

Zur Frage der molekularen Struktur kristalliner Flüssigkeiten:

II. Die dielektrische Anisotropie

geordneter kristalliner Flüssigkeiten vom Typ des *p.p'*-Azoxyanisols¹

Von WILHELM MAIER

Aus dem Institut für experimentelle Physik der Universität Halle

(Z. Naturforschg. **2a**, 458—465 [1947]; eingegangen am 6. Januar 1947)

Magnetisch ausgerichtete nematische Flüssigkeiten zeigen in Richtung des Magnetfeldes eine andere Dielektrizitätskonstante (ϵ_1) als senkrecht dazu (ϵ_2). Die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$ ist das Ergebnis der Überlagerung einer positiv anisotropen Verschiebungspolarisation (langgestreckte Molekülform) mit einer negativ anisotropen Orientierungspolarisation (Anisotropie der Rotationsbehinderung des Querdipolmoments). Entsprechend findet sich bei den 4,4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzolen (Mittelteil trägt Querdipolmoment) negative Anisotropie ($\Delta\epsilon < 0$) und bei den 4,4'-Di-*n*-alkoxy-azobenzolen (Mittelteil trägt kein Moment) positive Anisotropie ($\Delta\epsilon > 0$). Im kristallisierten Zustand ist auch bei den Substanzen der ersten Gruppe $\Delta\epsilon > 0$, weil die Orientierungspolarisation dann wegfällt. In der homologen Reihe der 4,4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole oszilliert $\Delta\epsilon$, als Funktion der C-Zahl aufgetragen, im selben Sinne wie die Klärpunkttemperaturen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der dielektrischen Anisotropie homogen geordneter kristalliner Flüssigkeiten vom Typ der trüben Schmelze des *p.p'*-Azoxyanisols (*pl*-Phasen oder nematische Flüssigkeiten). „Homogen“ nennen wir eine Ordnung, bei welcher die für diese Flüssigkeiten charakteristischen stäbchenförmigen Moleküle mit ihren Längsachsen alle nach einer Richtung ausgerichtet, dabei in der Längsrichtung aber beliebig gegeneinander verschoben sind (vergl. Abb. 1). Die Molekülschwerpunkte weisen also keine über größere Bereiche sich erstreckende periodische Anordnung auf. Man erhält eine derartige Ordnung am einfachsten dadurch, daß man die kristalline Flüssigkeit in ein homogenes Magnetfeld von mindestens 2000 Gauß bringt. Die Moleküle stellen sich mit ihren Längsachsen parallel zu den magnetischen Feldlinien, vorausgesetzt, daß Strömungen, wie sie z. B. durch Temperaturunterschiede und elektrische Felder entstehen können, vermieden sind².

Die Anisotropie einer solchen geordneten Flüssigkeit ist rotationssymmetrisch zur Richtung der Molekül-Längsachsen, also von derselben Art wie die eines einachsigen Kristalls. Um sie zu messen, wird man im Prinzip folgendermaßen verfahren: Man bringt die kristalline Flüssigkeit zur Bestimmung ihrer Dielektrizitätskonstante (*DK*) in einen ebenen Plattenkondensator und setzt diesen in ein

homogenes Magnetfeld von einigen tausend Gauß, dessen Feldlinien nach Wahl parallel (longitudinales Magnetfeld, $DK = \epsilon_1$) oder senkrecht (transversales Magnetfeld, $DK = \epsilon_2$) zum Verlauf der elektrischen Feldlinien gestellt werden können. Die Differenz $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$ bezeichnen wir als die *DK*-Anisotropie der geordneten kristallinen Flüssigkeit.

In der experimentellen Praxis führt man die Bestimmung von $\Delta\epsilon$ etwas anders aus: Man geht von der ungeordneten nematischen Flüssigkeit mit der *DK* ϵ_0 aus und mißt die beim Einschalten des longitudinalen bzw. transversalen Magnetfelds entstehende *DK*-Änderung $\Delta\epsilon_l = \epsilon_1 - \epsilon_0$ bzw. $\Delta\epsilon_t = \epsilon_2 - \epsilon_0$. Die Anisotropie erhält man daraus als $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_l - \Delta\epsilon_t$.

Die bisher vorliegenden Daten über die dielektrische Anisotropie von *pl*-Phasen sind recht spärlich. Genaue Zahlenwerte von $\Delta\epsilon$ kennt man nur vom Azoxyanisol und Azoxyphenetol. Die Zusammenarbeit mit C. Weygand in Leipzig, dessen präparativen Arbeiten man ja die Kenntnis einer großen Zahl neuer kristallin-flüssiger Verbindungen verdankt, gab uns die Möglichkeit, systematisches Material über den Zusammenhang zwischen dielektrischer Anisotropie und chemischer Konstitution zu sammeln. Es hat sich dabei gezeigt, daß sich die gesamten nun vorliegenden Ergebnisse zwanglos in einheitlicher Weise deu-

¹ Habilitationsschrift II. Teil, Halle [1944].

² W. Maier, Ann. Physik (5) **33**, 210 [1938].



ten lassen, wenn man eine Vorstellung zugrunde legt, die schon in einer früheren Arbeit² speziell für das Azoxyanisol vorgeschlagen wurde und nun im folgenden in einer für alle nematischen Flüssigkeiten gültigen Form dargestellt werden soll.

