

# Elektronenbeugungsuntersuchung an Flüssigkeiten

## II. Aromatische Substanzen<sup>1</sup>

Von G. ROTH<sup>2</sup>

Aus dem I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **18 a**, 516—519 [1963]; eingegangen am 28. Januar 1963)

Vom flüssigen Benzol gibt es zwei völlig verschiedene Strukturvorstellungen: a) in Anlehnung an die Struktur der kristallinen Phase die T-förmige Anordnung benachbarter Moleküle, b) die parallele Ausrichtung benachbarter Moleküle innerhalb einer hexagonalen Schichtenstruktur, die dem Graphitgitter ähnlich ist. Vorliegende vergleichende Elektronenbeugungsuntersuchung einiger Benzolderivate liefert neue Anhaltspunkte für das Vorhandensein der T-förmigen Anordnung beim Benzol. Diese Orientierung wurde ebenso beim Anilin gefunden. Beim Dimethyl- und Diäthylanilin sowie beim Nitrobenzol und  $\alpha$ -Br-Naphthalin sind dagegen die Moleküle parallel übereinander gestapelt. Es wurde festgestellt, daß die Flüssigkeitsordnung des Nitrobenzols durch das große Dipolmoment der  $\text{NO}_2$ -Gruppen verringert wird. Dies kann damit erklärt werden, daß diese Dipole nicht durch Bildung von Assoziationskomplexen abgesättigt sind. Die Größe der relativen Abstandsschwankungen zwischen benachbarten Molekülen wurde bestimmt. Bei allen hier untersuchten Flüssigkeiten ergaben sich dafür Werte in der Größenordnung von 20%.

Von der Flüssigkeitsordnung des Benzols gab es bisher zwei völlig verschiedene Vorstellungen, die beide aus FOURIER-Transformationen von RÖNTGEN-Beugungsaufnahmen nach dem Verfahren von ZERNIKE und PRINS<sup>3</sup> abgeleitet worden waren. So kommt KATZOFF<sup>4</sup> auf eine verwackelte kristalline Struktur, die sich dadurch auszeichnet, daß benachbarte Benzolmoleküle jeweils T-förmig zueinander stehen (Abb. 4). PIERCE<sup>5</sup> dagegen erhält eine Schichtenstruktur, bei der die einzelnen Moleküle parallel orientiert sind (Abb. 3). Bei vorliegender Elektronenbeugungsuntersuchung wurde nun versucht, durch Verfolgung der Veränderungen, die sich im Beugungsbild ergeben, wenn man statt des Benzols bestimmte Benzolderivate untersucht, neue Aufschlüsse über die hier vorliegende Flüssigkeitsordnung zu erhalten.

### 1. Meßergebnisse

Die Beugungsbilder waren wieder, wie schon in Teil I näher beschrieben, mit 70 kV-Elektronen von freitragenden Flüssigkeitsfolien in Durchstrahlung gemacht worden. Die Auswertung geschah in der Weise, daß die einzelnen Beugungsringradien ver-

messen und anschließend unter Benutzung der BRAGGSchen Gleichung in die zugehörigen BRAGG-Abstände umgerechnet wurden. Durch Vergleich der Flüssigkeits- mit den entsprechenden Gasbeugungsaufnahmen konnten dann zunächst die Interferenzen ausgeschieden werden, die intramolekularen Ursprungs waren. Die dann noch verbleibenden intermolekularen Interferenzen sind in Tab. 1 aufge-

|                         |      |      |
|-------------------------|------|------|
| Benzol                  | 4,7  | 3,4  |
| Anilin                  | 4,64 | 3,31 |
| Dimethylanilin          | 4,27 | —    |
| Diäthylanilin           | 4,37 | —    |
| $\alpha$ -Br-Naphthalin | 3,74 | 5,79 |
| Nitrobenzol             | 4,06 | —    |

Tab. 1. Gemessene BRAGG-Abstände der intermolekularen Interferenzen der untersuchten aromatischen Flüssigkeiten (Werte in Å, Meßfehler etwa 2%). Die Intensität der in der zweiten Spalte aufgeführten Interferenzen ist sehr gering.

führt. Dabei sind die Benzolwerte der Arbeit von KATZOFF<sup>4</sup> entnommen. Elektronenbeugungsaufnahmen waren von dieser Substanz nicht möglich, da die Flüssigkeitsfolien eine zu geringe Lebensdauer hatten.

<sup>1</sup> 2. Teil einer Dissertation (D 188, 1961), durchgeführt am I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin. — 1. Teil: Z. Naturforsch. **17 a**, 1022 [1962].

