



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Konzentrationsbedingte Grandjean-Stufen Cholesterinischer Phasen

H. Kelker^a

^a Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning
Version of record first published: 26 Apr 2007.

To cite this article: H. Kelker (1972): Konzentrationsbedingte Grandjean-Stufen Cholesterinischer Phasen, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 15:4, 347-361

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407208083570>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Konzentrationsbedingte Grandjean-Stufen Cholesterinischer Phasen

H. KELKER

Farbwerke Hoechst AG
 vormals Meister Lucius & Brüning

Received March 1, 1971; in revised form April 24, 1971

Abstract—It has been found, that "Disinclinations" or "Grandjean-planes" can also be formed by maintaining a concentration-gradient in a multi-component system consisting of one cholesteric and one nematic phase being in contact with one another. Up to now, the Grandjean-texture with its characteristic disinclination-lines was produced between surfaces with variable widths using a cholesteric phase of *constant composition*. The concentration-dependent Grandjean-texture is formed between *parallel* slides. Systems being studied are cholesteric substances, such as cholesteryl-oleyl-carbonate or a mixture of cholesteryl-chloride, -benzoate, -decanoate and -oleate, both in contact with "MBBA" (*p*-N-methoxybenzyliden-*p*-*n*-butylaniline). The topology of such a preparation resembles strongly those of a Grandjean-texture with variable distance. The most characteristic difference is the fact, that within each step the interference color remains constant. Rotation-dispersion of such a plane texture correspond well to the Mathieu/de Vries theory. The concentration dependence is discussed and a nearly continuous transition from strongly optically active domains into the Mauguin-texture of the nematic phase can be well observed. In some cases, the whole dispersion behavior with changing sign at λ_0 can be produced in one preparation.

Der im Jahr 1921 von Grandjean⁽¹⁾ zuerst beschriebene "Stufentropfen" nematisch-cholesterinischer Phasen ist durch die Arbeiten von P. Kassubeck und G. Meier,⁽²⁾ von G. Friedel,⁽³⁾ R. Cano,⁽⁴⁾ P. G. de Gennes^(5,6,7) (Groupe d'Orsay) sowie M. Kléman und J. Friedel⁽⁸⁾ befriedigend erklärt worden. Die Topologie des Stufentropfens wird verständlich durch einen Sprung von k , d.h. derjenigen ganzen Zahl, die angibt, wieviel Halbdrehungen (180°) der "cholesterinischen" Schraubenachse zwischen den Begrenzungsflächen liegen. Es gilt für jeweils konstante Temperatur und räumlich gleichbleibende Zusammensetzung:

$$w = k \cdot p/2; \quad k = 1, 2, \dots$$

Hierin ist w der Abstand der Begrenzungsflächen. w wurde bisher stets als variable Größe (Keilspalt) vorausgesetzt (Abb. 1). Auf den

Begrenzungsflächen ist eine Vorzugsrichtung ($\pm \vec{L}$)—mehr oder minder einheitlich—gegeben, die durch mechanische Vorbehandlung (Reibung) vervollkommen werden kann und als Randbedingungen für die Ausrichtung der flüssig-kristallinen Phase wichtig ist. p ist die Identitätsperiode der Helix ($\cong 2\pi$), die aus Symmetriegründen auf $p/2$ reduziert ist ($\cong \pi$).

Aus den Versuchen von Kassubeck und Meier geht hervor, daß die prinzipiell denkbaren Fälle einer Knickung, Biegung bzw. Dehnung der Helix nicht realisiert sind, sondern daß allein Abb. 1 eine widerspruchsfreie Deutung ermöglicht. Längs AB beziehungsweise $A'B'$ erkennt man bei Betrachtung von oben unter gekreuzten Nicols die scharf abgesetzten "Kanten" D, D' . Wichtig für die Deutung des

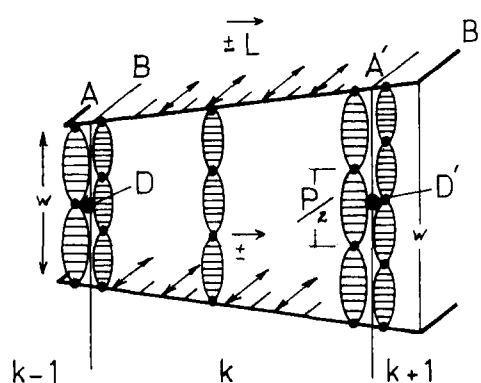


Abbildung 1.

Phänomens ist der Verlauf der Interferenzfarbe innerhalb einer Stufe, wenn man z. B. von $A'B'_{(k+1)}$ in Richtung $AB_{(k)}$ fortschreitet: Die Reflexionsfarbe verändert sich innerhalb einer Stufe beim keilförmigen Präparat konstanter Zusammensetzung nach kürzeren Wellen, was als Beweis für eine gestauchte Helix-Periode gelten kann. Nicht ganz klar ist allerdings, ob alle bisher beschriebenen Stufentropfen sowohl in Reflexion als auch in Transmission beobachtet worden sind.