I. Die Ursachen der dielektrischen Anisotropie der nematischen Flüssigkeiten

Wir gehen von der bekannten Vorstellung aus, daß die besonderen Eigenschaften der *pl*-Phasen daher rühren, daß die in Abb. 1 gezeigte Orientierung der Moleküle auch bei Abwesenheit äußerer Kräfte vorhanden ist, sich dann aber nur auf kleine Bereiche von einigen Millionen Molekülen erstreckt. (Die ordnende Wirkung des Magnetfelds besteht nur darin, daß es diese geordneten Bereiche nach *einer* Richtung ausrichtet.) Die Existenz derartiger Komplexe einander parallel liegender Moleküle muß das Werk zwischenmolekularer Kräfte sein, die jeder die Parallellagerung störenden Bewegung kräftig entgegenwirken, während sie — wie die Viskositätseigenschaften der nematischen Flüssigkeiten zeigen — einer Verschiebung der Moleküle in deren Längsrichtung keinen wesentlichen Widerstand entgegensetzen. Es ist daher auch anzunehmen, daß Rotationen der Moleküle um ihre Längsachsen nur wenig behindert sein werden. Wenn diese Moleküle nun ein elektrisches Dipolmoment besitzen, das eine merkliche senkrecht zur Molekül-Längsachse stehende Komponente aufweist, so muß die eben geschilderte besondere Struktur der zwischenmolekularen Kräfte eine Verschiedenheit der Rotationsbehinderungen der molekularen Dipole zur Folge haben. Wir wollen dies an Hand der Abb. 1 erläutern.

Als Dipole sind in der stark schematisierten Darstellung nur die hier allein interessierenden Querkomponenten eingezeichnet. Bei der Messung der *DK* ϵ_1 müssen die Moleküle, um ihre Dipole nach E_1 auszurichten, die durch die zwischenmolekularen Kräfte stark gehemmte Drehung um eine Querachse ausführen. Mißt man dagegen ϵ_2 , dann können sie ungestört in ihrer Parallellagerung bleiben und müssen sich nur um ihre Längsachsen drehen. Die Einstellung der Dipole ins elektrische Meßfeld wird also im longitudinalen Magnetfeld (ϵ_1 -Messung) merklich unvollkommener sein als im transversalen (ϵ_2 -Messung); die

homogen geordnete Schicht wird bezüglich ihrer Orientierungspolarisation negativ anisotrop sein. Bei der Verschiebungspolarisation liegt dagegen gerade der entgegengesetzte Fall vor; denn alle Moleküle von gestreckter Form sind bekanntlich in ihrer Längsrichtung stärker polarisierbar als senkrecht dazu. Schon bei einer Substanz wie Xylol, deren Moleküle die gestreckte Form doch nur schwach ausgeprägt zeigen, macht der Mittelwert der Querpolarisierbarkeiten nur 67 % der Längspolarisierbarkeit aus³. Bei den ausgesprochen langgestreckten Molekülen der nematischen Flüssigkeiten muß dieser Unterschied noch wesent-

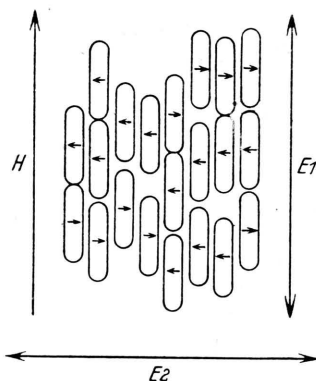


Abb. 1. Schema der Molekülanordnung in einer homogen geordneten Schicht. H = Richtung des Magnetfelds, E_1 und E_2 = Richtungen des elektrischen Meßfelds bei der Messung der *DK* ϵ_1 und ϵ_2 .

lich größer sein. Die Verschiebungspolarisation wird daher immer positiv anisotrop sein. Ob die *DK*-Anisotropie positiv ($\epsilon_1 > \epsilon_2$) oder negativ ($\epsilon_1 < \epsilon_2$) ist, hängt also davon ab, ob die positive Anisotropie der Verschiebungspolarisation oder die negative der Orientierungspolarisation überwiegt.

II. Die dielektrische Anisotropie der *pl*-Phase des *p.p'*-Azoxyanisols

Tab. 1 enthält die von Jezewski⁴ am Azoxyanisol in einem Magnetfeld von 5000 Gauß gemessenen ϵ_2 - und $\Delta\epsilon$ -Werte⁵. Die ϵ_1 -Werte der Spalte 2 sind als $\epsilon_1 = \epsilon_2 + \Delta\epsilon$ berechnet.

³ H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934.

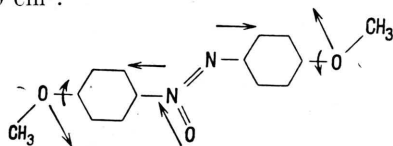
⁴ M. Jezewski, Z. Physik **40**, 153 [1927].

⁵ Die von Jezewski angegebenen ϵ -Werte sind, wie im I. Teil dieser Arbeit¹⁵ ausgeführt wurde, die ϵ_2 -Werte, da die Substanz in den zur Messung benutzten Kondensatoren von vornherein transversal orientiert war.

| Temperatur °C | ϵ_1 | ϵ_2 | $\Delta\epsilon$ |
|------------------|--------------|--------------|------------------|
| 120,6 | 5,15 | 5,31 | — 0,16 |
| 124,4 | 5,14 | 5,29 | — 0,15 |
| 128,8 | 5,14 | 5,25 | — 0,11 |
| 131,4 | 5,14 | 5,24 | — 0,10 |
| 134,3 | 5,23 | 5,25 | — 0,02 |

Tab. 1. *p.p'*-Azoxyanisol. *DK*-Anisotropie.

