mischbar zu sein pflegen, fand ich zunächst scheinbar bestätigt<sup>2)</sup>, allerdings unter Beifügung der Bemerkung, »daß es, wäre nicht die Trennungsfläche der beiden Modifikationen eine durchaus unbestimmte und verwaschene, fast den Anschein hat, es sei die rote (scheinbar zähflüssige, amorphe) Modifikation eine feste krystallinische, welche nun an einzelnen Stellen zu schmelzen beginne«. Weiter bemerkte ich dazu: »Die rasche Umwandlung bei einem bestimmten Punkte erinnert sehr daran, daß hier ein Fall vorliegt, welcher einen gewissen Übergang bildet zur Umwandlung fester Körper in flüssige und umgekehrt, da ja auch die zähflüssige Modifikation nicht eigentlich mehr Flüssigkeit genannt werden kann, sondern bereits einen recht merklichen Grad von Kohäsion besitzt«.

Fortgesetzte Beobachtungen<sup>3)</sup> ergaben nun aber, daß in Wirklichkeit wegen eines Mangels des Mikroskops ein Irrtum vorlag; daß Rodwells zähe Modifikation keineswegs amorph, sondern regulär krystallinisch ist.

Insofern damals als selbstverständlich galt, ein Krystall müsse notwendig ein fester Körper sein<sup>4)</sup>, lag zunächst kein Anlaß vor, auf

<sup>1)</sup> Dies schien mir so selbstverständlich, daß ich mich für berechtigt hielt, Rodwells Bezeichnung der amorphen Modifikation als einer festen ohne weiteres zu korrigieren und zu schreiben: »Nach den Beobachtungen von Rodwell besitzt diese Verbindung eine zähflüssige und eine leichtflüssige Modifikation«. Erst später wurde mir klar, daß für andere, welche sich nicht meiner Untersuchungsmethode bedienen, die Unmöglichkeit der Verwandlung eines Krystalls in einen amorphen, festen Körper keineswegs selbstverständlich ist (vergl. »Flüssige Krystalle«, S. 213).

<sup>2)</sup> O. Lehmann, Ztschr. f. Krystallogr. **1**, 120 [1877].

<sup>3)</sup> a. a. O., S. 492 Anmerkung.

<sup>4)</sup> G. Quincke (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **10**, 617 [1908]) gibt an, ihm sei lange bekannt gewesen, daß fließende Krystalle existieren, da Forbes (Phil. Trans. London **1846**, S. 143) nachgewiesen habe, daß doppeltbrechendes Eis fließt. Diese Angabe ist unzutreffend. Forbes vergleicht allerdings das Fließen von Gletschern mit dem Fließen einer breiigen oder pechartigen

die Annahme der Flüssigkeitsnatur der pechartig weichen Masse zurückzukommen. Schon der Umstand, daß dieselbe aus Lösungsmitteln, wie geschmolzenem Chlorsilber, Jodzink oder Silicatschmelze, in

