

Position	NMR Method (Ref. <sup>21</sup> )	Method		Present Study in Toluene
		SCF MO	LCAO MO	
ortho	0.12 (0.12)	0.14	0.08	0.014
meta	0.10 (0.00)	0.07	0.00	0.00
para	0.18 (0.18)	0.23	0.08	0.014

Table 3.  $\pi$ -Electron Densities in  $C_6H_5CH_2^-Li^+$  and  $C_6H_5CH_3$ .

in parentheses in Column 2 of Table 3. So, it is believed that the results of SANDEL and FREEDMAN actually show that the meta effect is almost zero and

ortho and para effects are approximately the same, which agrees well with the present study.

Since this work was completed, complete analysis of the NMR spectrum of toluene has been carried out by Wu and DAILEY<sup>22</sup> at 100 mc/sec and BOVEY et al.<sup>23</sup> at 200 mc/sec. The chemical shifts obtained by these authors for ortho, meta, and para hydrogens in toluene are in complete agreement with the values predicted in this work.

<sup>22</sup> T. K. WU and B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. **41**, 2796 [1964].

<sup>23</sup> F. A. BOVEY, F. P. HOOD, III, E. PIER, and H. E. WEAVER, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2060 [1965].

## Dielektrische Untersuchungen an kristallinflüssigen Phasen im Mikrowellenbereich

### Teil II: Messungen an einigen 4,4'-Di-n-alkoxy-azoxybenzolen

ALBERT AXMANN

Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **21 a**, 615—620 [1966]; eingegangen am 8. Januar 1966)

Bei Frequenzen von ca. 10 GHz, 20 GHz und 40 GHz werden von 4,4'-Di-n-methoxy-(p-Azoxyanisol), -butoxy-, hexoxy- und heptoxy-azoxybenzol die komplexen Hauptdielektrizitätskonstanten  $\epsilon_1^*$  und  $\epsilon_2^*$  der kristallinflüssigen Phase sowie die komplexe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon^*_is$  der normalflüssigen Phase gemessen. Die mittlere Polarisierbarkeit des Gesamt moleküls und das Dipolmoment werden berechnet, die Dipolrelaxationszeiten für die nematische und die isotrope Phase angegeben und diskutiert.

In Teil I<sup>1</sup> wurde eine Apparatur zur Messung der komplexen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon^*_is$  der normalflüssigen Phase und der komplexen Hauptdielektrizitätskonstanten  $\epsilon_1^*$  und  $\epsilon_2^*$  (parallel und senkrecht zur Achse der kristallinflüssigen Ordnung) von nematischen Schichten, die durch ein Magnetfeld von 4,5 kGauß orientiert sind, beschrieben. Mit dieser wurden bei Frequenzen von ca. 10 GHz, 20 GHz und 40 GHz Messungen an 4,4'-Di-n-methoxy-(p-Azoxyanisol), -butoxy-, -hexoxy- und heptoxy-azoxybenzol durchgeführt. Von diesen Verbindungen liegen ausführliche Messungen bei Radiofrequenzen<sup>2-4</sup> und von p-Azoxyanisol<sup>5,6</sup> einige im Mikrowellengebiet vor. p-Azoxyanisol wurde von der Firma Schuchardt, München, bezogen und aus einem Methanol-Benzol-Gemisch umkristallisiert und chromatographisch auf Reinheit geprüft. Die

übrigen Substanzen wurden nach GÄBLER<sup>7</sup> durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden 1-Nitro-4-alkoxy-benzole hergestellt und durch Adsorption an  $Al_2O_3$  mit darauffolgender Umkristallisation aus einem Mehanol-Benzol-Gemisch gereinigt. Die Umwandlungspunkte sind in Tab. 1 aufgeführt.

-alkyloxy-	Schmelz- punkt °C	Klärpunkt °C	Umwand- lungspunkt smektisch/ nematisch °C
-methoxy-	118,0	135,3	—
-butyloxy-	103,0	137,4	—
-hexyloxy-	80,5	128,0	—
-heptyloxy-	74,0	124,1	95,3

Tab. 1. Phasenumwandlungspunkte der untersuchten 4,4'-Di-n-alkoxy-azoxybenzole.