Die mittlere Molekularpolarisation läßt sich mit den J e z e w s k i s c h e n *DK*-Werten und den E i c h w a l d s c h e n Dichtewerten⁶ zu rund 130 cm³ abschätzen. Die Elektronen-Verschiebungspolarisation ist von E b e r t und v. H a r t e l⁷ zu 72 cm³ bestimmt worden. Rechnen wir dazu noch 12 % für das Ultrarotglied, so erhalten wir für die gesamte Verschiebungspolarisation etwa 81 cm³; für die Orientierungspolarisation bleiben also rund 50 cm³.

Abb. 2. *p.p'*-Azoxyanisol-Molekül. Dipolmoment.

Das Dipolmoment des freien Azoxyanisol-Moleküls hat eine Größe von $\mu = 2,3$ Debye-Einheiten⁸. Es setzt sich, wie Abb. 2 zeigt, aus zwei Anteilen zusammen, dem Dipol des Mittelteils ($-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{N}_2\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-$) und dem Beitrag der frei drehbaren Enden ($-\text{OCH}_3$). Das Teilmoment zwischen dem dreiwertigen und dem fünfwertigen Stickstoff ist nicht eingezeichnet, da seine Richtung nicht bekannt ist. Seiner Kleinheit wegen spielt es auch keine wesentliche Rolle. Nach Messungen am Azoxybenzol und Azoxytoluol⁹ hat das Dipolmoment der Mittelgruppe den Wert $\mu = 1,7$ D.

Den Beitrag der Methoxy-Gruppen entnehmen wir aus Dipolmessungen am Hydrochinon-dimethyläther $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ zu $\mu = 1,73$ D¹⁰. Das Gesamtmoment des Azoxyanisols errechnet sich damit (s.¹⁰) unter der Voraussetzung freier Drehbarkeit zu $\mu = 2,4$ D, also innerhalb der Genauigkeit derartiger Messungen in Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert.

⁶ E i c h w a l d, Diss. Marburg 1904.⁷ L. E b e r t u. H. v. H a r t e l, Physik. Z. 28, 786 [1927].⁸ J. E r r e r a, Physik. Z. 29, 426 [1928].

Diese Betrachtungen gelten aber nur für das freie Molekül. Im Molekülverband der *pl*-Phase liegen andere Verhältnisse vor. Die von K r e u t z e r¹¹ gemessenen Werte der zum Übergang von der nematischen in die normal-flüssige Phase benötigten Umwandlungswärme und der dabei auftretenden sprunghaften Zunahme der spezifischen Wärme machen es wahrscheinlich, daß die erwähnte Rotation der OCH_3 -Gruppen erst bei der Umwandlung der *pl*-Phase in die normal-flüssige Phase in Gang kommt, in der *pl*-Phase also noch gar nicht vorhanden ist. In dieser werden die Moleküle vermutlich in der in Abb. 2 gezeichneten Transstellung der Endgruppen vorliegen, wobei letztere noch Drehschwingungen um die $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ -Achsen ausführen werden.

Unabhängig von derartigen Besonderheiten der *pl*-Phase zeigt uns die Analyse des Dipolmoments, daß das Azoxyanisol-Molekül ein im wesentlichen quer zur Längsachse stehendes Dipolmoment trägt, das nach den Ausführungen in Abschnitt I als die Ursache des negativen Vorzeichens der dielektrischen Anisotropie dieser *pl*-Phase anzusehen ist.

III. Die dielektrische Anisotropie des *p.p'*-Azoxyanisol-Kristalls

Die *DK*-Messungen E r r e r a s⁸ an einem polykristallinen Präparat zeigen, daß die zum Kristallverband zusammengefügt Dipolmoleküle des Azoxyanisols einem hochfrequenten elektrischen Meßfeld nicht mehr zu folgen vermögen. Die bei Zimmertemperatur gemessene Molekularpolarisation ist also eine reine Verschiebungspolarisation. Tatsächlich stimmt auch der von E r r e r a bei 20° C zu $P = 82$ cm³ gefundene Wert mit der in Abschnitt II zu $P_v = 81$ cm³ berechneten Verschiebungspolarisation der freien Moleküle gut überein.

Nun wissen wir aus Röntgenstrukturuntersuchungen¹², daß die Azoxyanisol-Moleküle im Kristall mit den Längsachsen einander parallel liegen. Infolge ihrer Polarisierbarkeits-Anisotropie muß ein Azoxyanisol-Kristall also in Richtung der Molekül-Längsachsen eine größere *DK*

⁹ K. A. G e h r k e n s u. E. M ü l l e r, Liebigs Ann. Chem. 500, 296 [1933].¹⁰ O. F u c h s u. K. L. W o l f, Dielektrische Polarisation, Leipzig 1935.¹¹ C. K r e u t z e r, Ann. Physik (5) 33, 192 [1938].¹² F. W ü r s t l i n, Z. Kristallogr. (A) 88, 185 [1934].

besitzen als senkrecht dazu. Man kann an ihm also die Anisotropie der Verschiebungspolarisation unmittelbar messen und hat damit auch die Anisotropie der Verschiebungspolarisation der geordneten *pl*-Phase bestimmt, da in beiden Fällen praktisch dasselbe innere Feld vorliegt.