Da die Identitätsperiode der cholesterinischen Helix nicht nur temperatur- und druckabhängig ist, sondern auch durch Zumischen von anderen, insbesondere auch von nematischen oder nematisch-cholesterinischen Komponenten vergrößert bzw. verkleinert werden kann, war zu erwarten, daß sich auch in einem Konzentrationsgefälle

und bei konstanter Schichttiefe ein Stufentropfen ausbilden würde. Selbstverständlich befindet sich ein solcher Stufentropfen nicht im Gleichgewicht, sondern ändert langsam durch Diffusion seine Zusammensetzung. Der Versuch mit einer bei Zimmertemperatur zähflüssigen cholesterinischen Phase [I], bestehend aus 65 Gew.% Cholesteryl-oleat, 20 Gew.% Cholesteryldecanoat, 8 Gew.% Cholesterylbenzoat und 7 Gew.% Cholesterylchlorid im Kontakt mit *p*-N-Methoxybenzyliden-*p*-*n*-butylanilin "MBBA" [II] bestätigte

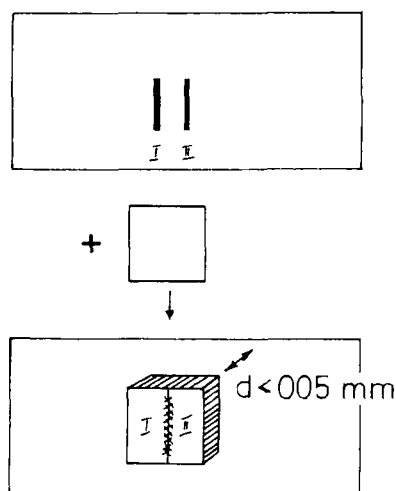


Abbildung 2 Komponente. Herstellung des Kontaktpräparates. I: chol. Komponente, II: nemat. (MBBA). Es werden frische, unbehandelte und nicht geriebene Gläser verwendet.

diese Vermutung. Als Mischungskomponente erwies sich ferner Cholesteryl-oleylcarbonat als sehr gut geeignet [III] und auch mit Sitosterin-oleat [IV] ist der Effekt des konzentrationsbedingten Stufentropfens leicht zu erhalten. In Transmission, bei gekreuzten Nicols betrachtet, lassen derartige Stufentropfen unmittelbar den Charakter der optischen Aktivität erkennen: [I] ergibt z. B. mit [II] rechtsdrehende, [III] mit [II] linksdrehende "Stufen".†

Abb. 2 zeigt die Präparationstechnik zur Herstellung von Kontaktpräparaten, die konzentrationsbedingte Stufentropfen zeigen.

† Wir bezeichnen ein Präparat, wie in der Polarisationsmikroskopie üblich, als rechtsdrehend, wenn Rechtsdrehung des Analysators eine Verschiebung der Interferenzfarbe im kleineren Winkel nach ROT verursacht.

Es empfiehlt sich, möglichst dünne Schichten herzustellen, Schichten von maximal ca. 0,05 mm Dicke. Das Deckglas soll keinesfalls auf der Flüssigkeitsschicht schwimmen. Wir erhielten die schönsten Präparate mit nur fünf bis zehn "Stufen" aus den Komponenten II und III.

Abb. 3 zeigt den Zustand in einem Stufentropfen im Grenzgebiet zur reinen nematischen Komponente (Präparat aus I und II), Abb. 4 einen Ausschnitt aus dem Bereich mittlerer Konzentrationsverhältnisse eines gleich zusammengesetzten Präparates.

Die Ähnlichkeit dieser Präparate, insbesondere der stark mit nematischer Phase verdünnten Zonen (Abb. 3) mit den von Cano, de Gennes, Kleman und Friedel beschriebenen Einkomponenten- und Mehrkomponentenpräparaten konstanter Zusammensetzung und variabler Schichttiefe (Keilspalt) ist verblüffend. Reiben der Glasoberflächen ist zur Erzeugung konzentrationsbedingter Stufentropfen nicht unbedingt erforderlich, trägt aber zur Erzeugung besser definierter Ausrichtung im Gebiet der nematischen Phase bei.

Man erkennt im Präparat Abb. 4 die Interferenzfarben (Durchlichtbeobachtung mit gekreuzten Nicols), ihre Konstanz innerhalb ein und derselben Stufe, sowie die Farbfolge, hier z. B. von Dunkelrot nach Grün, mit zunehmendem Gehalt an MBBA als nematischer Komponente. In den äußersten Stufen, d. h. für sehr niedrige Konzentrationen an cholesterinischer Substanz, nähern sich Interferenzfarbe und Drehung den niedrigen Werten der reinen nematischen Phase. Diese zeigt durchweg Homogenstruktur mit schwacher Drehung, also "Mauguin-Textur". Es ist wohl zu unterscheiden zwischen "Interferenzfarben" im Bereich um λ_0 , dem Schwerpunkt der cholesterinischen Reflexion, wo die unter gekreuzten Nicols erkennbare Farbe, im Durchlicht beobachtet, der in Reflexion, sichtbaren Farbe weitgehend gleicht (siehe hierzu Friedel⁽³⁾), und den reinen Interferenzfarben, die, entfernt von λ_0 , in den Flanken des Gebietes normaler Rotationsdispersion im Durchlicht erscheinen. Hier ist keine Reflexion mehr, sondern nur noch eine relativ hohe optische Aktivität zu beobachten. Im Kontaktpräparat lassen sich auch die Stufen höchster Verdünnung und ihre Begrenzungslinien ausgezeichnet beobachten. Die Phänomene stimmen qualitativ vollkommen mit den von Friedel⁽³⁾ mit Mischungen von *p*-Cyanbenzyliden-*p*-aminozimtsäure-akt. amyloster und Cholesterylbenzoat