<sup>1</sup> A. AXMANN, Z. Naturforschg. **21 a**, 290 [1966].

<sup>2</sup> W. MAIER U. G. MEIER, Z. Naturforschg. **16 a**, 470 [1961].

<sup>3</sup> W. MAIER U. G. MEIER, Z. Naturforschg. **16 a**, 1200 [1961].

<sup>4</sup> H. WEISE, Diplomarbeit Freiburg 1965.

<sup>5</sup> E. F. CARR U. R. D. SPENCE, J. Chem. Phys. **22**, 1481 [1954].

<sup>6</sup> E. F. CARR, J. Chem. Phys. **37**, 104 [1962].

<sup>7</sup> R. GÄBLER, Über den Einfluß des Molekülbaus auf die kristallinflüssigen Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen, Verlag Dittert & Co., Dresden 1939.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

### Ergebnisse

Die Abb. 1 bis 8 enthalten die Hauptdielektrizitätskonstanten  $\epsilon_1'$  und  $\epsilon_2'$  in Abhängigkeit von der Temperatur für den ganzen Existenzbereich der nematischen Phase; außerdem die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{is}'$  der normalflüssigen Phase für einen Temperaturbereich bis zu einigen Graden über dem Klärpunkt. An p-Azoxyanisol wurde zusätzlich bei den Frequenzen 8,2 GHz und 17,5 GHz gemessen. Der relative Fehler von  $\epsilon'$  ist kleiner als 1%, derjenige von  $\epsilon''$  kleiner als 4%. Aus der Abnahme von Real- und Imaginärteil von  $\epsilon_1'$ ,  $\epsilon_2'$  und  $\epsilon_{is}'$  mit steigender Temperatur ist ersichtlich, daß die Meßfrequenzen am hochfrequenten Ende einer Dispersionsstufe für  $\epsilon_1'$ ,  $\epsilon_2'$  und  $\epsilon_{is}'$  liegen.

An der Heptoxy-Verbindung aus dieser Reihe wurden erstmals Mikrowellenmessungen an einer orientierten smektischen Schicht vorgenommen. Ihre Orientierung erfolgte durch sehr langsames Abkühlen der nematischen Schicht über den Umwandlungspunkt smektisch/nematisch hinweg. Dabei wurde der kritische Temperaturbereich von  $0,1$ – $0,3$  °C in etwa einer halben Stunde durchlaufen. Allerdings ist die Genauigkeit dieser Werte nicht sehr hoch, denn bei der Durchführung der Messung mußte der Kurzschlußschieber, wie im Teil I<sup>1</sup> beschrieben ist, durch die Substanz bewegt werden; dabei wurde die Ordnung, die durch das angelegte Magnetfeld nur am Umwandlungspunkt erreicht werden konnte, zerstört. Für jede der beiden Magnetfeldstellungen und für jeden Temperaturpunkt mußte die Schicht aufs neue geordnet werden. Da die Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten  $\Delta\epsilon' = \epsilon_1' - \epsilon_2'$ , wie aus Abb. 7 hervorgeht, beim Übergang von der nematischen zur smektischen Phase nicht kleiner wird, sind

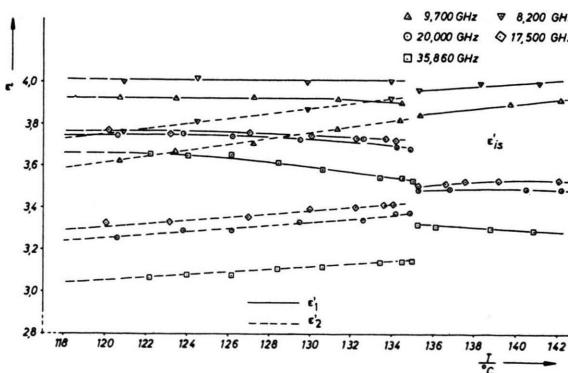


Abb. 1. Realteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-methoxy-azoxybenzol (p-Azoxyanisol).