<sup>2</sup> KFA Jülich, Institut für Reaktorwerkstoffe.

<sup>3</sup> F. ZERNIKE u. J. A. PRINS, Z. Phys. **41**, 184 [1927].

<sup>4</sup> S. KATZOFF, J. Chem. Phys. **2**, 841 [1934].

<sup>5</sup> W. C. PIERCE, J. Chem. Phys. **5**, 717 [1937].



## 2. Deutung der Meßergebnisse

### a) Die Flüssigkeitsordnung beim $\alpha$ -Br-Naphthalin

Die untersuchten Flüssigkeiten (Abb. 1) bestehen im wesentlichen aus flachen Molekül-„Scheiben“ (sowohl beim Benzol- als auch beim Naphthalinring liegen alle Atome in einer Ebene) mit einer Dicke von etwa  $3,7 \text{ \AA}$  (<sup>6</sup>, S. 98). Bei den aliphatischen Substanzen (Teil I) war die Parallelorientierung der Molekül-„Stäbe“ vorherrschendes Ordnungsprinzip. Es liegt deshalb nahe, bei den Aromaten ebenso eine Parallelorientierung der Molekül-„Scheiben“ anzunehmen (Abb. 5 b). Bei einer derartigen Anordnung

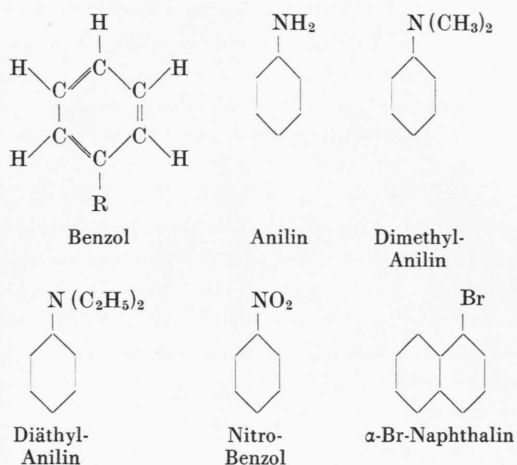


Abb. 1. Strukturformeln der untersuchten aromatischen Flüssigkeiten.

entsteht ein „Strichgitter“, dessen Gitterkonstante durch die Dicke der Molekül-„Scheiben“ gegeben ist. In Teil I dieser Arbeit war am Beispiel einiger aliphatischer Flüssigkeiten gezeigt worden, daß für die intermolekularen Interferenzen derartiger „Flüssigkeitsgitter“ die BRAGGSche Gleichung eine brauchbare Näherung darstellt. Danach wäre für den Fall, daß bei allen aromatischen Flüssigkeiten dieser Ordnungszustand auftreten würde, für die Hauptinterferenz einheitlich ein BRAGG-Abstand von etwa  $3,7 \text{ \AA}$  zu erwarten. Nach Tab. 1 ist dies nicht der Fall. Am deutlichsten tritt diese Interferenz noch beim  $\alpha$ -Br-Naphthalin in Erscheinung, wo die  $3,7 \text{ \AA}$ -Interferenz die bei weitem intensivste ist. Die Flüssigkeitsordnung dieser Substanz besteht demnach in bevorzugter Parallelorientierung der einzelnen Naphthalin-

„Scheiben“. Außerdem weist die schwächere  $5,8 \text{ \AA}$ -Interferenz auf eine gewisse Regelmäßigkeit in der seitlichen Orientierung hin: Eine Abschätzung der Molekülabbmessungen auf Grund der Maße des Molekülgerüsts und auf Grund von GOLDSCHMIED-Radien ergibt für die Molekülbreite etwa  $6,1 \text{ \AA}$  und für die Länge  $8,7 \text{ \AA}$ . Der gemessene BRAGG-Abstand von  $5,8 \text{ \AA}$  ist nur wenige Prozent kleiner als die abgeschätzte Molekülbreite. Deshalb ist als bevorzugte seitliche Anordnung der  $\alpha$ -Br-Naphthalinmoleküle die in Abb. 2 skizzierte Form anzunehmen, bei der sich als „Gitterkonstante“ die Molekülbreite ergibt.

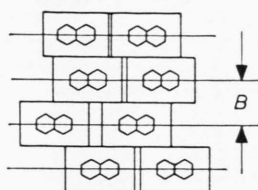


Abb. 2. Bevorzugte seitliche Orientierung der  $\alpha$ -Br-Naphthalinmoleküle quer zur Moleküllängsachse, wobei sich als „Gitterkonstante“ die Molekülbreite  $B$  ergibt.