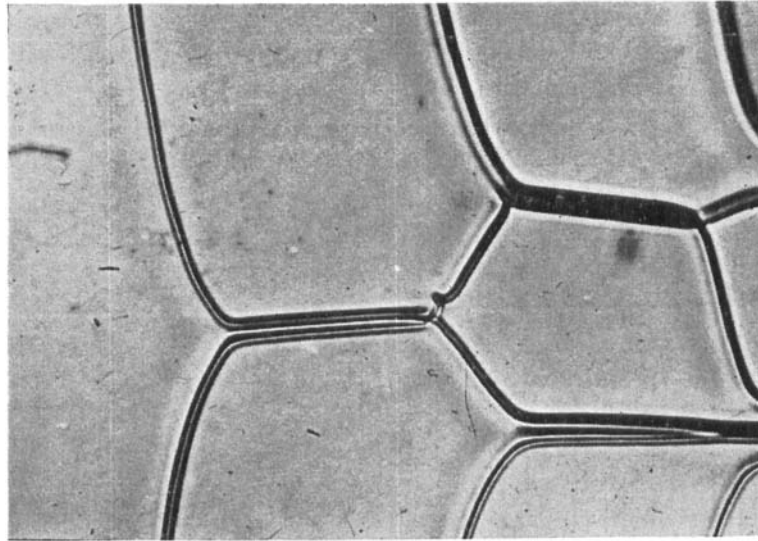


Abbildung 3. Konzentrations-“Stufentropfen” (I + II) im Bereich hoher Konzentration an (II).

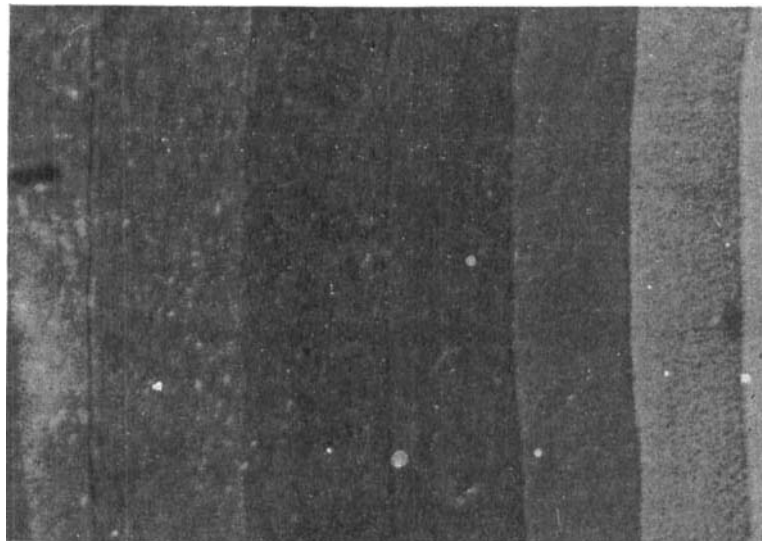


Abbildung 4. Konzentrations-“Stufentropfen” der rechtsdrehenden Mischung (I) + (II) im Bereich hoher Konzentration an I.

konstanter Zusammensetzung in der Nähe des Umkehrpunktes von der Rechts- zur Linksdrehung (Temperatur θ) überein, wo die binäre Mischung nematisch ist.

Es liegt nahe, diese Art des Stufentropfens—entsprechend Abb. 1—wie in Abb. 5 schematisch dargestellt, zu erklären. Die punktiert

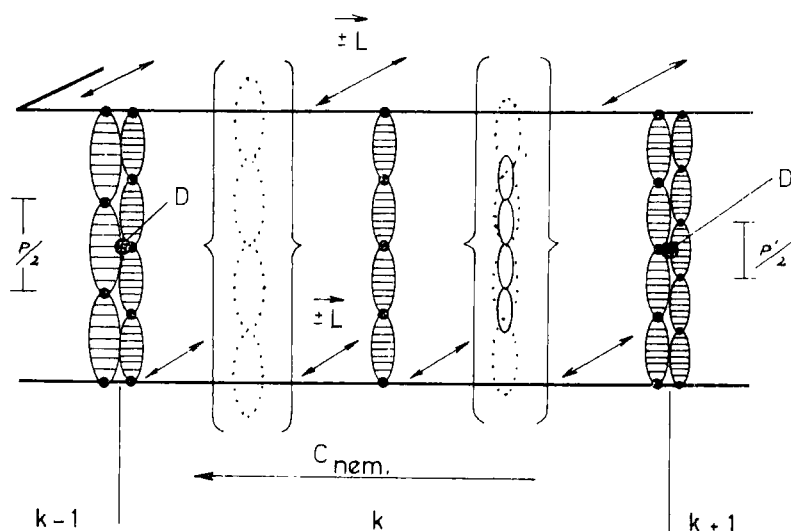


Abbildung 5

eingezeichneten Helices deuten deren Ausdehnung an, wie sie sich ohne den Zwang gleichbleibender Schichtdicke ergeben würde. Die Darstellung in Abb. 5 entspricht dem Fall, daß λ_0 und somit p mit zunehmender Konzentration an nematischer Komponente nach höheren Werten gehen. Dies ist beispielsweise für Mischungen aus II und III der Fall (siehe auch Abb. 11).

Daß es auch binäre Mischungen gibt, bei denen die Drehwerte mit steigender Konzentration an nematischer Komponente ansteigen, und Systeme, für die λ_0 als Funktion der Mischungsverhältnisse sowohl nach höheren als auch nach niedrigeren Werten gehen kann, steht mit dem hier beobachteten und in Abb. 5 skizzierten Verhalten nicht im Widerspruch. Wir kommen weiter unten darauf zurück.