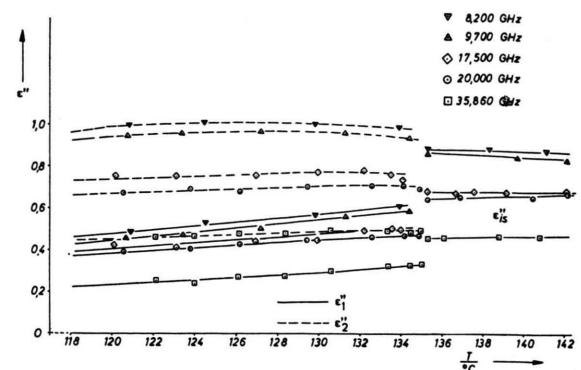


Abb. 2. Imaginärteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-methoxy-azoxybenzol (p-Azoxyanisol).

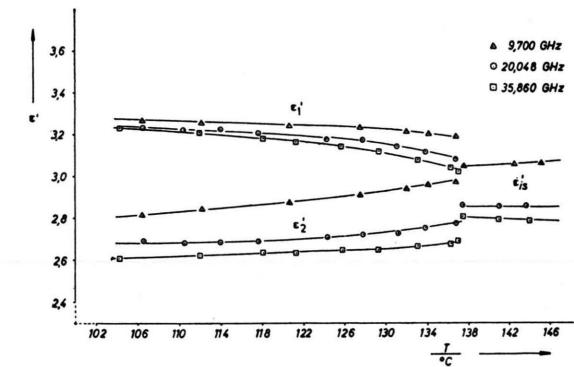


Abb. 3. Realteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-butoxy-azoxybenzol.

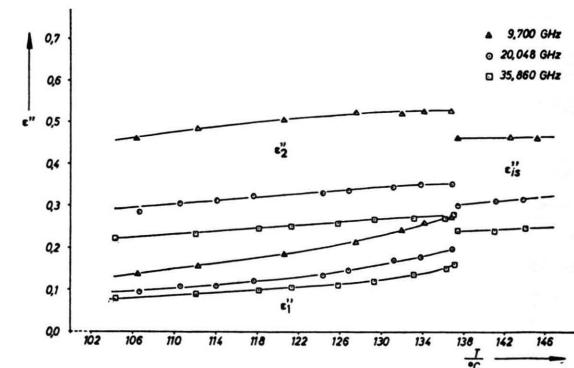


Abb. 4. Imaginärteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-butoxy-azoxybenzol.

die Ergebnisse zumindest qualitativ richtig und bekräftigen zu der Folgerung, daß die Relaxationszeiten in der smektischen Phase größer sind als in der nematischen, da am Umwandlungspunkt  $\epsilon''$  auf der smektischen Seite sprunghaft, allerdings nur leicht abnimmt.

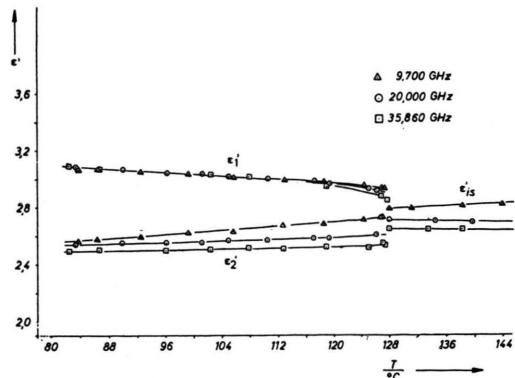


Abb. 5. Realteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-hexoxy-azoxobenzol.

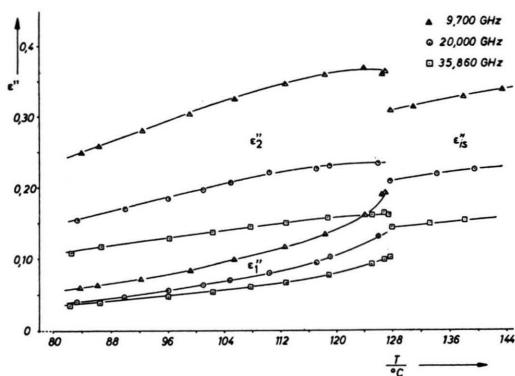


Abb. 6. Imaginärteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-hexoxy-azoxobenzol.