Masse, sagt aber nichts davon, daß sie ein Aggregat doppelbrechender Krystalle seien. Wohl sind die Schneeflocken, aus welchen das Gletschereis durch Verdichtung entsteht, winzige Kryställchen, sie sind aber sehr zerbrechliche Gebilde und müssen notwendig bei den fortwährenden Verschiebungen unter enormem Druck vollständig zermalmt werden. Nach der damals herrschenden (inzwischen von mir widerlegten) Auffassung mußte die so entstandene Masse amorph sein, ähnlich wie noch heute in metallurgischen Werken häufig angegeben wird, geschmiedete Metalle seien amorph (vergl. z. B. W. Campbell, Ztschr. f. d. Gesamte Hüttenkunde **1906**, Heft 23 u. 24, sowie G. T. Beilby, Beibl. **32**, 931 [1908]). So glaubten auch H. Fizeau u. H. Sainte-Claire Deville (Pogg. Ann. **132**, 303 [1867]), durch starke Pressung von krystallinischem Jodsilberpulver amorphes Jodsilber erhalten zu haben, und der Krystallograph Des-Cloiseaux (a. a. O.), welcher die Masse mittels des Polarisationsmikroskops untersuchte, bestätigte ihre Annahme, da er keine Aggregatpolarisation entdecken konnte, welche nach A. Kundt (Pogg. Ann. **123**, 410 [1864]) hätte auftreten müssen, wenn die Masse noch krystallinisch gewesen wäre. Daß sich bei Gletschereis durch Regelation, Translation und Transkrystallisation während des Fließens größere Körner bilden, welche einheitliche Krystallindividuen darstellen (vergl. O. Lehmann, Flüssige Krystalle, S. 11 u. ff.), war in damaliger Zeit noch nicht bekannt. Diese sind zudem gar nicht wirklich plastisch, wie Quincke vermutet, sie gestatten nur Translation (Parallelverschiebung der Teilchen). Weiche Krystalle sind nichts Außergewöhnliches, von fließenden Krystallen ist aber vor Erscheinen meiner Untersuchungen über Jodsilber und der so betitelten Abhandlung (Ztschr. für phys. Chem. **4**, 462 [1889]) nirgendwo in der Literatur die Rede, aus guten Gründen! Nach der damals (und auch heute noch) in den Lehrbüchern der Krystallographie den theoretischen Betrachtungen zugrunde gelegten Definition eines Krystalls, nach welcher ein solcher ein homogener, anisotroper Körper ist, der sich in ebenelementar begrenzt, durch die krystallographischen Gesetze bestimmter Form gebildet hat, war die Existenz fließender Krystalle ausgeschlossen. Ein plastischer, verbogener Krystall war kein Krystall mehr, sondern ein Aggregat von Krystalltrümmern, ähnlich wie ein weiches Lebewesen (etwa eine Qualle), welches man vermöge starken Drucks zwingt, durch eine Capillarröhre zu fließen, nachher nur noch ein Brei von Fragmenten ist. Um die Existenz flüssiger Krystalle zu entdecken, mußte man vor allem die Unrichtigkeit der obigen Definition des Krystallbegriffs, sowie der darauf sich gründenden Raumgittertheorie der Polymorphie und Amorphie erkennen (vergl. O. Lehmann, Vierteljahrsb. d. Wien. Ver. Phys.-chem. Unterr. **12**, 239 [1907]) und Richtiges an deren Stelle setzen; sodann aber den experimentellen Nachweis liefern, daß es wirklich dieser richtigen, auf den Phasenbegriff (die Fähigkeit, zu wachsen und mit einer anderen Phase im

salmiakähnlichen, oktaedrischen Krystallskeletten sich bildete<sup>1)</sup>, schien zugunsten des festen Zustandes zu sprechen, denn eine Flüssigkeit hätte nach den damaligen Anschauungen durch die Oberflächenspannung zu kugeligen Tropfen zusammengedrückt werden müssen, sie konnte keine Polyederform annehmen, entsprechend der Definition, »Flüssigkeiten haben keine selbständige Gestalt«.

Umsomehr war ich überrascht, als ich später beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch eine zusammenhängende (kleine Tröpfchen einer farblosen [silicathaltigen] Schmelze und Silberteilchen enthaltenden) Masse des regulär krystallisierten Jodsilbers eine ganz auffallende Plastizität der Krystalle bemerkte. In der betreffenden Arbeit<sup>2)</sup> steht: »Alle Silberteilchen wandern in einem Sinne fort, alle Bläschen im andern. Kehrt man die Stromrichtung um, so wird durch das Hin- und Herschieben der Bläschen diese Masse derart durchfurcht, daß die einzelnen Krystalle völlig ihre Form und Struktur verlieren, und sich das Ganze in ein sehniges Aggregat verwandelt. Die Sehnen haben dabei die Richtung der Stromlinien und erscheinen

Gleichgewicht zu sein) begründeten Definition entsprechende, unter Störung des Raumgitters, d. h. der Anisotropie, fließende Krystalle gibt, wozu eben nur meine eingehenden Arbeiten [zusammengestellt in dem Buche: Molekularphysik (1888)] über Krystallwachstum und Umwandlungserscheinungen (mittels des Krystallisations-Mikroskops) führen konnten.

