

die (durch  $\zeta$  nummerierten) Niveaus eines  $J, M, |m|$ -Blocks besonders engabständig sind (also eine evtl. unberücksichtigt gebliebene Störung den größten Effekt hätte), war die Wiedergabe der Frequenzverschiebung deutlich schlechter (extremer Fehler 50%) als in dem Bereich weitabständiger Niveaus (durchschnittlicher Fehler 1%). Vermutlich spielt auch hier die vernachlässigte Wechselwirkung zwischen interner Rotation und Schwingungen eine Rolle. Für  $m=0$  tritt der übliche Stark-Effekt des starren asymmetrischen Kreisels auf. Aus den Stark-Satelliten der Übergänge  $m=0, 2_{02}-3_{03}$  und  $2_{21}-3_{22}$ , die für beide Komponenten  $\mu_a$  und  $\mu_b$  ausreichend empfindlich sind, ergeben sich folgende Dipolmoment-Komponenten

$$\mu_a = (1,71 \pm 0,02) \text{ D},$$

$$\mu_b = (0,62 \pm 0,02) \text{ D},$$

nachdem das Modulationsfeld in der Absorptionszelle durch Ausmessen des Stark-Effektes von OCS nach MARSHALL und WEBER<sup>21</sup> geeicht worden war. Das Resultat stimmt gut mit Werten überein, die man bei einer vektoriellen Zusammensetzung der üblicherweise verwendeten Bindungsmomente erhält. Nach dieser wären die relativen Vorzeichen von  $\mu_a$  und  $\mu_b$  so beschaffen, daß das Dipolmoment annähernd parallel zur Richtung CF verlief.

Die wegen der Größe der Matrizen z.T. sehr umfangreichen Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 7040 der Universität Freiburg durchgeführt.

Wir danken Herrn Dr. R. PETER, auf den eine erste rechentechnische Formulierung des Problems (für die Rechenanlage Siemens 2002) zurückgeht, sowie Herrn Dr. H. DREIZLER für die Durchsicht des Manuskriptes. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben die vorliegende Arbeit durch Sachmittel gefördert.

<sup>21</sup> S. A. MARSHALL u. J. WEBER, Phys. Rev. **105**, 1502 [1957].

## Polymorphie bei kristallin-flüssigen Substanzen: Smektische Trimorphie<sup>1</sup>

D. DEMUS und H. SACKMANN

mit Untersuchungen von

G. KUNICKE, G. PELZL und R. SALFFNER

Institut für Physikalische Chemie mit Metall- und Werkstofflaboratorium  
der Universität Halle (Saale)

(Z. Naturforsch. **23 a**, 76—83 [1968]; eingegangen am 10. August 1967)

Some substances with 3 smectic and in part also 1 nematic modification have been prepared. The relations of miscibility of their liquid crystalline modifications in binary systems have been investigated by means of a hot-stage microscope. By the use of our rule of selective miscibility and the observation of the textures the smectic modifications could be arranged into the groups smectic A, C and B. The so far investigated properties of these liquid crystalline modifications point to structures of the same kind for all modifications of the same group.

Die bisher beschriebenen Mischbarkeitsuntersuchungen an Stoffen mit kristallin-flüssigen (kr.-fl.) Modifikationen in binären Systemen<sup>2,3</sup> zeigten, daß neben der lange bekannten allgemeinen Unterscheidung zwischen nematischen (n) und smektischen (s) Formen eine weitergehende Kennzeichnung der verschiedenen smektischen Modifikationen möglich ist. Auf Grund der in binären Systemen aufgefundenen *lückenlosen* Mischbarkeitsbeziehungen zwischen kr.-fl. Modifikationen reiner Stoffe können nämlich die bisher untersuchten smektischen Modifikationen

3 Gruppen mit den heuristischen Bezeichnungen A, B und C zugeordnet werden. Es findet sich nie eine *lückenlose* Mischbarkeitsbeziehung zwischen solchen Modifikationen, die verschiedenen Gruppen angehören. Dieser Sachverhalt wird kurz *Mischbarkeitsauswahlregel* genannt.