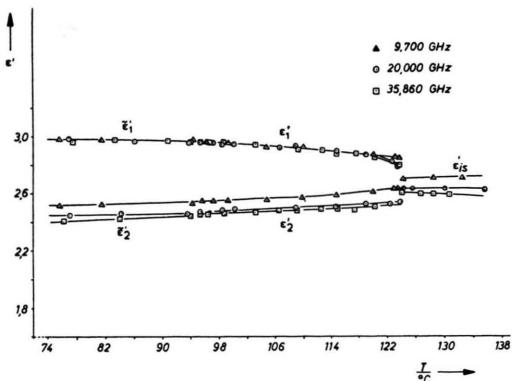


Abb. 7. Realteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-heptoxy-azoxobenzol.

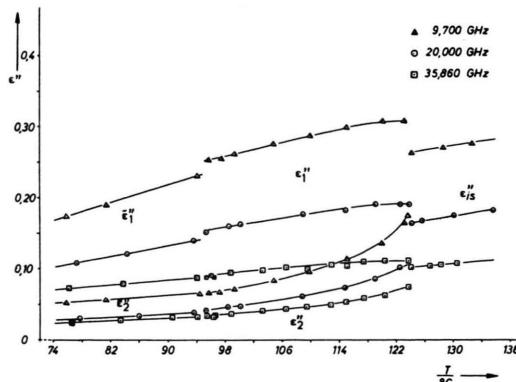


Abb. 8. Imaginärteil der Hauptdielektrizitätskonstanten von 4,4'-Di-n-heptoxy-azoxobenzol (die Indizes 1 und 2 sind vertauscht).

## Diskussion

### a) Mittlere Polarisierbarkeit und Dipolmoment

Die Darstellung von  $\epsilon_{is}^*$  in der komplexen Ebene ergibt COLE-Kreise<sup>8</sup>. Sie sind in den Abb. 9 bis 12 jeweils für eine Temperatur am Klärpunkt und eine höhere gezeichnet. Die bei Radiofrequenzen gemessenen Werte sind den Arbeiten von MAIER und MEIER<sup>2,3</sup> sowie WEISE<sup>4</sup> entnommen; bei p-Azoxianisol wurden ferner die Mikrowellenmeßpunkte von CARR und SPENCE<sup>5</sup> und CARR<sup>6</sup> aufgetragen; sie liegen ebenfalls auf den COLE-Kreisen. Der linke Schnittpunkt jedes Kreises mit der  $\epsilon'$ -Achse ergibt die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'_{\infty is}$  der kurzweligen Seite der betrachteten Dispersionsstufe. Aus ihr kann nach der CLAUSIUS-MOSOTTI-Beziehung

$$\frac{\epsilon'_{\infty is} - 1}{\epsilon'_{\infty is} + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4 \pi}{3} N_L \cdot \bar{\alpha}$$

die mittlere Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha}$  des Gesamt moleküls und nach der ONSAGER-Beziehung<sup>9</sup>:

$$\left\{ \frac{\epsilon'_{0 is} - 1}{\epsilon'_{0 is} + 2} - \frac{\epsilon'_{\infty is} - 1}{\epsilon'_{\infty is} + 2} \right\} \frac{M}{\varrho} = \frac{3 \epsilon'_{0 is} (\epsilon'_{\infty is} + 2) 4 \pi N_L \mu^2}{(2 \epsilon'_{0 is} + \epsilon'_{\infty is}) (\epsilon'_{0 is} + 2) 9 k T}$$

das permanente Dipolmoment  $\mu$  berechnet werden. Dabei ist:  $M$  das Molekulargewicht,  $\varrho$  die Dichte (nach SACKMANN<sup>10</sup>),  $N_L$  die LOSCHMIDTSche Zahl. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. MAIER und BAUMGARTNER<sup>11</sup> führten recht genaue Messungen der statischen Molekularpolarisation an benzolischen Lösungen dieser Verbindungen aus, konnten jedoch das Dipolmoment nicht genau angeben, da sie den Anteil der Verschiebungspolarisation nicht experimentell, sondern nur durch Addition

<sup>8</sup> K. S. COLE u. R. H. COLE, J. Chem. Phys. **9**, 342 [1941].

<sup>9</sup> L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

<sup>10</sup> Herrn Professor Dr. H. SACKMANN, Halle, danke ich für die Mitteilung dieser Dichtewerte.