<sup>1)</sup> Siehe O. Lehmann, Wied. Ann. 24, Taf. I. 1885, Fig. 27—29. In Fig. 1 (aus meinem Buche Molekularphysik I, 753, 1888) ist in Abteilung a

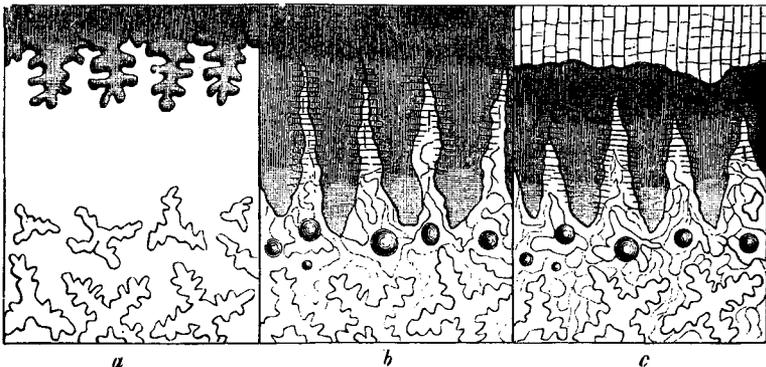


Fig. 1.

oben Jodsilber, unten Bromsilber, dazwischen leichter schmelzbares, noch flüssiges Gemisch beider Stoffe. In Abteilung b ist auch letzteres erstarrt, und in c sind die Jodsilberkrystalle, soweit sie nur wenig Bromsilber aufgenommen haben (was erst mit fortschreitender Abkühlung geschieht) in die hellere, gewöhnliche hexagonale Modifikation umgewandelt.

<sup>2)</sup> O. Lehmann, Wied. Ann. 24, 26 [1885].

um jede Luftblase abgelenkt. Auffallend ist, daß die sich am positiven Pol bildenden Jodsilber-Krystalle einer beträchtlichen Deformation unterliegen. Fig. 2a zeigt

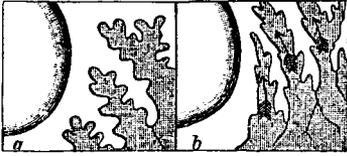


Fig. 2.

z. B. eine in Bildung begriffene Gruppe von Jodsilberkrystallen, Fig. 2b dieselben Krystalle etwas später, nachdem sie deformiert wurden. Durch dieses Strecken und Auseinanderzerren der einzelnen Krystalle ist auch die Bildung des sehnigen Gefüges bedingt, dessen bereits oben Erwähnung getan wurde.« Links in Fig. 2 befindet sich eine Luftblase. Man sieht, wie die Krystalle in der Richtung der elektrischen Kraft ausgestreckt und um die Luftblase herumgebogen werden, ohne daß deren Form gestört wird! Die Krystalle mußten also weitaus weicher sein als Pech, etwa so leichtflüssig wie Öl!

Von diesem Moment ab, h. d. drei Jahre bevor Hr. Reinitzer die trübe Schmelze des Cholesterylbenzoats auffand, war für mich die Vorstellung, daß es ölarartige leichtflüssige Krystalle geben müsse, vollständig geläufig; ich habe auch mehrfach in Diskussionen davon gesprochen und mich bemüht, deren Verhalten näher zu ermitteln. Hierbei traf ich aber auf verschiedene Schwierigkeiten, die eine weitere Publikation vorläufig unmöglich machten.

Zunächst war natürlich die Frage zu erledigen, weshalb erscheinen die Krystalle das eine Mal pechartig zähflüssig, das andere Mal ölarartig leichtflüssig? Kurze Zeit zuvor hatte ich die Beobachtung gemacht<sup>1)</sup>, daß, entgegen der damals herrschenden Theorie der isomorphen Mischungen, Krystalle auch fremdartige Stoffe in homogener (einer Lösung vergleichbaren) Mischung aufnehmen können, während umgekehrt isomorphe Stoffe unter Umständen sich nicht beimischen, wie ja gerade auch die Möglichkeit, Jodsilber aus geschmolzenem Chlorsilber krystallisieren zu lassen, zeigte<sup>2)</sup>. Es war denkbar, daß das Jodsilber beim Durchleiten des Stromes etwa Alkalimetall aus dem Glas aufnahm und dadurch leichtflüssiger wurde. Der erste Teil der zitierten Arbeit über Jodsilber (betitelt »Über den Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. 8, 437 u. f., 526 [1883] und diese Berichte 17, 1733, 2885 [1884]. Van t'Hoff (1890) nennt sie feste Lösungen.