### b) Vergleich Benzol – $\alpha$ -Br-Naphthalin

In Tab. 2 sind die experimentellen Befunde gegenübergestellt. Wie man sieht, tritt zwar auch beim Benzol eine Interferenz in der Nähe von  $3,7 \text{ \AA}$  auf;

|                         |              |                       |
|-------------------------|--------------|-----------------------|
| Benzol                  | 4,7 stark    | 3,4 schwach und breit |
| $\alpha$ -Br-Naphthalin | 5,79 schwach | 3,74 stark            |

Tab. 2. Gegenüberstellung der an Benzol und an  $\alpha$ -Br-Naphthalin gemessenen BRAGG-Abstände (Werte in  $\text{\AA}$ ) und Angaben über die Intensität der verschiedenen Interferenzen.

sie ist aber nur schwach ausgebildet und wird bei weitem übertroffen von einer  $4,7 \text{ \AA}$ -Interferenz. Würde nun im Benzol die PIERCESche Schichtenstruktur von parallel übereinandergestapelten Benzol-„Scheiben“ vorliegen, so wäre nicht zu verstehen, warum dies nur beim  $\alpha$ -Br-Naphthalin, nicht aber beim Benzol zu einer intensiven  $3,7 \text{ \AA}$ -Interferenz führen sollte. Außerdem gäbe es keine Erklärung für die beobachtete starke  $4,7 \text{ \AA}$ -Interferenz. Bei der PIERCESchen Benzolstruktur könnte zwar auch noch durch die hexagonale seitliche Anordnung (Abb. 3)

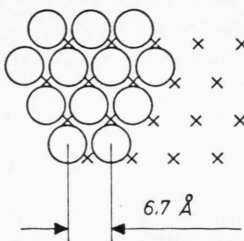


Abb. 3. Hexagonale Schichtenstruktur des flüssigen Benzols nach PIERCE<sup>5</sup>. Die Benzolmoleküle liegen mit ihren Ringebenen in der Zeichenebene. Die Kreuze bezeichnen die Mittelpunkte der in der nächsten Schicht liegenden Moleküle. Der Abstand der Schichten beträgt  $3,6 \text{ \AA}$ .

<sup>6</sup> H. A. STUART, Die Physik der Hochpolymeren, Band I, Springer-Verlag, Berlin 1952.

eine Interferenz entstehen. Die wichtigsten der dabei auftretenden Netzebenen haben aber Abstände von 5,8 Å und 3,4 Å und können also nicht die beobachtete 4,7 Å-Interferenz verursachen. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die PIERCESche Schichtenstruktur die beobachteten Benzolinterferenzen nicht erklären kann.

In Abb. 4 ist eine Moleküllage der KATZOFFSchen Benzolstruktur dargestellt. Im Benzol-Kristall liegen derartige Schichten im Abstand von 4,8 Å übereinander. Um die richtige makroskopische Dichte des flüssigen Benzols zu erhalten, muß man hier sogar mit einem noch etwas größeren Abstand rechnen. Bei

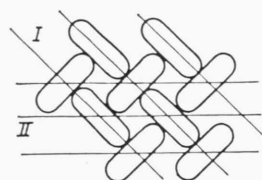


Abb. 4. Gegenseitige Orientierung der Benzolmoleküle im Fall der KATZOFFSchen Benzolstruktur (Ringebenen wieder senkrecht zur Zeichenebene). Der Abstand der Netzebenenscharen I beträgt dabei 5,1 Å, der von II 3,6 Å.

dieser Benzolstruktur besteht daher kein Anlaß für eine starke 3,7 Å-Interferenz, entstanden an übereinanderliegenden Moleküllagen. Was man als 3,4 Å-Interferenz beobachtet, muß in diesem Fall anderer Herkunft sein. In Abb. 4 sind zwei verschiedene Netzebenenscharen I und II eingezeichnet. Bei einer Scheibendicke von 3,7 Å und einem Scheibendurchmesser von etwa 6,4 Å ergibt sich für I ein Abstand von 5,1 Å, für II 3,6 Å. Die beiden beobachteten Benzolinterferenzen mit BRAGG-Abständen von 4,7 Å und 3,4 Å weichen im Höchstfall um 8% davon ab. Außerdem lassen sich jetzt die beobachteten Intensitätsunterschiede erklären. Der Strukturfaktor ist nämlich bei der Reflexion an den Netzebenen I größer als bei II. Der Vergleich der Benzol- mit den  $\alpha$ -Br-Naphthalininterferenzen spricht daher für die T-förmige Anordnung der Benzolmoleküle.