Im Präparat (I + III) und auch in anderen Kontaktpräparaten aus nematischer und cholesterinischer Komponente ist noch ein anderer, vom Keilpräparat konstanter Zusammensetzung her bekannter

Effekt leicht zu realisieren: Diskontinuitätslinien kreuzen sich. Eine der Liniengruppen ist (vergl. Abb. 6a, b) deutlich in der Tiefe des Präparates von einer zweiten abgesetzt. Diese Disinklinationen befinden sich offensichtlich in der Nähe der oberen bzw. unteren Grenzfläche der Schicht. Man kann jeweils nur auf eine der beiden Liniengruppen scharf einstellen. Dieser Texturzustand ist zwanglos im Sinne der in neuerer Zeit eingehend von M. Kléman und J. Friedel beschriebenen Versetzungen zu erklären.⁽⁸⁾ Sie bilden sich am übersichtlichsten im Grenzgebiet aus, dort, wo der Bereich normaler Rotationsdispersion einmündet in den Bereich der Mauguin-Verdrillung der homogenen nematischen Schicht.⁽¹⁰⁾ Man kann im konzentrationsbedingten Stufentropfen auch häufig die sogenannten mehrfachen Disinklinationen beobachten, ihre Topologie und ihre Reaktion auf mechanische Verformung. Die Analogie zu den keilförmigen Präparaten ist offenkundig; der Anschluß an die Arbeiten^(6,7) und⁽¹⁰⁾ ist zwanglos herzustellen (siehe auch Abb. Fab).

Treffen mehrere Disinklinationslinien auf engem Raum zusammen, so entstehen baumartig verzweigte Gebilde (Abb. 8a, b), deren Bildungsgesetz aus dem oben beschriebenen abzuleiten sind und die oft in Bereiche starker Bündelung übergehen, in die "striées huileuses" mit ihrer fokalkonischen Feinstruktur (Abb. 11). Nach längerem Stehen bildet sich auch in den Schollen vom Rand ausgehend die zentrisch-sphäritische Textur ("undisturbed texture")⁽¹¹⁾ aus.

Diskussion der Ergebnisse

Eine Erklärung der optischen Eigenschaften cholesterinischer Phasen mit periodischer Schichtentextur schließt an die Arbeiten von de Vries⁽¹²⁾ und Mathieu⁽¹³⁾ an, durch welche der Zusammenhang zwischen Rotationsdispersion und "cholesterinischer Reflexion" aufgeklärt werden konnte. Die Reflexion tritt nur in einem relativ engen Wellenbereich auf, für dessen Zentrum die bekannte Beziehung

$$\lambda_0 = \bar{n} \cdot p \quad (\bar{n}: \text{mittl. Brechungsindex})$$

gilt. Zwischen diesem Reflexionsgebiet und dem Verlauf der optischen Aktivität vom ultravioletten ins infrarote Spektralgebiet