<sup>2)</sup> Nach K. Mönkemeyer, Dissert. Göttingen 1906, verhalten sich die beiden Stoffe allerdings nicht ganz indifferent, sondern das Jodsilber vermag bis 13% Chlorsilber aufzunehmen.

in Kontakt befindlicher Körper«) zeigt, daß ich mich zu jener Zeit vielfach bemühte, diese Mischungserscheinungen weiter aufzuklären.

In zweiter Linie war die Frage zu beantworten, durch welche Kraft die Krystalle verzerrt werden. Bereits Faraday hatte die Verzerrung von geschmolzenem Siegelack am Konduktor einer Elektriermaschine, die Strömungen von Terpentinöl beim Einleiten von Elektrizität und Ähnliches studiert. Ich selbst war um jene Zeit mit mikroskopischen Untersuchungen über diese Strömungen bei geschmolzenem Schwefel usw. beschäftigt, welche in meiner Molekularphysik<sup>1)</sup> beschrieben sind. Es schien mir nicht unmöglich, daß vielleicht solche elektrischen Kräfte in Frage kommen könnten, da bei den dünnen mikroskopischen Schichten erhebliche Spannungen zur Erzeugung des Stromes angewandt werden mußten. Immerhin konnten die Kräfte nur gering sein, die Krystalle mußten also außerordentlich leichtflüssig sein!

Die fortgesetzten Beobachtungen führten allerdings zu einer anderen Deutung, nämlich daß die Leichtflüssigkeit durch Ionenwanderung vorgetäuscht werde<sup>2)</sup>. Immerhin war die Vorstellung der Möglichkeit der Existenz flüssiger Krystalle durch diese eingehenden Untersuchungen einmal geschaffen, und da auch bei pechartigen Stoffen im allgemeinen schwer anzugeben ist, ob sie als feste oder flüssige Körper zu betrachten sind, mußte zur völligen Aufklärung der Sache zunächst festgestellt werden, wann ein Körper als fest, wann er als flüssig zu bezeichnen ist. Um jene Zeit habe ich deshalb zahlreiche quantitative Untersuchungen über die Elastizität pechartiger Körper bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, über welche, da sie bis heute noch nicht abgeschlossen sind, nur eine kurze Andeutung<sup>3)</sup> veröffentlicht wurde. Dieselben gründen sich auf die Definition: Ein Körper ist fest, wenn er eine Elastizitätsgrenze, d. h. vollkommene Verschiebungselastizität besitzt, er ist flüssig, wenn ihm solche fehlt, wenn er höchstens unvollkommene Elastizität zeigt. Letzteres scheint für die regulären Jodsilberkrystalle und Aggregate solcher, wie sie Rodwell bei seinen Versuchen benutzte (stabförmige krystallinische Massen) zuzutreffen, so daß, auch wenn die Leichtflüssigkeit bei Stromdurchgang wie angegeben nur eine Täuschung ist, die Krystalle doch zu den flüssigen gerechnet werden müssen, trotz ihrer polyedrischen Form. Diese schien auf das Vorhandensein einer

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Molekularphysik Bd. I, S. 826, Fig. 351 u. 352 [1888].

<sup>2)</sup> O. Lehmann, Wied. Ann. 38, 398 [1889]. Vergl. dageg. J. Koenigsberger, Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektronik 4, 192 [1908], welcher als ungewiß betrachtet, ob die Leitung elektrolytisch sei.

<sup>3)</sup> O. Lehmann, Ann. d. Phys. 9, 727 [1902].

Elastizitätsgrenze hinzuweisen, in Wirklichkeit ist ihre Ursache aber eine andere, die Gestaltungskraft<sup>1)</sup>.