<sup>11</sup> W. MAIER u. G. BAUMGARTNER, Z. Naturforschg. **7a**, 172 [1952].

-alkyloxy-	$T$ °C	$\epsilon_0$ is	$\epsilon_\infty$ is	$\rho$ gem <sup>-3</sup>	$\bar{\alpha} \cdot 10^{25}$ cm <sup>3</sup>	$\mu$ D	$\mu_L$ D
-methoxy-	135,4	5,702	3,027	1,1438	356	2,04	2,21
	140,8	5,647	3,013	1,1389	356	2,06	
-butyloxy-	137,4	4,435	2,680	1,0160	473	2,13	2,22
	140,8	4,410	2,660	1,0131	471	2,14	
-hexyloxy-	128,5	4,032	2,569	0,9817	545	2,26	2,20
	140,8	3,953	2,553	0,9723	547	2,27	
-heptyloxy-	124,5	3,876	2,546	0,9689	586	2,25	2,20
	134,7	3,815	2,532	0,9594	588	2,27	

Tab. 2. Mittlere Polarisierbarkeiten und Dipolmomente der untersuchten Moleküle aus der Reihe der 4,4'-Di-n-alkoxy-azoxybenzole.

der Atomfraktionen ermitteln konnten. Aus ihren Werten wurde unter Verwendung der hier erhaltenen mittleren Polariserbarkeit  $\bar{\alpha}$  das Dipolmoment neu berechnet. Es ist in der Spalte  $\mu_L$  der Tab. 2 aufgeführt. Die bei den zwei Temperaturen bestimmten  $\bar{\alpha}$ -Werte differieren bei jedem Molekül um weniger als 0,5%; die Abweichungen sind nicht systematisch. Der relative Fehler von  $\bar{\alpha}$  liegt unter 1%. Überraschend gut ist die Übereinstimmung der  $\mu_L$ -Werte aller Moleküle untereinander. Dagegen weichen die nach ONSAGER berechneten Dipolmomente etwas von den aus den Lösungsmessungen ermittelten ab. Bei der jeweils höheren Temperatur erhält

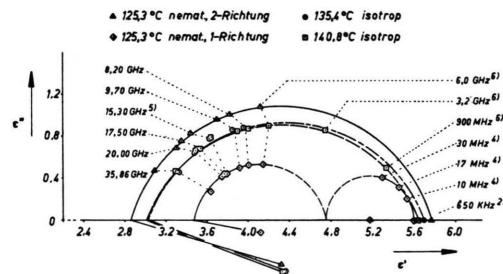


Abb. 9. 4,4'-Di-n-methoxy-azoxybenzol: Cole-Kreise.

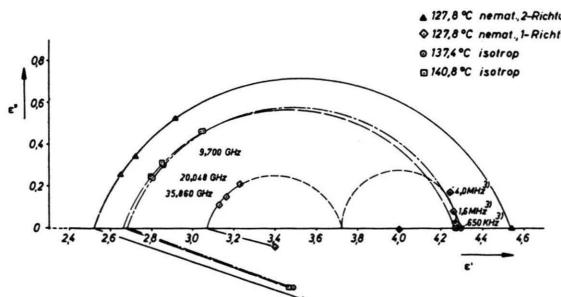


Abb. 10. 4,4'-Di-n-butoxy-azoxybenzol: Cole-Kreise.

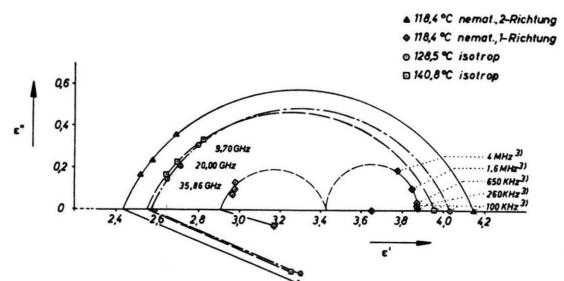


Abb. 11. 4,4'-Di-n-hexyloxy-azoxybenzol: Cole-Kreise.