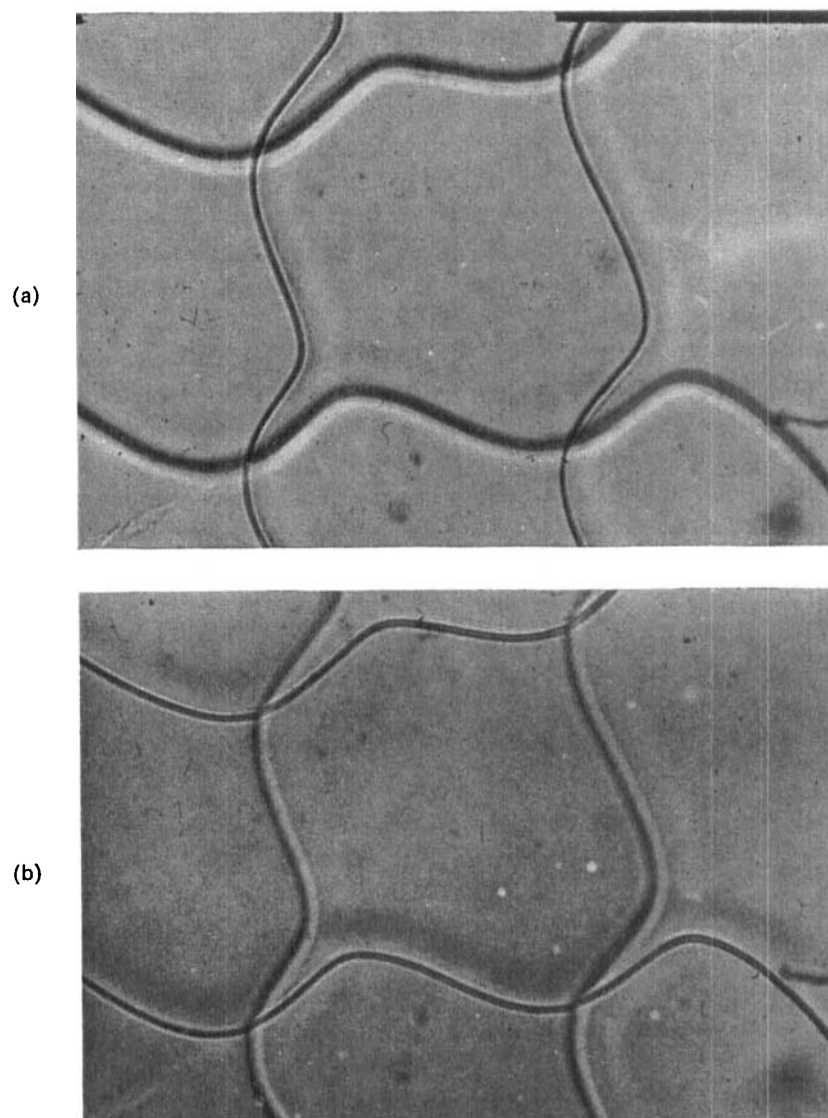
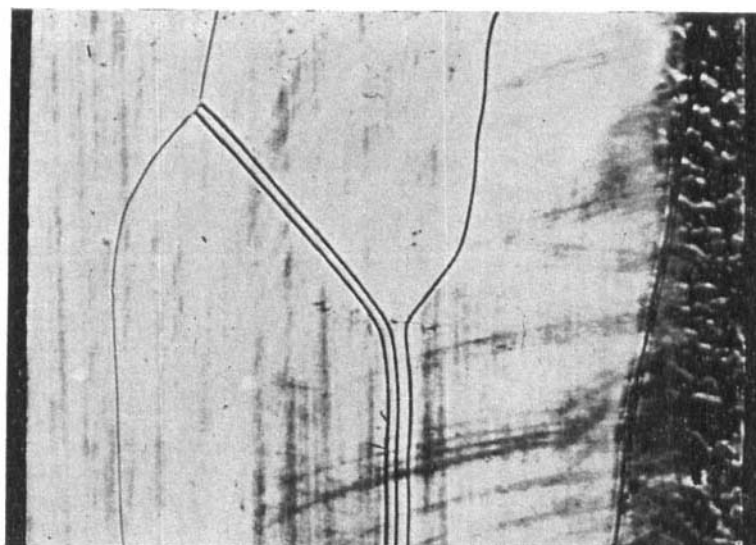
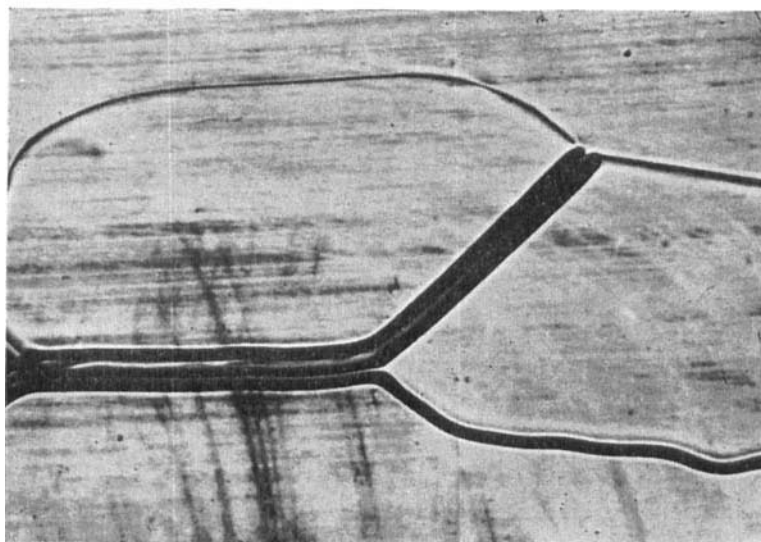


Abbildung 6. Disinklationen in Mischungen aus nematischer und cholesterischer Komponente. Grenzbereich höchster Konzentration an nematischer Substanz ($> 99\%$ MBBA).



(a)



(b)

Abbildung 7. Doppelte Disinklinationskurven im Grenzbereich hoher Konzentrationen an MBBA. (a) gekreuzte Nicols; (b) desgl., jedoch Präparat um 90° gedreht.