Derartige Messungen haben wir an einem magnetisch geordneten polykristallinen Präparat¹³ ausgeführt, das durch Auskristallisieren in einem Magnetfeld von 3300 Gauß gewonnen worden war. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen streuen ziemlich stark, da beim Auskristallisieren die Bildung kleiner Luftzwischenräume nicht ganz zu vermeiden war. In allen Fällen aber war die parallel zur Richtung der Molekül-Längsachsen gemessene $DK \epsilon_1$ größer als der senkrecht dazu beobachtete Mittelwert $(\epsilon_2 + \epsilon_3)/2$. Als Mittel von 5 Einzelmessungen ergab sich $\Delta\epsilon = 0,12$. Die Einzelwerte liegen innerhalb eines Streubereichs von $\pm 50\%$. Der Azoxyanisol-Kristall besitzt also tatsächlich die vermutete positive dielektrische Anisotropie. Damit ist auch die positive Anisotropie der Verschiebungspolarisation der geordneten nematischen Phase nachgewiesen.

IV. Die dielektrische Anisotropie des 4.4'-Dihexyloxy-azobenzols

Weygand und Gabler¹⁴ haben gefunden, daß nicht nur die 4.4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole (Azoxy-phenol-di-*p-n*-alkyläther), $C_nH_{2n+1}O \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot OC_nH_{2n+1}$, deren erstes Glied, der Methyläther, das bekannte Azoxyanisol ist, kristallin-flüssige Phase besitzen, sondern auch die 4.4'-Di-*n*-alkoxy-azobenzole (Azophenol-di-*p-n*-alkyläther), $C_nH_{2n+1}O \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_nH_{2n+1}$, die sich von den entsprechenden Azoxy-Verbindungen nur durch das Fehlen des mittleren Sauerstoffatoms (vergl. Abb. 2) unterscheiden. Mit dieser Entdeckung ist nun eine besonders schöne Möglichkeit gegeben, unsere Deutung der dielektrischen Anisotropie der *pl*-Phasen nachzuprüfen. Die N_2O -Gruppe ist ja die Hauptursache für die senkrecht zur Molekül-Längsachse stehende Dipolkomponente. Fehlt das mittlere O-Atom, dann muß die Anisotropie der Orientierungspolarisation sehr viel schwächer sein. Die Anisotropie der Verschiebungspolarisation dagegen bleibt dieselbe, da die

Polarisierbarkeit der einzelnen Moleküle durch das Fehlen des Sauerstoffs nicht wesentlich verändert wird. Es ist also zu erwarten, daß in der geordneten *pl*-Phase eines Azophenoläthers die positive Anisotropie der Verschiebungspolarisation die negative der Orientierungspolarisation überwiegen wird.

Die kristallin-flüssigen Phasen der ersten fünf Glieder der Azophenoläther liegen unterhalb des Schmelzpunkts, sind also nur im unterkühlten Zustand zu erreichen. Wir haben daher für unsere Untersuchungen das 4.4'-Dihexyloxy-azobenzol benutzt. Sein Schmelzpunkt liegt bei $102^\circ C$, die nematische Phase erstreckt sich von 102° bis $115,3^\circ C$.

Da diese Substanz der erste Azophenoläther ist, der eingehenderen physikalischen Untersuchungen unterworfen wurde, haben wir uns zunächst durch eine Röntgenaufnahme vergewissert, daß bei ihr genau dieselbe magnetische Orientierung auftritt wie beim Azoxyanisol, was das angesichts des weitgehend gleichen Molekülbaus zu erwarten ist. Mit monochromatischer Röntgenstrahlung ($Cu-K_\alpha$) wurde eine Debye-Scherrer-Aufnahme der *pl*-Phase bei $105^\circ C$ gemacht. Die Substanz befand sich dabei in einem feinen Glasröhrchen zwischen den Polen eines kleinen Permanentmagneten in einem Magnetfeld von 800 Gauß. Die Aufnahme zeigt deutlich eine Aufspaltung des verwaschenen Flüssigkeitsrings in dem Sinne, daß die streuenden Moleküle mit ihren langen Achsen parallel zur Magnetfeldrichtung standen, wie man dies schon vom Azoxyanisol her kennt¹⁵.

Die Tabellen 2 bis 5 bringen die Ergebnisse der dielektrischen Messungen. $\epsilon_i - \epsilon_0$ bzw. $\epsilon_i - \epsilon_0$ sind die DK -Änderungen in transversalen bzw. longitudinalen Magnetfeldern. Ihre Sättigungswerte $\Delta\epsilon_i$ bzw. $\Delta\epsilon_i$ liefern die Anisotropie $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_l - \Delta\epsilon_t$. Die Messungen wurden mit der in Teil I dieser Arbeit¹⁵ beschriebenen Apparatur durchgeführt. Mit Hilfe eines zweiten, mit Flüssigkeiten bekannter DK geeichten Kondensators wurde ϵ_2 bestimmt. Da es wünschenswert ist, die Eigenschaften des Azophenol-hexyläthers mit denen des ihm entsprechenden Azoxyäthers zu vergleichen, haben wir auch den ersteren untersucht.

Wie man sieht, entsprechen die gefundenen Ergebnisse in jeder Beziehung unseren Erwartungen: Während der Azoxyäther die vom Azoxyanisol her vertraute negative Anisotropie zeigt,

¹³ W. Kast, Ann. Physik (4) 83, 391 [1927].

¹⁴ C. Weygand u. R. Gabler, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2399 [1938].