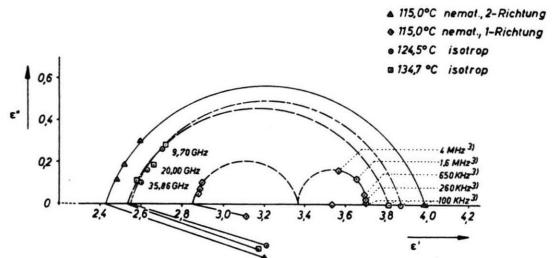


Abb. 12. 4,4'-Di-n-heptyloxy-azoxybenzol: Cole-Kreise.

man etwas größere Dipolmomente, die außerdem mit wachsender Moleküllänge zunehmen. Die Abweichungen, die durchaus im üblichen Rahmen liegen, sind damit zu erklären, daß der ONSAGER-Ansatz die Verhältnisse noch nicht genau genug beschreibt.

### b) Relaxationszeiten

Für die nematische Phase werden in Tab. 3 die Dipolrelaxationszeiten bei gleichem Ordnungsgrad aller Substanzen ( $S = 0,547$ ) angegeben. Da nach MAIER und SAUPE<sup>12</sup> der Ordnungsgrad  $S$  eine Funktion von  $T V^2_{n,l} / T_k V^2_{n,k}$  ist ( $T$ : absolute Tempera-

<sup>12</sup> W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. 15 a, 287 [1960].

tur,  $V_n$ : Molvolumen, Index k: Werte am Klärpunkt), die für alle nematischen Substanzen gilt, kann aus dem bekannten Temperaturgang von  $S$  und der Dichte einer Substanz die zu einem bestimmten nematischen Ordnungsgrad gehörende Temperatur jeder nematischen Substanz berechnet werden, sobald ihre Dichte bekannt ist. Hier wurden die theoretischen Werte von  $S$  von SAUPE und MAIER<sup>13</sup>, die mit ihren aus der diamagnetischen Suszeptibilität gefundenen recht gut übereinstimmen, sowie die Dichtewerte von SACKMANN<sup>10</sup> zur Temperaturberechnung verwendet. Die Darstellung von  $\epsilon_1^*$  und  $\epsilon_2^*$  in der komplexen Ebene ergibt Halbkreise (in den Abb. 9 bis 12 enthalten), deren Mittelpunkte unter der  $\epsilon'$ -Achse liegen, so daß eine Beschreibung nach COLE und COLE<sup>8</sup> möglich ist. Für die normalflüssige Phase wurden die Relaxationszeiten  $\tau_{is}$  (in Tab. 3 enthalten) bei den Temperaturen ermittelt, bei denen auch die Dipolmomente berechnet wurden. Der Fehler von  $\tau_1$  ist bei der Methoxy- und der Butoxyverbindung kleiner als 10%, bei der Hexoxy- und der Heptoxy-Verbindung kleiner als 20%. Bei diesen beiden Verbindungen kann  $\beta_1$  nur geschätzt werden (eingeklammerte Werte in Tab. 3). Wählt man höhere Temperaturen, so liegen die Mikrowellenmeßpunkte weiter oben auf den COLE-Kreisen. Die zu einer speziellen  $\epsilon_1'$ -Dispersion im Radiofrequenzbereich gehörenden Punkte liegen dann nahe an der  $\epsilon'$ -Achse. Die dazugehörige Relaxationszeit  $\tau_1'$  könnte dann nur mit geringerer Genauigkeit angegeben werden. Der relative Fehler von  $\tau_{is}$ ,  $\tau_1'$  und  $\tau_2$  ist kleiner als 10%.

Das permanente Dipolmoment dieser Moleküle setzt sich zusammen aus dem starr mit der Mittelgruppe verbundenen Moment der NO-Gruppe sowie den Momenten der beiden Endgruppen, die um die Para-Achse der Benzolringe drehbar sind und von den 4,4'-Di-n-alkoxy-azobenzolen aus Teil I<sup>1</sup> bekannt sind. Die Relaxationszeit  $\tau_{is}$  setzt sich zusammen aus der Relaxationszeit für die Orientierung des Endgruppenmomentes, der Relaxationszeit für die Einstellung der Längskomponente des Mittelgruppenmomentes (durch Rotation des Moleküls um eine Querachse) und der Relaxationszeit für die Orientierung der Querkomponente dieses Mittelgruppenmomentes (durch Rotation des Moleküls um seine Längsachse). Diese Relaxationszeiten unterscheiden sich nicht sehr stark, so daß sie nicht ge-