Demnach ist das optisch isotrope, reguläre Jodsilber das erste Beispiel einer flüssig-krystallinischen Substanz, mindestens hat es zur Auffindung des Begriffs der nicht einfach durch Translation (d. h. unter Erhaltung des Raumgitters) deformierbaren Krystalle geführt und die weiteren Arbeiten in dieser Richtung angeregt.

Untersuchungen über weiche Krystalle lagen übrigens auch schon deshalb lange zuvor in meiner Absicht, weil ich die Aufklärung der Analogie zwischen dem Wachstum von Krystallen und Organismen erstrebte, bei diesen aber vorzugsweise weiche Substanzen in Betracht kommen. Hätte mir die nötige Zeit zur Verfügung gestanden, so hätte ich wahrscheinlich die Untersuchungen zunächst auf die Oleate ausgedehnt und hier zuerst Beispiele doppeltbrechender flüssiger Krystalle gefunden. Die rasch sich vollziehende Änderung meiner Stellung und Lehrtätigkeit (Aachen, Dresden [Elektrotechnik], Karlsruhe und die gleichzeitige Abfassung zweier großer Werke [Molekularphysik und Fricks Physik. Technik]) machte solches aber unmöglich, und so fand ich denn allerdings »doppeltbrechende« fließende Krystalle zuerst bei den Substanzen, welche mir Hr. Reinitzer zur Untersuchung sandte, doch nicht sofort, sondern erst 1½ Jahre später. Obschon bereits 3 Jahre seit Publikation der Erscheinungen bei den scheinbar ölartig fließenden Jodsilberkrystallen verflossen waren und der Krystallograph Hr. v. Zepharovich, mit welchem Hr. Reinitzer zusammen arbeitete, meine Untersuchungen kannte und mit mir korrespondierte, ist doch weder Hr. Reinitzer noch mir selbst, noch irgend jemanden, dem ich die Erscheinungen bei Cholesterylbenzoat demonstrierte oder der sich die verhältnismäßig leicht zugängliche Substanz selbst beschaffte, der Gedanke gekommen, hier möchten flüssige Krystalle vorliegen; weil nämlich die einzelnen Krystallindividuen so klein und so schwer sichtbar, und schwer zu isolieren sind, daß eine genauere Untersuchung derselben bis heute noch fehlt. Hr. Reinitzer hielt die trübe Schmelze für einen Brei aus festen doppeltbrechenden Krystallen und einer isotropen Flüssigkeit, nämlich physikalisch isomeren Modifikationen, da sich für chemische Isomerie keine Gründe beibringen ließen. Anfänglich war ich derselben Ansicht, später gelang mir (in Folge der Untersuchungen bei Jodsilber) der Nachweis, die Masse müsse auch physikalisch homogen sein, die Krystalle seien nicht fest, sondern flüssig und die Flüssigkeit nicht isotrop, sondern pseudoisotrop und identisch mit

---

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 8, 143 [1906].

den Krystallen. Zunächst hielt ich beide allerdings nur für scheinbar flüssig, daher die Bezeichnung »fließende« Krystalle, und da eine nähere Untersuchung der einzelnen Individuen nicht gelang, war der Hauptgewinn nur der, daß trübe Massen physikalisch einheitlich sein können. Gerade neu war dies nicht, da z. B. Helmholtz bereits darauf aufmerksam gemacht hatte, daß trübes gepreßtes Eis völlig rein sein kann; immerhin wurde dadurch Hr. Gatterman veranlaßt, mir die Substanzen zu senden, die in meinen ersten Arbeiten über tropfbar-flüssige Krystalle<sup>1)</sup> und krystallinische Flüssigkeiten<sup>2)</sup> beschrieben sind, das Azoxyanisol und Azoxyphenetol.

Hr. Fr. Reinitzer, der sich der Mühe unterzogen hat, unseren ganzen Briefwechsel aus der damaligen Zeit einer genauen Durchsicht zu unterwerfen<sup>3)</sup>, hatte die Freundlichkeit, mir am 30. Mai 1908 als Ergebnis zu schreiben: »Zwei Tatsachen lassen sich daraus mit voller

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Wied. Ann. **40**, 401 [1890].

<sup>2)</sup> O. Lehmann, Wied. Ann. **40**, 525 [1890].