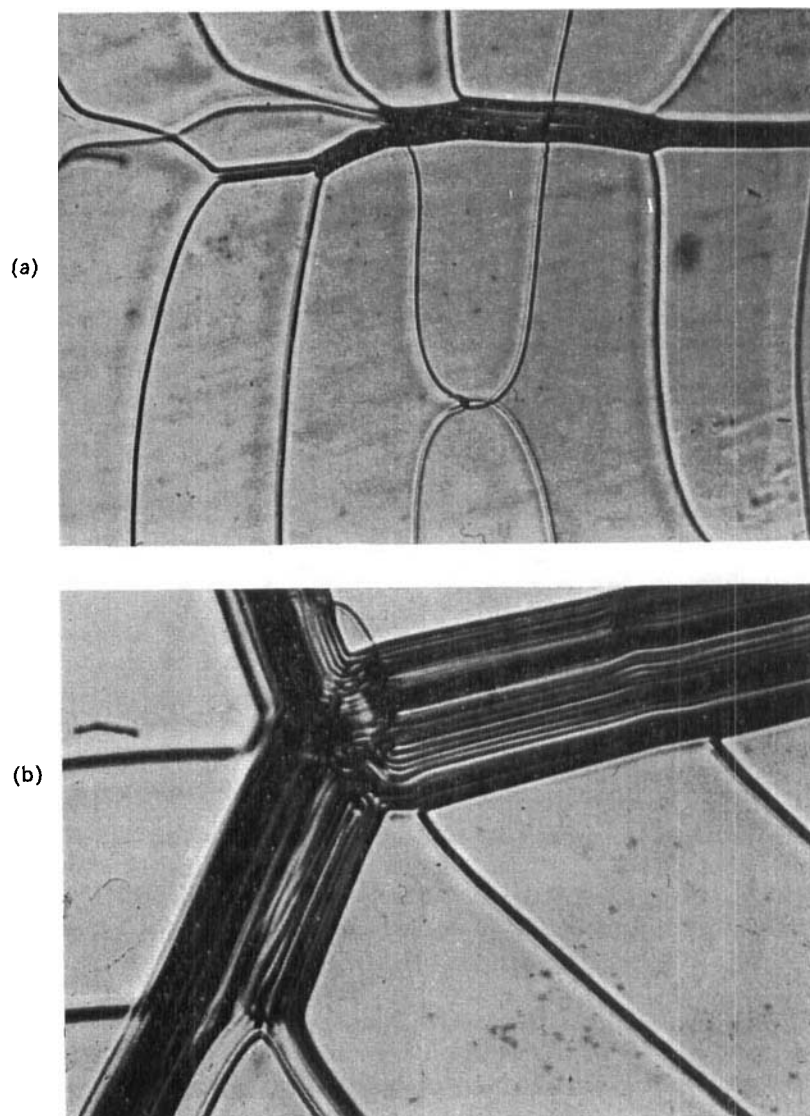


Abbildung 8

besteht ein Zusammenhang, wie er in Abb. 9 für ein Präparat einheitlicher Zusammensetzung allgemein dargestellt wird. Schwieriger zu verstehen ist der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf den Verlauf der Dispersionskurven in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Es ist zum Beispiel bekannt, daß in einem binären Gemisch, etwa in dem von Haas et al.⁽¹⁴⁾ untersuchten System Cholesterylchlorid/Cholesterylpelargonat, λ_0 sich nicht im

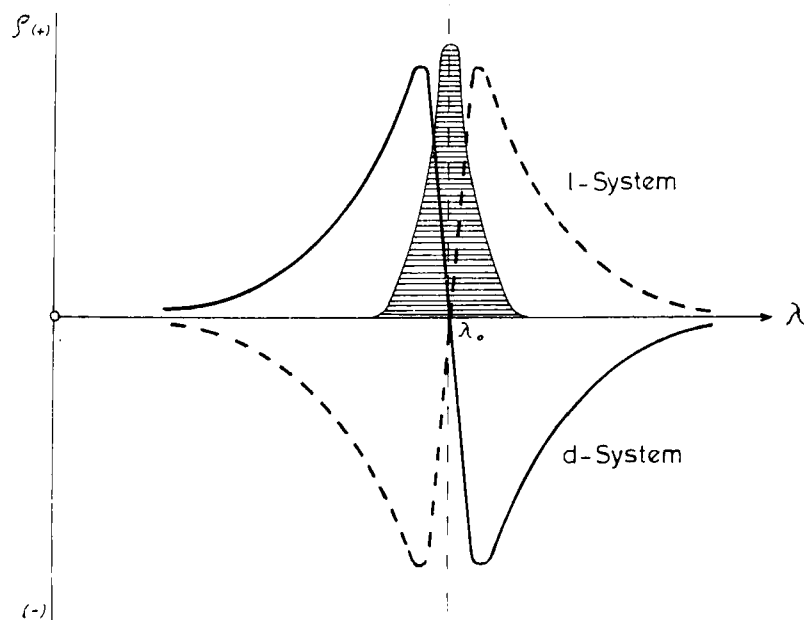


Abbildung 9. Dispersions- und Reflexionsgebiet einer cholesterinischen Phase einheitlicher Zusammensetzung (λ_0 liegt im sichtbaren Bereich); nach Mathieu¹³).

gesamten Konzentrationsbereich monoton mit der Zusammensetzung ändert: Die Funktion $\lambda_0 = f(c_i)$ durchläuft Extremwerte, d. h. λ_0 fällt mit steigender Konzentration c_1 erst ab und kehrt dann um in ein Gebiet mit entgegengesetztem Verlauf. Entsprechend ändert sich auch die Temperaturabhängigkeit von λ_0 . Auf Grund eines einfachen Experimentes mit der Mischung MBBA/Cholesteryl-oleylcarbonat läßt sich nun zeigen, daß sich λ_0 mit zunehmender Konzentration an MBBA bei Zimmertemperatur monoton nach Rot verschiebt und nicht wieder ins sichtbare Gebiet zurückkehrt.

Wie oben schon angedeutet, sind bei Durchlichtbeobachtung unter gekreuzten Nicols grundsätzlich drei verschiedene Anfangsbedingungen für Konzentrationsreihen möglich: (a) Das sichtbare Spektralgebiet enthält die Reflexionsbande bei λ_0 ; (b) λ_0 liegt im Kurzwelligen ($\lambda_0 < 400$ nm; (c) λ_0 liegt im nahen oder fernerem Infrarot ($\lambda_0 > 800$ nm). Dementsprechend ist die bei gekreuzten Nicols beobachtete Interferenzfarbe im Falle (a) für $\lambda \simeq \lambda_0$ weitgehend identisch mit der bei senkrechter Inzidenz mit bloßem Auge wahrnehmbaren Reflexionsfarbe. Liegt λ_0 außerhalb des Sichtbaren, Fall (b) und (c), so erscheint das Präparat als mehr oder weniger stark optisch aktive Kristallplatte, vergleichbar mit senkrecht zur Achse geschnittenen Quarzplatten. Der Drehsinn ist leicht feststellbar, die Betrachtungen gelten aber unabhängig vom Drehsinn.