Die bei mikroskopischer Untersuchung im polarisierten Licht beobachteten Bilder (allgemein als Texturen bezeichnet) derjenigen kr.-fl. Modifikationen, die *einer Gruppe* auf Grund der lückenlosen Mischbarkeitsbeziehungen zugeordnet wurden, zeigen charakteristische Gemeinsamkeiten. Die Texturen der zu *verschiedenen Gruppen* gehörenden

<sup>1</sup> 13. Mitteilung der Reihe: Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen.



Modifikationen sind dagegen bei entsprechender Arbeitsweise verschieden. Dadurch geht der Einteilung der kr.-fl. Modifikationen nach ihrem Mischbarkeitsverhalten eine entsprechende Einteilung nach ihren Texturen parallel.

Die bisher aufgefunde Polymorphie an Substanzen mit kr.-fl. Modifikationen ist in Tab. 1 dargestellt. Hierbei sind die temperaturabwärts am Klärpunkt (Klp) aus der isotropen (is) Schmelze erscheinenden Modifikationen und ihre weiteren Umwandlungen bei den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  zusammengefaßt. Die Substanzen sind bezüglich der kr.-fl. Modifikationen mono-, di-, und trimorph.

	Klp	$T_1$	$T_2$
a)	is	n	
b <sub>1</sub> )	is	s <sub>A</sub>	
b <sub>2</sub> )	is	s <sub>C</sub>	
c <sub>1</sub> )	is	n	s <sub>A</sub>
c <sub>2</sub> )	is	n	s <sub>C</sub>
d <sub>1</sub> )	is	s <sub>A</sub>	s <sub>B</sub>
d <sub>2</sub> )	is	s <sub>A</sub>	s <sub>C</sub>
e <sub>1</sub> )	is	n	s <sub>A</sub> s <sub>B</sub>
e <sub>2</sub> )	is	n	s <sub>A</sub> s <sub>C</sub>

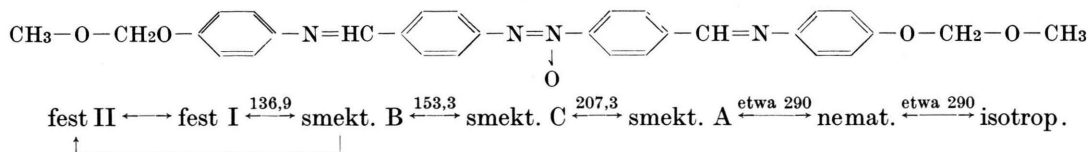
Tab. 1.

Es ist eine Einteilung erforderlich, welche die Zugehörigkeit der Modifikationen zu den nematischen und smektischen Modifikationen und die Aufteilung der smektischen Modifikationen nach den oben genannten Kriterien auf die Gruppen A, B und C berücksichtigt.

In Tab. 1 ist die kr.-fl. Polymorphie solcher Substanzen enthalten, die bis zu 2 smektische Modifikationen aufweisen. Es erhebt sich die Frage, welche Erweiterung dieses Polymorphieschema der kr.-fl. Zustände erfährt, wenn Substanzen mit *smektischer Trimorphie* einbezogen werden. Zunächst ergeben sich die zusätzlichen allgemeinen Fälle

- f) is s<sub>I</sub> s<sub>II</sub> s<sub>III</sub>  
 g) is n s<sub>I</sub> s<sub>II</sub> s<sub>III</sub>

#### Nr. 80. p,p'-Azoxybenzal-bis-(p-methoxy-methylenoxyanilin)



<sup>2</sup> H. SACKMANN u. Mitarb., zuletzt 12. Mitteilung, Z. physik. Chem. Leipzig, im Druck.