¹⁵ W. Maier, Physik. Z. 45, 285 [1944].

| Magnetfeld in Gauß | $\varepsilon_t - \varepsilon_0$ | $\varepsilon_l - \varepsilon_0$ |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 175 | -0,0017 | +0,0033 |
| 420 | -0,0056 | +0,0230 |
| 690 | -0,0074 | +0,0350 |
| 1360 | -0,0082 | +0,0380 |
| 2700 | -0,0089 | +0,0420 |
| 3300 | -0,0085 | +0,0425 |
| | $\pm 0,0005$ | $\pm 0,0005$ |

Tab. 2. 4,4'-Dihexyloxy-azobenzol. *DK*-Änderungen durch Magnetfelder bei 110° C.

| Temperatur in ° C | ε_2 | $\Delta \varepsilon$ |
|----------------------|-----------------|----------------------|
| 103,0 | 3,2 | +0,051 |
| 107,5 | 3,2 | +0,050 |
| 112,0 | 3,2 | +0,051 |
| | $\pm 0,05$ | $\pm 0,001$ |

Tab. 3. 4,4'-Dihexyloxy-azobenzol. *DK*-Anisotropie.

| Magnetfeld in Gauß | $\varepsilon_t - \varepsilon_0$ | $\varepsilon_l - \varepsilon_0$ |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 175 | +0,018 | -0,039 \pm 0,001 |
| 360 | | -0,205 \pm 0,002 |
| 520 | | -0,46 \pm 0,01 |
| 690 | +0,053 | -0,55 \pm 0,01 |
| 1020 | | -0,57 \pm 0,01 |
| 1670 | | -0,57 \pm 0,01 |
| 2480 | +0,056 | -0,58 \pm 0,01 |
| 3930 | +0,059 | -0,58 \pm 0,01 |
| | $\pm 0,001$ | |

Tab. 4. 4,4'-Dihexyloxy-azoxybenzol. *DK*-Änderungen durch Magnetfelder bei 99,5° C.

| Temperatur in ° C | ε_2 | $\Delta \varepsilon$ |
|----------------------|-----------------|----------------------|
| 98,5 | 4,4 \pm 0,1 | -0,65 \pm 0,02 |
| 99,5 | | -0,64 \pm 0,02 |
| 105,3 | | -0,50 \pm 0,01 |
| 118,5 | | -0,30 \pm 0,005 |
| 125,0 | 4,2 \pm 0,1 | -0,21 \pm 0,002 |

Tab. 5. 4,4'-Dihexyloxy-azoxybenzol. *DK*-Anisotropie.

ist der Azoäther positiv anisotrop, seine *DK* wird durch ein longitudinales Magnetfeld *vergrößert*. Von diesem Unterschied abgesehen, zeigt der Azoäther aber im übrigen ganz das beim Azoxyanisol beobachtete Verhalten: Die *DK*-Änderungen durchlaufen als Funktion der Magnetfeldstärke ganz ähnliche Sättigungskurven und erreichen ihre Maximalwerte bei etwa denselben

Feldintensitäten. Außerdem sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß auch in der nematischen Phase des Azoäthers die in Teil I dieser Arbeit¹⁵ am Azoxyanisol eingehend untersuchte Erscheinung auftritt, daß das Verhältnis des magnetischen Transversaleffekts zum Longitudinaleffekt nicht den zunächst zu erwartenden Wert $\Delta\varepsilon_t/\Delta\varepsilon_l = -1/2$ zeigt, sondern Werte, die bei etwa $-1/5$ liegen. Zweifellos ist diese Anomalie auf dieselbe Ursache wie beim Azoxyanisol zurückzuführen, nämlich auf eine durch Konvektionsströmungen hervorgerufene transversale Vororientierung der Moleküle.

Die Molekularpolarisation des Azophenoläthers errechnet sich bei 107,5° mit einer Dichte von $\rho = 0,9620$ ¹⁶ zu etwa 168 cm³. Die Verschiebungspolarisation kann man aus dem am Azoxybenzol gemessenen Wert¹⁷ von 66 cm³ und der Summe der Atomrefraktionen der beiden Hexyloxygruppen recht genau zu 133 cm³ bestimmen. Die Molekularpolarisation unserer *pl*-Phase enthält also noch einen Anteil von etwa 35 cm³ Orientierungspolarisation. Das Dipolmoment, das diese Orientierungspolarisation verursacht, kann nur von den O—C₆H₁₃-Gruppen herrühren. Vermutlich werden diese wie beim Azoxyanisol im wesentlichen in Transstellung stehen und dabei Dreh-schwingungen ausführen, so daß im zeitlichen Mittel ein kleines, senkrecht zur Längsachse stehendes Dipolmoment resultiert.

V. Die dielektrische Anisotropie in der homologen Reihe der 4,4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole

Nachdem im vorigen Abschnitt zwei nematische Flüssigkeiten aus verschiedenen homologen Reihen miteinander verglichen worden sind, soll nun untersucht werden, wie sich die dielektrischen Anisotropien der einzelnen Glieder innerhalb einer homologen Reihe zueinander verhalten. Die am 4,4'-Dihexyloxy-azoxybenzol beobachtete ungewöhnlich große *DK*-Anisotropie — sie beträgt bei 100° C z. B. etwa 15% der *DK* — läßt diese Frage ja besonders interessant erscheinen.

Wir haben daher zwei weitere neue Glieder aus der Reihe der Azoxyphenoläther, das 4,4'-Dipropyloxy-azoxybenzol und das 4,4'-Dibutyloxy-azoxybenzol untersucht und außerdem das Azoxy-

¹⁶ F. Linsert, Diplomarbeit Halle 1945.