Im Konzentrationsgradienten treten nun zeitlich nacheinander und räumlich nebeneinander alle für das betrachtete System möglichen Spektrallagen für λ_0 auf. Man erkennt, wie die Reflexionsfarben mit steigender Konzentration an MBBA schließlich im langwelligen Teil des Spektrums verschwinden, während nunmehr die reinen Interferenzfarben im Durchlicht unter gekreuzten Nicols beobachtet werden können. In ganz frischen Präparaten kann man sogar nebeneinander beide Dispersionsgebiete wahrnehmen, aber das auf Seiten des Cholesteryl-oleylcarbonats gelegene verschwindet oft schon nach einigen Minuten. Beim Cholesteryl-oleylcarbonat (Eastman) hat man den für die Beobachtung des Stufenpräparates großen Vorteil, daß sich die reine Substanz bei Versuchstemperatur im isotropen Zustand befindet. Erst der Diffusionsprozeß führt zur Ausbildung der cholesterinischen Phase. In einem Parallelversuch wurden Mischungen konstanter Zusammensetzung in annähernd gleich dicken Präparaten mit den durch Diffusion gebildeten Stufen verglichen. Auf diese Weise wird das Achsenbild erhalten, und es kann nachgewiesen werden, daß durch die Diffusionsströmung keine zusätzlichen Phänomene auftreten. Die Rotverschiebung von λ_0 wird insbesondere bestätigt. Danach ist zu erwarten, daß weiter steigende Konzentration an MBBA zunehmende Rotverschiebung im infraroten Bereich bewirkt. Was man jetzt, nachdem λ_0 nicht mehr im Sichtbaren liegt, im Polarisationsmikroskop beobachtet, sind optisch einachsige negative Schichten mit Drehwerten, die dem

sichtbaren Wellenlängenbereich einer Kurve der Rotationsdispersion zuzuordnen sind, die sich entsprechend Abb. 9 ergibt, wenn man das gesamte Rotations- und Reflexionsgebiet nach längeren Wellen verschoben denkt. Man befindet sich in demjenigen Gebiet der Dispersionskurve, in dem die Drehung mit steigender Wellenlänge kleiner wird. Mit jedem Schritt, den λ_0 nun weiter nach langen Wellen hin vorrückt, erniedrigen sich die dem sichtbaren Bereich zugeordneten Werte der optischen Drehung, wie es in Abb. 10 für

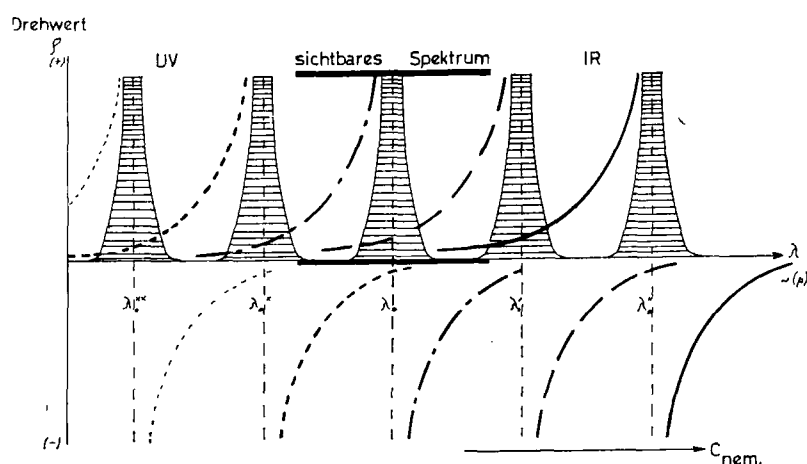


Abbildung 10. Verschiebung des Dispersionsgebietes und der "cholesterischen Reflexion" ins Langwellige infolge steigender Konzentration an nematischer Komponente ($T = \text{Konst.}$); d-system.

λ'_0 und λ''_0 etc. skizziert worden ist. Diese Überlegung gilt auf Grund der Spiegelsymmetrie der Kurven der Rotationsdispersion in gleicher Weise für links- und für rechtsdrehende Systeme. Damit ist aber auch verständlich gemacht, daß sich p asymptotisch dem Plattenabstand nähert und daß die Mauguin-Struktur mit ihrer Identitätsperiode $\leq \pi/2$ sich zwanglos an den Zustand in der letzten noch erkennbaren Stufe anschließt.

Daß sich λ_0 aus dem Ultraviolett mit zunehmender Konzentration an einer nematischen Komponente in das sichtbare Spektralgebiet hinein verschiebt, bedarf eigentlich keiner Erklärung. Solche Systeme zeigen dann den bekannten und gelegentlich als Paradoxon bezeichneten Effekt der Erhöhung der optischen Aktivität der Mischung mit zunehmendem Gehalt an nematischer Komponente.