<sup>3)</sup> Reinitzer berichtet hierüber selbst in den Ann. d. Phys. **27**, 213 [1908]. Wenn auch diese Darstellung im allgemeinen zutrifft, so ist sie doch insofern vollkommen verfehlt, als Reinitzer die Erklärung der von ihm beobachteten Erscheinungen durch die Annahme flüssiger Krystalle mit der Auffindung dieses Begriffes verwechselt. So heißt es S. 218: »Man sieht, daß wir da beide schon ganz nahe vor der Erkenntnis der flüssigen Krystalle standen, ohne aber diesen Gedanken zu erfassen.« Das ist unrichtig. Reinitzer legte von Anfang an größten Wert auf die Farbenerscheinungen, die er als Interferenzfarben feinsten Krystalllamellen deutete, die in einer isotropen Flüssigkeit schwimmen. Tatsächlich haben diese Farbenerscheinungen mit dem Begriff der flüssigen Krystalle nichts zu tun; ich habe später nachgewiesen, daß sie durch Mischung zweier Modifikationen entstehen; die völlige Aufklärung steht aber bis heute noch aus. Daß Reinitzer die Kryställchen für sehr weich hielt, so daß sie schon bei gewaltsamerem Strömen der Flüssigkeit abbröckeln, entspricht ganz der damaligen Auffassung, das Raumgitter eines Krystalls könne nicht zerstört werden, die Plastizität von Krystallen (z. B. Gold, Blei usw.) sei nur eine scheinbare, insofern beim Fließen Trümmer entstehen, die wieder verschweißen, so daß das Ergebnis ein Aggregat von Krystallfragmenten ist, nicht mehr ein Krystall. Niemand wird auf Grund der Tatsache, daß man eine Fliege zerquetschen kann, behaupten wollen, daß Fliegen flüssig sind. Auch Reinitzer konnte unmöglich auf den Gedanken kommen, die Krystalle, die er beobachtet hatte, seien flüssig. Der beste Beweis dafür ist der, daß Reinitzer, trotzdem ihm der Zufall ein Präparat in die Hand gespielt hatte, bei welchem vereinzelt Krystallindividuen in einer Lösung schwebten, in den 16 Monaten bis zum Erscheinen meiner Publikation, ungeachtet seiner intensiven Bemühungen zur Aufklärung der Erscheinungen, die richtige Erklärung nicht gefunden hat. Hätte er meine Arbeit über Jodsilber gelesen, so wäre er vielleicht,

Deutlichkeit erkennen: 1. daß ich eine Erklärung der Erscheinung im Sinne der Annahme von flüssigen Krystallen niemals versucht habe, und 2. daß Sie bei der Untersuchung meiner Präparate in der Erkenntnis der flüssigen Krystalle bereits so weit gekommen waren, daß es eigentlich nur noch nötig war, dieses Wort auszusprechen.«

Meines Erachtens liegt das Hauptverdienst Hrn. Reinitzers darin, daß er auf die trüben Schmelzen aufmerksam gemacht und dadurch andere Chemiker veranlaßt hat, denselben ebenfalls ihre Aufmerksamkeit zu schenken, sowie auch darin, daß er sich nicht mit rein chemischen Arbeiten begnügt, sondern auch physikalische Untersuchung selbst versucht und angeregt hat. Unrichtig ist aber, daß die trüben Schmelzen zur Entstehung des Begriffs der flüssigen Krystalle geführt haben. Ebenso wenig hat hierzu Virchows Entdeckung der Myclinformen (1854) geführt, obschon auch diese Erscheinung an sich sehr interessant ist und schließlich durch die flüssigen Krystalle Aufklärung gefunden hat<sup>1)</sup>. Die merkwürdigste und hervorragendste Eigenschaft flüssiger Krystalle, das Zusammenfließen unter Erhaltung ihrer Struktur (Homöotropie), wurde von mir zuerst bei Ammonium-oleat<sup>2)</sup> aufgefunden und wäre aus den schon angegebenen Gründen hier von mir höchst wahrscheinlich ebenso, wenn auch viel-