trennt werden können, bedingen aber einen relativ großen Verteilungsparameter  $\beta_{is}$ .  $\tau_{is}$  ist daher bei diesen Molekülen (Hexyl-Verbindung:  $T = 128,5^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{is} = 8,10 \cdot 10^{-11}$  sec,  $\beta_{is} = 0,25$ ) größer als bei denjenigen aus der Reihe der 4,4'-Di-n-alkoxy-azobenzole (Hexyl-Verbindung:  $T = 125,2^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{is} = 3,42 \cdot 10^{-11}$  sec,  $\beta_{is} = 0,17$ <sup>1</sup>), bei welchen ja nur der zuerst genannte Mechanismus für die Dipolorientierung auftritt. Die in der isotropen Phase noch enthaltene Orientierung der Längskomponente des Mittelgruppenmoments durch Rotation um eine Querachse ist in der nematischen Phase, wie MAIER und MEIER<sup>3</sup> fanden, mit einer ungewöhnlich langen Relaxationszeit  $\tau_1'$  verbunden, da das zwischenmolekulare Wechselwirkungspotential, das für das Zustandekommen der nematischen Phase verantwortlich ist<sup>14</sup>, überwunden werden muß. Bei Mikrowellenfrequenzen kann sich diese Längskomponente nur durch eine unvollständige Drehung über den Winkel zwischen der optischen Achse der nematischen Schicht und der Moleküllängsachse einstellen. Eine solche Bewegung ist möglich, solange die nematische Ordnung unvollständig ist ( $S < 1$ ). Wie MEIER<sup>15</sup> gezeigt hat, ist damit nur ein unwesentlicher Beitrag zur Orientierungspolarisation in 1-Richtung verbunden. Einen wesentlichen Anteil an dieser stellt bei  $S < 1$  die Querkomponente des Mittelgruppenmoments. Für die Einstellung der BOLTZMANN-Verteilung ist eine Rotation um die Moleküllängsachse erforderlich, welche kaum behindert ist. Die hierzu gehörende Relaxationszeit überlagert sich mit derjenigen, die mit der Einstellung des Endgruppenmoments verbunden ist, zur Relaxationszeit  $\tau_1$ . Diese ist deshalb kleiner als  $\tau_{is}$  (bezogen auf die zu  $\tau_1$  gehörende Temperatur). Danach ist auch  $\beta_1$  kleiner als  $\beta_{is}$ . In 2-Richtung sind für die Einstellung der Gleichgewichtsverteilung folgende Prozesse zu erwarten: Durch Drehung des Moleküls um die Längsachse wird die Orientierung der Querkomponente des Mittelgruppenmoments bewirkt. Durch Rotation der Endgruppen stellen sich deren Partialmomente ein. Die Längskomponente des Mittelgruppenmoments kann sich über die zuvor erwähnte unvollständige Drehung über den Winkel zwischen der optischen Achse der nematischen Schicht und der Moleküllängsachse orientieren; sie liefert jetzt einen nennenswerten Beitrag zur Orientierungspolarisation. In die Relaxationszeit  $\tau_2$  gehen hauptsächlich die

<sup>13</sup> A. SAUPE u. W. MAIER, Z. Naturforschg. 16 a, 816 [1961].

<sup>14</sup> W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. 14 a, 882 [1959].

<sup>15</sup> G. MEIER, Dissertation Freiburg 1960.

-alkyloxy-	T °C	S	$\tau_1 \cdot 10^{11}$ sec	$\beta_1$	$\tau_2 \cdot 10^{11}$ sec	$\beta_2$	$\tau_{is} \cdot 10^{11}$ sec	$\beta_{is}$	$\tau'_1 \cdot 10^8$ sec	$\beta_1$	$\tau'_1/\tau_{is}$
-methyloxy-	125,3	0,547	2,53	0,15	3,29	0,18	—	—	0,43	0	—
	135,4	0	—	—	—	—	3,20	0,23	—	—	135
	140,8	0	—	—	—	—	2,96	0,23	—	—	—
-butyloxy-	127,8	0,547	3,92	0,16	5,67	0,21	—	—	1,58	0	—
	137,4	0	—	—	—	—	4,68	0,22	—	—	338
	140,8	0	—	—	—	—	4,50	0,22	—	—	—
-hexyloxy-	118,4	0,547	6,82	(0,17)	8,61	0,25	—	—	2,47	0	—
	128,5	0	—	—	—	—	8,10	0,25	—	—	305
	140,8	0	—	—	—	—	6,27	0,25	—	—	—
-heptyloxy-	115,0	0,547	8,21	(0,13)	9,22	0,20	—	—	3,67	0	—
	124,5	0	—	—	—	—	9,39	0,21	—	—	391
	134,7	0	—	—	—	—	7,59	0,20	—	—	—