¹⁷ G. S. Hartley u. R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. [London], 531 [1939].

| Substanz | Temperatur in °C | ϵ_2 | $\Delta\epsilon$ |
|---|---------------------|--------------|--------------------|
| 4,4'-Dimethoxy- azoxybenzol (= Azoxyanisol) | 118,5 | 5,4 | $-0,181 \pm 0,001$ |
| | 120,0 | | $-0,173$ |
| | 125,5 | | $-0,138$ |
| | 128,5 | 5,3 | $-0,111$ |
| | 130,0 | | $-0,107$ |
| | 132,0 | | $-0,079$ |
| | 133,0 | | $-0,082$ |
| 4,4'-Diäthoxy- azoxybenzol (= Azoxyphenetol) nach *) | 138,7 | 5,0 | $-0,28 \pm 0,01$ |
| | 139,7 | | $-0,27$ |
| | 142,4 | | $-0,27$ |
| | 150,5 | 5,0 | $-0,24$ |
| | 160,0 | | $-0,20$ |
| | 165,8 | | $-0,16$ |
| | 167,1 | 5,0 | $-0,11$ |
| 4,4'-Dipropoxy- azoxybenzol | 116,2 | 4,6 | $-0,240 \pm 0,001$ |
| | 117,6 | | $-0,217$ |
| | 118,4 | | $-0,216$ |
| | 121,4 | 4,3 | $-0,171$ |
| | | | |
| 4,4'-Dibutoxy- azoxybenzol | 109,8 | 4,4 | $-0,383 \pm 0,002$ |
| | 121,7 | 4,3 | $-0,285$ |
| | 131,8 | | $-0,198$ |
| | 133,5 | | $-0,165$ |
| | 133,7 | | $-0,152$ |

Tab. 6. DK-Anisotropie verschiedener 4,4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole.

anisol (= 4,4'-Dimethoxy-azoxybenzol) noch einmal durchgemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 wiedergegeben. Zur Vervollständigung unserer Daten sind noch die von Jezewski⁴ am 4,4'-Diäthoxy-azoxybenzol (= Azoxyphenetol) beobachteten ϵ_2 - und $\Delta\epsilon$ -Werte⁵ aufgeführt.

Um aus diesen Daten Schlüsse ziehen zu können, muß man aus den DK-Anisotropien die Anisotropien der Molekularpolarisation berechnen. Ihre exakte Bestimmung ist allerdings nicht möglich, weil die Konstanten des Inneren Feldes nicht bekannt sind. Für Vergleiche innerhalb einer homologen Reihe genügt es aber, die Molekularpolarisation nach $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$ zu berechnen. Die dazu benötigten Dichtewerte sind den Messungen Schencks¹⁸ und Linserts¹⁶ entnommen. Abb. 3 zeigt die Anisotropien der Molekularpolarisation als Funktion der Temperatur. Das bekannte plötzliche Verschwinden der Anisotropie bei Annäherung an den Klärpunkt ist durch eine willkürliche Fortsetzung der Kurve (gestrichelt) angedeutet. Außerdem sind die durch die Meßpunkte des Methyl- und des Äthyläthers geleg-

ten Geraden nach links verlängert. Damit hat es folgende Bewandnis: Marinin und Zwetkoff¹⁹ gelang es, die DK-Anisotropie $\Delta\epsilon$ auch an der unterkühlten *pl*-Phase des Azoxyanisols bis herab zu 90°, also bis weit unter den Schmelzpunkt (118°), zu messen. Dabei zeigte sich, daß $\Delta\epsilon$ innerhalb des ganzen Bereichs von 90° bis 130° eine lineare Funktion der Temperatur ist. Dieses Verhalten läßt erwarten, daß auch die Dichtekurve des kristallin-flüssigen Azoxyanisols im selben Bereich eine Gerade ist. Damit sind die Größen ΔP bis herab zu 90° berechenbar, und man erhält so Punkte, die auf der in Abb. 3

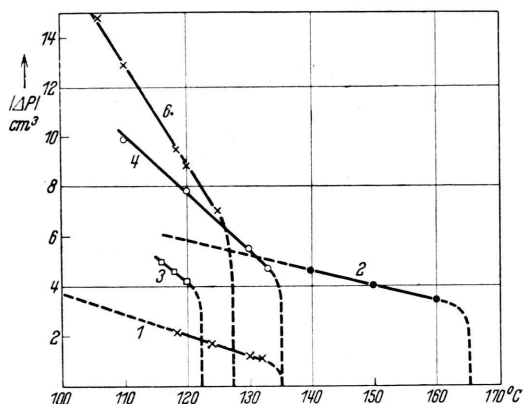


Abb. 3. Anisotropie der Molekularpolarisation der 4,4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole. Die Zahlen bezeichnen die C-Zahlen der Alkoxy-Gruppen.

gestrichelt gezeichneten Verlängerung der Kurve 1 liegen. Wir nehmen nun an, daß dasselbe auch für das Phenetol gelte, und haben damit die Möglichkeit, die Anisotropien der Molekularpolarisation der verschiedenen Azoxyphenoläther bei ein und derselben Temperatur miteinander zu vergleichen.

Für die Diskussion teilen wir die untersuchten Verbindungen in zwei Gruppen ein: in solche mit geradzahligen und solche mit ungeradzahligen Paraffinketten. In beiden Gruppen steigt die Anisotropie mit wachsender C-Zahl stark an, und zugleich nimmt auch der Temperaturkoeffizient der Anisotropie merklich zu. Die beiden Gruppen unterscheiden sich in der Größe der Anisotropie: Die geradzahligen Azoxyphenoläther sind deutlich stärker anisotrop als die ungeradzahligen.