#### c) Vergleich Benzol – Anilin

In Tab. 3 sind wieder die experimentellen Befunde gegenübergestellt. Daraus ist zu erkennen, daß sich die Beugungsbilder von Benzol und Anilin weitgehend gleichen. Deshalb muß beim Anilin im wesentlichen die gleiche Struktur vorliegen wie beim

|        |            |                        |
|--------|------------|------------------------|
| Benzol | 4,7 stark  | 3,4 schwach und breit  |
| Anilin | 4,64 stark | 3,31 schwach und breit |

Tab. 3. Gegenüberstellung der an Benzol und Anilin gemessenen BRAGG-Abstände (Werte in Å) und Angaben über die Stärke der einzelnen Interferenzen.

Benzol. Auch dies steht wieder im Einklang mit der T-förmigen Anordnung: Bei dieser wird jede Molekülscheibe an ihrer Peripherie von nur zwei Nachbarmolekülen berührt, während es bei der hexagonalen Schichtenstruktur nach PIERCE sechs Moleküle sind. Letztere müßte deshalb stark abhängig sein von einer seitlichen Veränderung des Moleküls, wie sie beim Übergang vom Benzol zum Anilin erfolgt.

#### d) Vergleich von Anilin mit Dimethyl- und Diäthylanilin

Bei diesem Vergleich ergab sich der zunächst unverständliche experimentelle Befund, daß bei Einbau der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen in das Anilinmolekül der gemessene BRAGG-Abstand abnimmt (Tab. 1). In ähnlichen Fällen<sup>7, 8</sup> war bisher stets eine Zunahme festgestellt worden – ganz im Sinne der dabei stattfindenden Molekülvergrößerung. Dieser neue experimentelle Befund bestätigt erneut in recht anschaulicher Weise die Sonderstellung der Benzol- und Anilinstruktur: In Abb. 5 ist skizziert, wie sich beim Übergang von der T-förmigen zur parallelen Anordnung der entsprechenden Netzebenenabstand von 5,1 Å auf 3,7 Å verringert. Diese Veränderung

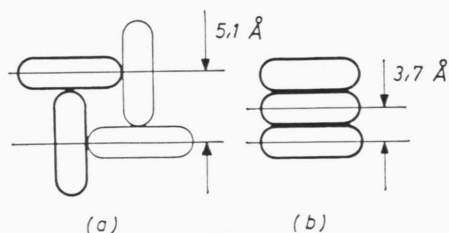


Abb. 5. (a) T-förmige Orientierung, (b) Parallelorientierung benachbarter Benzol-„Scheiben“ (Scheibenebene senkrecht zur Zeichenebene).

ist nun offenbar im Falle des Dimethyl- und des Diäthylanilins eingetreten. (Bei der einfachen Parallelorientierung stört eine seitliche Molekülvergrößerung nicht, so daß dieser Strukturwandel sterisch bedingt sein kann.) Die Abweichungen der bei diesen Substanzen gemessenen BRAGG-Abstände von dem nach Abb. 5 dafür zu erwarten gewesenen Wert von 3,7 Å läßt sich auf Grund der übrigen Molekülform verstehen: Da die drei Valenzen des N-Atoms nicht in einer Ebene liegen, ragen beim Dimethyl- und Diäthylanilin die  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen aus der

<sup>7</sup> G. W. STEWART u. E. W. SKINNER, Phys. Rev. **31**, 1 [1928].

<sup>8</sup> B. V. THOSAR, J. Chem. Phys. **6**, 654 [1938].

Ebene des Benzolringes heraus, so daß diese Moleküle keine völlig flachen Scheiben darstellen.

Interessant sind in diesem Zusammenhang Modellversuche von STUART<sup>9</sup>, die für Teilchen mit Qua-

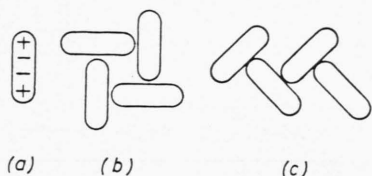


Abb. 6. Bevorzugte Anordnung von Teilchen mit Quadrupolmoment auf Grund von Schüttelversuchen von STUART<sup>9</sup>. (a) Ladungsverteilung im Einzelteilchen, (b) quadratische, (c) grätenförmige Anordnung.

drupolmoment bevorzugt quadratische und grätenförmige Anordnungen ergaben (Abb. 6). Die gleichen Anordnungen treten nun auch auf in den bei der T-förmigen Anordnung der Benzolmoleküle gebildeten Netzebenenscharen I und II (Abb. 4). Möglicherweise ergibt sich damit ein Hinweis auf die Entstehungsursache der T-förmigen Molekülanordnung.