---

ebenso wie ich, auf den Gedanken gekommen, auch die schwer sichtbaren Krystalle des Cholesterylbenzoats seien fließende (beim Fließen Individuen bleibende) Krystalle; doch damit wäre für die Erklärung der Farbenercheinungen und vor allem für Erklärung der Natur der scheinbar isotropen Flüssigkeit, in welcher die Krystalle schwimmen, nichts gewonnen gewesen. Ein Brei doppeltbrechender Kryställchen, wie ihn Reinitzer annahm, hätte nach den Untersuchungen von A. Kundt (Pogg. Ann. 123, 410 [1864]) Aggregatpolarisation zeigen müssen. Jene Hypothese für sich allein war unzureichend. Ein ganz klarer Beweis dafür liegt darin, daß ich selbst, obschon ich zu jener Zeit, wie aus dem Datum der Publikationen zu ersehen ist, mit Vollendung meiner Studien über Jodsilber beschäftigt, somit vollkommen mit dem Begriff fließender Krystalle vertraut war, zunächst keine Möglichkeit sah, die Reinitzerschen Beobachtungen aufzuklären. Auf Grund der Berechnungen Mallards, über welche ich in der Ztschr. für Krystallographie referiert hatte, kam ich dann allmählich auf den Gedanken, es möchte zulässig sein, die scheinbar isotrope Flüssigkeit als ein völlig unregelmäßiges Aggregat von Krystallmolekülen zu betrachten. Erst diese zweite Hypothese, deren Unrichtigkeit ich erst nach Entdeckung von Zusammenfließen der Individuen, Homöotropie und Pseudoisotropie bei Ammoniumoleat erkannte, erlaubte eine Deutung der Erscheinungen.

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Die scheinbar lebenden Krystalle, Eßlingen 1907; Biolog. Zentralbl. 28, 481, 513 [1908].

<sup>2)</sup> O. Lehmann, Ztschr. f. phys. Chem. 18, 91 [1895].

leicht später (oder früher), gesehen worden, wenn die trüben Schmelzen und die Myclinformen nicht entdeckt worden wären.

Daß pseudoisotrope, krystallinische Flüssigkeiten als optisch einachsige Krystalle aufzufassen seien, wie Vorländer angibt, kann ich im allgemeinen nicht zugeben. Sie wären es, wenn ihre Moleküle parallel wären, ein Zustand, der nur unter gewissen Umständen hervorgerufen werden kann<sup>1)</sup>. Ein optisch einachsiger Krystall hat, je nachdem er quadratisch oder hexagonal ist, zwei oder drei Symmetrieebenen, welche durch die Achse gehen; eine pseudoisotrope Masse kann dagegen unendlich viele haben, wenn die Moleküle nicht parallel sind. Es kann deshalb sehr wohl auch eine optisch zweiachsige Masse pseudoisotrop werden, d. h. optisch einachsig erscheinen.

### 591. K. A. Hofmann und Günther Bugge: Das Spektrum von Neo-Erbiumoxyd und der Kirchhoffsche Satz.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1908.)

Wie früher<sup>2)</sup> mitgeteilt wurde, konnten wir aus dem Erbiummaterial von Nilson das Neo-Erbiumoxyd in bisher nicht erreichter Reinheit gewinnen. Alle Versuche, diese Erde in dem von Krüss und Nilson angenommenen Sinne weiter zu zerlegen, scheiterten und ließen die einheitliche Natur dieses Oxyds erkennen. Das Atomgewicht ergab sich für R<sup>III</sup> zu 167.43, während Cleve R<sup>III</sup> = 166.25 gefunden hatte.

Das Absorptionsspektrum des Nitrats ist wesentlich einfacher, als man früher angenommen hatte; es fehlen die von Forsling an dem Neo-Erbium von Cleve beobachteten Streifen  $\lambda = 648, 549$ , sowie die von Kayser für Erbium aufgeführten  $\lambda = 474$  und 468.

Weit charakteristischer als die Spektren der gelösten Salze, deren Streifen in 10-prozentiger Lösung meist eine Breite von 0.5—2  $\mu$  besitzen, ist das Reflexionsspektrum des geglühten Oxyds, dessen Linien die Schärfe der Gasspektren erreichen, und die trotz ihrer

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Flüssige Krystalle, Eßlingen 1904, S. 58.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 308 [1908].