Über das in beiden Gruppen zu beobachtende Anwachsen der Anisotropie mit steigender Zahl

¹⁸ R. Schenck, Kristalline Flüssigkeiten, Leipzig 1905.

¹⁹ W. Marinin u. W. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS 11, 837 [1939].

der C-Atome in den Flügelgruppen kann man nun folgendes aussagen: Von der positiven Komponente der Anisotropie, der Anisotropie der Verschiebungspolarisation, weiß man, daß sie mit zunehmender C-Zahl größer werden muß; denn mit der Zahl der Atome wachsen die Hauptpolarisierbarkeiten des Moleküls und damit auch deren Differenzen. Da wir nun beim Fortschreiten zu höheren Homologen trotzdem ein starkes Zunehmen der negativen Gesamtanisotropie beobachtet haben, muß also die negative Anisotropie der Orientierungspolarisation noch wesentlich rascher anwachsen als die der Gesamtpolarisation. Diese starke Zunahme der Anisotropie der Orientierungspolarisation ist ein interessantes Ergebnis. Da nämlich das molekulare Dipolmoment bei allen Homologen annähernd denselben Wert hat, kann die Zunahme der Anisotropie der Orientierungspolarisation nur daher rühren, daß der Unterschied der Rotationsbehinderungen in der geordneten *pl*-Phase um so größer ist, je größer die C-Zahl der Endgruppen ist. Das bedeutet aber, daß die Parallelordnung der Moleküle um so vollkommener ist, je länger die an den Flügeln stehenden CH₂-Ketten sind; ein Ergebnis, das insofern überrascht, als man doch gewohnt ist, die Paraffinketten als sehr weiche und biegsame Gebilde zu betrachten.

In Tab. 7 sind die aus Abb. 3 sich für 120° ergebenden ΔP -Werte und die an unseren Präparaten gemessenen Klärpunkte zusammengestellt. Man sieht, daß die Schwankungen der Anisotropie ungefähr parallel zu denen der Klärpunkte verlaufen. Beide Größen sind ja durch die zwischenmolekularen Kräfte bestimmt.

Eine weiter ins Einzelne gehende Diskussion dieser Zusammenhänge wollen wir erst dann durchführen, wenn weiteres experimentelles Material gewonnen sein wird.

| Substanz | Klärpunkt in °C | ΔP bei 120 °C in cm ³ |
|-----------------------------|--------------------|--|
| 4,4'-Dimethoxy-azoxybenzol | 135,3 | — 2,1 |
| 4,4'-Diäthoxy-azoxybenzol | 165,2 | — 5,8 |
| 4,4'-Dipropoxy-azoxybenzol | 122,2 | — 4,2 |
| 4,4'-Dibutyloxy-azoxybenzol | 135,4 | — 7,8 |
| 4,4'-Dihexyloxy-azoxybenzol | 129,3 | — 8,8 |

Tab. 7. Anisotropien der Molekularpolarisation und Klärpunkte in der Reihe der 4,4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole.

²⁰ W. Kast, Ann. Physik (4) **73**, 145 [1924].

| Magnetfeld in Gauß | $\epsilon_l - \epsilon_0$ | $\epsilon_t - \epsilon_0$ |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|
| 175 | + 0,003 | — 0,007 |
| 360 | + 0,008 | — 0,046 |
| 690 | + 0,010 | — 0,107 |
| 1020 | + 0,011 | — 0,111 |
| 2480 | + 0,012 | — 0,112 |
| 3930 | + 0,012 | — 0,112 |
| | $\pm 0,0005$ | $\pm 0,001$ |

Tab. 8. 4,4'-Dimethoxy-benzaldazin. *DK*-Änderungen durch Magnetfelder bei 172,5° C.

| Magnetfeld in Gauß | $\epsilon_l - \epsilon_0$ | $\epsilon_t - \epsilon_0$ |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|
| 175 | + 0,003 | — 0,006 |
| 360 | + 0,010 | — 0,023 |
| 620 | + 0,013 | — 0,071 |
| 1020 | + 0,015 | — 0,075 |
| 2480 | + 0,015 | — 0,079 |
| | $\pm 0,0005$ | $\pm 0,0005$ |

Tab. 9. 4,4'-Dihexyloxy-benzaldazin. *DK*-Änderungen durch Magnetfelder bei 133° C.

| Temperatur in °C | ϵ_2 | $\Delta\epsilon$ | ΔP in cm ³ |
|---|--------------|------------------|-------------------------------|
| 4,4'-Dimethoxy-benzaldazin (Klärpunkt 182,3° C): | | | |
| 172,5 | 4,0 | — 0,124 | — 2,5 |
| 4,4'-Dihexyloxy-benzaldazin (Klärpunkt 150,2° C): | | | |
| 128 | 4,4 | — 0,106 | — 4,9 |
| 133 | | — 0,094 | — 4,5 |
| 139 | 4,4 | — 0,088 | — 4,2 |
| 146 | | — 0,077 | — 3,8 |
| | $\pm 0,1$ | | |

Tab. 10. Dielektrische Anisotropie in der Reihe der 4,4'-Di-*n*-alkoxy-benzaldazine.