#### e) Flüssigkeitsordnung bei großem Dipolmoment (Nitrobenzol)

Nitrobenzol interessierte wegen seines besonders großen Dipolmomentes von 4,3 D. Die Beugungsaufnahmen ergaben dabei folgenden experimentellen Befund: Es gibt nur eine intermolekulare Interferenz mit einem zugehörigen BRAGG-Abstand von 4,06 Å. Die Breite des Beugungsringes ist dabei deutlich größer als z. B. beim Anilin oder  $\alpha$ -Br-Naphthalin.

Da der gemessene BRAGG-Abstand nur wenig größer ist als die Dicke der Benzolscheibe von 3,7 Å, kann auch bei dieser Flüssigkeit auf bevorzugte Parallelorientierung der Moleküle geschlossen werden. Die beobachtete größere Ringbreite kann nach HOSEMAN<sup>10</sup> zwei Ursachen haben. Einmal kann die Ausdehnung der parakristallinen Molekülstapel abgenommen haben, zum anderen können die innerhalb der Stapel auftretenden Abstandsschwankungen zugenommen haben. Da bei vorliegender Elektronenbeugungsuntersuchung wegen zu starker Mehrfachstreuung der Nullreflex nicht ausgewertet werden konnte, läßt sich in diesem Fall die Größe der beiden Einflüsse nicht getrennt bestimmen. Beides be-

deutet aber eine Verringerung der zwischenmolekularen Ordnung, und insofern kann gesagt werden, daß beim Nitrobenzol mit seinem großen Dipolmoment die zwischenmolekulare Ordnung weniger gut ausgeprägt ist als bei ähnlich gebauten Molekülen mit nur geringem Dipolmoment (wie z. B. Anilin). Dafür gibt es folgende Erklärung: Dielektrische Messungen von MECKE und REUTER<sup>11</sup> und von FISCHER<sup>12</sup> haben ergeben, daß Nitrobenzol eine nicht-assoziierte Flüssigkeit ist. Die Dipolmomente der NO<sub>2</sub>-Gruppen sind also weder gegenseitig abgesättigt noch in ihrer gegenseitigen Lage irgendwie fixiert. Bei der parallelen Stapelung der Moleküle (Abb. 5 b) besteht dann zwischen den Dipolen benachbarter Moleküle – wie eine einfache Abschätzung ergibt – ein starkes Abstoßungspotential, welches je nach gegenseitiger Lage der NO<sub>2</sub>-Dipole zwischen  $1 \cdot 10^{-13}$  und  $4 \cdot 10^{-13}$  erg liegt. Im Vergleich hierzu beträgt nach einer Rechnung von DE BOER<sup>13</sup> das Anziehungspotential der Dispersionskräfte zwischen zwei Benzolmolekülen, die sich im Abstand von 3,5 Å parallel gegenüberstehen,  $-4 \cdot 10^{-13}$  erg. Somit bewirkt das Vorhandensein der unabgesättigten NO<sub>2</sub>-Dipole eine starke Streuung des zwischenmolekularen Potentials.

Zum Schluß soll noch die Größe der relativen Abstandsschwankungen, die innerhalb der hier besprochenen Flüssigkeitsstrukturen auftreten, mit der von HOSEMAN<sup>10</sup> abgeleiteten Beziehung

$$g = 0,2/n$$

abgeschätzt werden ( $g$ : mittlere relative Abstandsschwankung zwischen benachbarten Molekülen,  $n$ : höchste beobachtbare Interferenzordnung). Bei den hier untersuchten aromatischen Flüssigkeiten war jeweils nur die erste Interferenzordnung aufgetreten. (In den Fällen, wo zwei intermolekulare Interferenzen beobachtet worden waren, konnte nachgewiesen werden, daß es sich dabei stets um Interferenzen an zwei verschiedenen Netzebenenscharen handelte.) Somit betragen die relativen Abstandsschwankungen einheitlich etwa 20%.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. LASSEN für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. R. HOSEMAN für wertvolle Diskussionen.

<sup>9</sup> H. A. STUART, Kolloid-Z. **96**, 149 [1941].

<sup>10</sup> R. HOSEMAN, Z. Phys. **127**, 16 [1949].

<sup>11</sup> R. MECKE u. A. REUTER, Z. Naturforschg. **4a**, 368 [1949].

<sup>12</sup> E. FISCHER, Z. Phys. **127**, 49 [1949].

<sup>13</sup> J. H. DE BOER, Trans. Faraday Soc. **1936**, 10.