Tab. 3. Relaxationszeiten der untersuchten 4,4'-Di-n-alkoxy-azoxybenzole.

mit den beiden ersten Mechanismen verknüpften Relaxationszeiten ein.  $\tau_2$  ist daher kleiner als  $\tau_{is}$  (wieder auf die Temperatur in der nematischen Phase bezogen), aber wegen des Beitrages der Längskomponenten des Mittelgruppenmoments zur Orientierungspolarisation größer als  $\tau_1$ . Für die Verteilungsparameter gilt dann:  $\beta_1 < \beta_2 < \beta_{is}$ . Bei allen Relaxationszeiten beobachtet man ein Ansteigen mit wachsender Moleküllänge.

Nach den Vorstellungen, die der Theorie von MAIER und SAUPE<sup>12, 14</sup> über den nematischen Zustand zugrunde liegen, sollte die Verzögerung der Relaxationszeit für die Orientierung der Längskomponente des Mittelgruppenmoments, die zwischen der normalflüssigen und der nematischen Phase auftreten muß, bei allen Substanzen gleich sein, wenn sie im selben Ordnungszustand sind. In der isotropen Phase kann die zugehörige Relaxationszeit aus der COLE-Verteilung nicht isoliert werden; sie wird daher näherungsweise gleich  $\tau_{is}$  am Klärpunkt gesetzt. Das Verhältnis  $\tau'_1/\tau_{is}$  kann bei der Butyl-, der Hexyl- und der Heptyl-Verbindung mit befriedigender Genauigkeit als gleich angesehen werden, wenn man die Genauigkeit der Relaxationszeit- und Ordnungsgradbestimmungen berücksichtigt; für p-Azoxyanisol ergibt sich ein abweichender Wert.

### Schluß

Aus den hier durchgeführten Messungen der Dielektrizitätskonstanten der normalflüssigen Phase

im Mikrowellenbereich und bekannten Messungen im Radiofrequenzgebiet konnte die mittlere Polarisierbarkeit des Gesamt moleküls direkt berechnet werden. Nach ONSAGER wurde das Dipolmoment berechnet und innerhalb der Genauigkeit bei allen vier Molekülen als gleich groß gefunden. Ein Vergleich mit Werten, die aus der bekannten Molpolarisation (gemessen an verdünnten benzolischen Lösungen) unter Verwendung der hier gefundenen mittleren Polarisierbarkeit berechnet wurden, lieferte Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. Da sich die BOLTZMANN-Verteilung für das starr mit der Mittelgruppe des Moleküls verbundene Partialmoment der N-O-Gruppe nur durch Rotation des Gesamt moleküls einstellen kann, ergeben sich höhere Dipolrelaxationszeiten als bei den früher untersuchten Molekülen aus der Reihe der 4,4'-Di-n-alkoxy-azobenzole. Diese besitzen nur Partialmomente in den Endgruppen, welche sich über einen inneren Freiheitsgrad orientieren können. Außerdem findet man bei den hier untersuchten Molekülen in der isotropen Phase größere Relaxationszeiten als in der nematischen, in der  $\tau_2 > \tau_1$  ist, da hier die Dipoleinstellung durch Rotation um eine Querachse bei Mikrowellenfrequenzen nur noch über einen ganz bestimmten engen Winkelbereich möglich ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Elektrowerkstoffe in Freiburg i. Br. durchgeführt. Dessen Direktor, Herrn Professor Dr. REINHARD MECKE, danke ich für sein förderndes Interesse und für die Bereitstellung von Institutsmitteln.