<sup>3</sup> H. SACKMANN u. D. DEMUS, Mol. Crystals **2**, 81 [1966].

je nachdem, ob neben 3 smektischen Modifikationen noch eine nematische Modifikation aufgefunden wird (kr.-fl. Tetramorphismus, Fall g) oder nicht. Von besonderem Interesse sind dabei folgende Fragen:

1. Können die *smektischen* Modifikationen dieser Stoffe den bisher bekannten Gruppen A, B und C zugeordnet werden, oder werden neue Gruppen smektischer Modifikationen aufgefunden?
2. In welcher Reihenfolge entstehen diese kr.-fl. Modifikationen temperaturabwärts bzw. temperaturlaufwärts?

Es wurden gezielte Synthesen vorgenommen, die zu den nachfolgend genannten smektisch trimorphen Substanzen führten. An diesen Substanzen konnten dann die Untersuchungen hinsichtlich der Texturen und der Mischbarkeitseigenschaften vorgenommen werden.

## 1. Die Substanzen

Im Anschluß an die Liste in der letzten Mitteilung<sup>2</sup> wurden die Substanzen fortlaufend numeriert und die gefundenen Schmelz- und Umwandlungstemperaturen in den folgenden Umwandlungsschemata wiedergegeben. Die eingetragenen Zahlen stellen die gefundenen Umwandlungstemperaturen in der Celsiuskala dar.

Die kurze Charakteristik der mikroskopisch im polarisierten Licht beobachteten Texturen bedient sich der bereits früher von uns verwendeten Nomenklatur<sup>3,4</sup>.

Die spezielle Kennzeichnung der smektischen Modifikationen ergibt sich aus den in Abschnitt 3 beschriebenen Mischbarkeitsuntersuchungen.

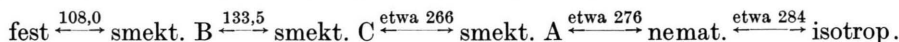
Mit Ausnahme der Substanz Nr. 82 wurden die Substanzen erstmalig synthetisiert.

<sup>4</sup> H. ARNOLD, D. DEMUS u. H. SACKMANN, Z. physik. Chem. Leipzig **222**, 15 [1963].

Smektisch B: Mosaiktextur oder pseudoisotrop; smektisch C: Schlierentextur; smektisch A: Fächertextur oder pseudoisotrop. Substanz bei Temperaturen des Klärpunkts stark zersetzlich. Die nematische Modifikation besitzt nur ein sehr kleines Existenzgebiet.

Darstellung durch Kondensation von p, p'-Azoxybenzaldehyd mit p-Methoxy-methylenoxyanilin<sup>5,6</sup> in heißem Äthanol. Diese und die folgenden Verbindungen wurden zur Reinigung aus Äthanol umkristallisiert.

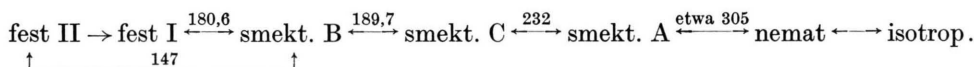
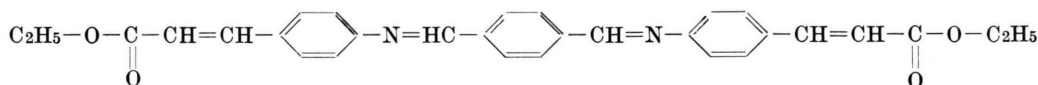
**Nr. 81.** p,p'-Azoxybenzal-bis-(p-n-butyloxy-methylenoxyanilin)



Smektisch B: ähnlich der Mosaiktextur; smektisch C: Schlierentextur; smektisch A und nematisch: pseudoisotrop. Substanz bei Temperaturen über 200°C stark zersetzlich.

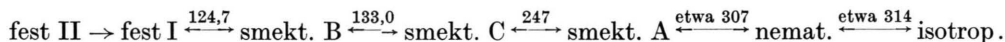
Darstellung entsprechend Nr. 80.