Ein solcher Effekt ist auch dann zu erwarten, wenn sich λ_0 aus dem Infrarot mit zunehmender Konzentration an einer zweiten Komponente ins sichtbare Gebiet hinein verschiebt. Eines allerdings ist den beiden letztgenannten Fällen gemeinsam, daß nämlich am Ende der Konzentrationsfolge der Übergang ins Reflexionsgebiet erfolgt. Messungen der Drehung, die den Effekt solcher "reziproker Konzentrationsabhängigkeit" klar vor Augen führen, wurden z. B. von G. Friedel⁽¹⁵⁾ und in letzter Zeit von Chistiakov et al.⁽⁹⁾ durchgeführt. Der allgemeinste Fall ist der, daß λ_0 mit zunehmender

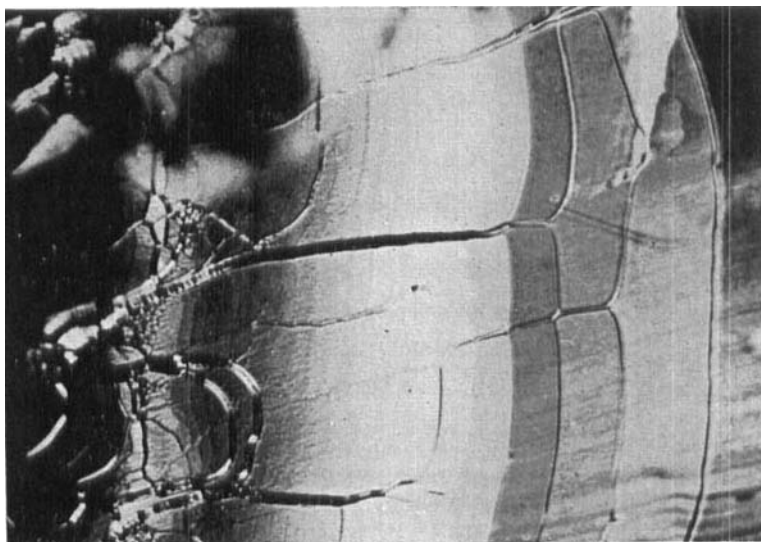


Abbildung 11. Stufentropfen mit Vorzeichenumkehr der optischen Drehung: Zunehmend rechtsdrehend auf der Seite des Cholesteryl-oleyl-carbonats, abnehmend linksdrehend in Richtung auf die nematische Phase (MBBA).

Konzentration an einer zweiten Komponente aus dem *UV* ins *IR* wandert und vice versa.† Es sei schließlich noch erwähnt, daß Achsenbilder aufgerichteter cholesterinischer Schichten nicht immer erhalten werden. Das liegt sicherlich zum Teil an der hohen optischen Aktivität in Verbindung mit einer zu geringen Apertur. Mit einem Kondensor (num. Apertur 1,3) und einem stark vergrößernden Objektiv (40 fach, Trockensystem, num. Apertur 0,85, bzw. mit

† Hierbei erfolgt, wie an Hand von Abb. 10 ersichtlich, Umkehr des Drehsinnes.

Ölimmersion) erhielten wir in der Reihe der konzentrationskonstanten Vergleichspräparate durchweg gute Achsenbilder, die mit dem Gipsblättchen Rot I die für optisch negative Schichten typische Addition in den NW- und SO-Quadranten lieferten. Präparate, die über mehrere Stunden oder gar Tage gestanden hatten, zeigten allerdings dann das Achsenbild nicht mehr, dafür aber meist sehr deutlich die beginnende Umordnung in die fokalkonische Textur, d. h. in diejenige Anordnung der Elementarbereiche, wie sie spontan beim Abkühlen einer isotropen, cholesterinisch "erstarrenden" Flüssigkeit gebildet werden.

Eine Tatsache sei zum Schluß noch vermerkt, die erstaunlich hohe "cholesterinische Aktivität", die cholesterinische Substanzen in der nematischen Phase "MBBA" zur Wirkung bringen. Konzentrationen weit unterhalb 1% Cholesteryl-oleylcarbonat erzeugen noch wohlausgebildete Stufen, und der Zerfall in die Mauguin-Textur entspricht ganz offenkundig einem Zustand "unendlicher Verdünnung", bei dem einzelne Molekelschwärme die Topologie entscheidend beeinflussen, mit der Adsorptionswirkung von Grenzflächen konkurrierend.

Ich danke Herrn Dr. G. Meier (Freiburg, Institut für Elektrowerkstoffe) für nützliche Diskussionen und der Farbwerke Hoechst AG (Forschungsleitung) für die großzügige Förderung der experimentellen Arbeit.

LITERATUR

1. Grandjean, F., *Compt. rend.* **172**, 71 (1921).
2. Kassubeck, P. u. Meier, G., *Mol. Cryst. a. Liq. Cryst.* **8**, 305 (1969).
3. Friedel, G., *Ann. de Phys.* **18**, 273 (1922).
4. Cano, R., *Bull. Soc. Franç. Min. Cryst.* **90**, 333 (1967) und **91**, 20 (1968).
5. de Gennes, P. G., *Compt. rend.* **266**, 571 (1968).
6. Groupe d'Orsay; *Phys. Letters* **28A**, 687 (1969).
7. Groupe d'Orsay; *Coll. C4 J. de Physique* **30**, 38 (1969).
8. Kléman, M. u. Friedel, J., *ibid.* **30**, 43 (1969).
9. Alexandrov, V. N. u. Christiakov, I. G., *Mol. Cryst. a. Liq. Cryst.* **8**, 19 (1969).
10. Mauguin, Ch., *Bull. Franç. Minér. et Cryst.* **34**, 71 (1911).
11. Adams, J., Haas, W. u. Wysocki, J., *Mol. Cryst. a. Liq. Cryst.* **8**, 9 (1969).
12. de Vries, H., *Acta Cryst.* **4**, 219 (1951).
13. Mathieu, J. P., *Bull. Soc. Franç. Min. Cryst.* **61**, 174 (1939).
14. Adams, J., Haas, W. u. Wysocki, J., *Phys. Rev. Letters* **22**, 92 (1969).
15. Friedel, G., *Compt. rend.* **176**, 475 (1923).