VI. Die dielektrische Anisotropie in der homologen Reihe der 4,4'-Di-*n*-alkoxy-benzaldazine

In der Reihe der 4,4'-Di-*n*-alkoxy-benzaldazine konnten wir bisher nur zwei Glieder untersuchen, das 4,4'-Dimethoxy-benzaldazin und das 4,4'-Dihexyloxy-benzaldazin. Am Methoxy-benzaldazin, in der älteren Literatur unter dem Namen Anisaldazin bekannt, ist schon von Kast²⁰ eine negative Anisotropie gefunden worden.

Bezüglich der ΔP -Werte gilt in allen Einzelheiten das schon bei den Azoxyphenoläthern Gesagte. Die Dichtewerte sind ebenfalls der Arbeit von Linser¹⁰ entnommen.

Die DK der 4,4'-Di-*n*-alkoxy-benzaldazine wird durch Magnetfelder offenbar in genau derselben Weise verändert wie die der Azoxyphenoläther. Die negative dielektrische Anisotropie muß auch hier durch ein Überwiegen einer negativen Anisotropie der Orientierungspolarisation über die posi-

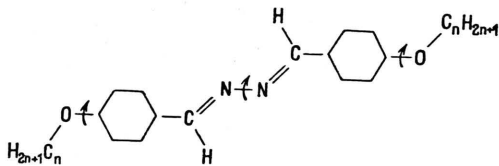


Abb. 4. 4,4'-Di-*n*-alkoxy-benzaldazin-Molekül.

tive Anisotropie der Verschiebungspolarisation zustande kommen. Die Moleküle müssen also eine starke, senkrecht zur Molekül-Längsachse stehende Dipolkomponente besitzen.

Sie unterscheiden sich von denen der Azoxyphenoläther nur in dem zwischen den Benzolringen liegenden Mittelstück. Nach den bei den Phenoläthern gemachten Erfahrungen muß in der Hauptsache diese Mittelgruppe das für das Zustande-

kommen der negativen Anisotropie verantwortliche Dipolmoment tragen. Die beiden Hälften des Moleküls müssen also gegeneinander Drehschwingungen um die N—N-Achse ausführen, so daß die starken N=C-Partialmomente im zeitlichen Mittel ein senkrecht zur Molekülachse stehendes Moment liefern. Eine innere Rotation ist dagegen kaum denkbar, da sich dabei die Stäbchenform des Moleküls zu sehr verschlechtern würde.

Über den Zusammenhang der Anisotropie mit der C-Zahl der Endgruppen läßt die Lückenhaftigkeit des vorliegenden Materials keinen Schluß zu. Immerhin kann man aber so viel erkennen, daß das beim Fortschreiten zu höheren Gliedern in der Reihe der Azoxyphenoläther gefundene sehr starke Anwachsen der Anisotropie hier nicht vorhanden ist.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Institut für experimentelle Physik der Universität Halle durchgeführt. Sie mußten infolge der Kriegsgeschehnisse vorzeitig abgebrochen werden. Hrn. Prof. Dr. W. Kast danke ich für seine entgegenkommende Unterstützung mit den Hilfsmitteln des Instituts und für zahlreiche anregende Diskussionen.

Die Struktur des Äthylalkohols bei tiefen Temperaturen

VON HEINZ JAGODZINSKI

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg¹

(Z. Naturforsch. 2a, 465—472 [1947]; eingegangen am 24. März 1947)

Es wird ein zur quantitativen Auswertung der Röntgenaufnahmen von Flüssigkeiten mit Atomen verschiedenen Streuvermögens geeignetes Verfahren, das sich eng an die bisherigen anschließt, behandelt. Die experimentell ermittelten Verteilungsfunktionen von Äthylalkohol bei -75° von Harvey und bei -150° (unterkühlt) von Prietzsck werden annähernd quantitativ gedeutet. Danach sind die ausgeprägten Maxima und Minima der Verteilungsfunktion oberhalb 3 Å bei -150° auf die teilweise Aufhebung der freien Drehbarkeit der assoziierten Moleküle durch die Kettenlänge zurückzuführen. Weiterhin besteht bei dieser Temperatur eine erhebliche Neigung zur parallelen Lagerung mindestens sämtlicher benachbarter Alkoholmoleküle.

Bei -75° ist das Bild der Assoziation ein dynamisches, die Lebensdauer einer Assoziation anscheinend gering, so daß die Bildung längerer Ketten unwahrscheinlich wird. Das Beugungsbild bei -75° wird durch zwei frei zueinander drehbare assoziierte Moleküle charakterisiert, die erhebliche Verbreiterung des Maximums bei 2,75 Å wird auf den Ausrichtvorgang zweier zur Assoziation gelangenden Moleküle zurückgeführt.

Über die Auswertung der röntgenographischen Beugungsbilder von Flüssigkeiten kommen in der Literatur gelegentlich noch Unklarheiten vor; es sei deshalb an dieser Stelle kurz auf das von Zernicke und Prins² entwickelte, von Debye

und Menke³ zuerst angewandte und später von Warren⁴ in eine handliche Form gebrachte Verfahren zur Ermittlung der Verteilungsfunktion

² F. Zernicke u. J. A. Prins, Z. Physik 41, 184 [1927].

³ P. Debye u. H. Menke, Physik. Z. 31, 797 [1930]. S. a. Ergebn. techn. Röntgenkunde 2, 1 [1931].

⁴ S. z. B. B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Physic. Rev. 46, 368 [1934].

¹ Diese Arbeit wurde durch einen Kolloquiumsvortrag des Verfassers über die Struktur der Flüssigkeiten angeregt.