**Nr. 82.** Terephthalal-bis-(p-aminozimtsäureäthylester)



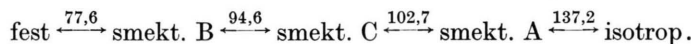
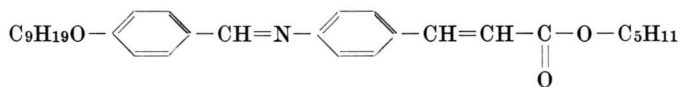
Smektisch B, A und nematisch: meist pseudoisotrop; smektisch C: Schlierentextur. Wegen sehr starker Zersetzung der Substanz konnte der Klärpunkt nicht bestimmt werden. Darstellung durch Kondensation von Terephthalaldehyd mit p-Aminozimtsäureäthylester<sup>7</sup> in heißem Äthanol. Nach VORLÄNDER<sup>8</sup> existieren 3 oder 4 kr.-fl-Formen und 2 feste Formen, nach HERRMANN<sup>9</sup> 3 kr.-fl-Formen. KARG<sup>10</sup> gibt 4 kr.-fl-Formen an.

**Nr. 83.** Terephthalal-bis-(p-aminozimtsäure-n-amylester)



Smektisch B, A und nematisch: meist pseudoisotrop; smektisch C: Schlierentextur. Substanz über 200°C stark zersetzlich. Darstellung entsprechend Nr. 82.

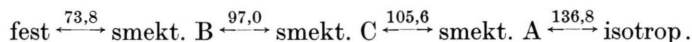
**Nr. 84.** p-n-Nonyloxybenzal-p-aminozimtsäure-n-amylester



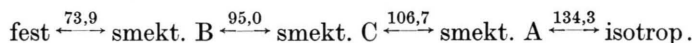
Smektisch B: Mosaiktextur; smektisch C: durchbrochene Fächertextur oder Schlierentextur; smektisch A: Fächertextur. Smektisch B und A traten auch pseudoisotrop auf. Darstellung durch Kondensation von p-n-Nonyloxybenzaldehyd und p-Aminozimtsäure-n-amylester in heißem Äthanol in Anlehnung an GABLER<sup>7</sup>.

Alle nachfolgenden Verbindungen zeigen bezüglich der Texturen das gleiche Verhalten wie Nr. 84. Sie wurden auch entsprechend Nr. 84 dargestellt.

**Nr. 85.** p-n-Decyloxybenzal-p-aminozimtsäure-n-amylester



**Nr. 86.** p-n-Dodecyloxybenzal-p-aminozimtsäure-n-amylester



<sup>5</sup> C. WEYGAND, R. GABLER u. N. BIRCAN, J. prakt. Chem. N. F. **158**, 266 [1941].

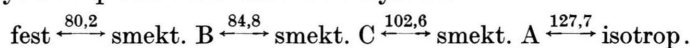
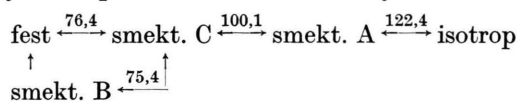
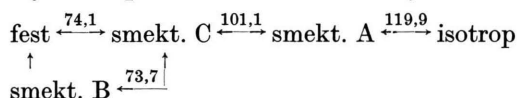
<sup>6</sup> N. BIRCAN, Dissertation, Leipzig 1940.

<sup>7</sup> R. GABLER, Dissertation, Leipzig 1939.

<sup>8</sup> D. VORLÄNDER, Chem. Ber. **70**, 1202 [1937].

<sup>9</sup> K. HERRMANN, Z. Kristallogr. Miner. Petrogr. Abt. A **92**, 49 [1935].

<sup>10</sup> K. KARG, Dissertation, Halle 1934, S. 8.

**Nr. 87. p-n-Octyloxybenzal-p-aminozimtsäure-iso-amylester****Nr. 88. p-n-Decyloxybenzal-p-aminozimtsäure-iso-amylester****Nr. 89. p-n-Dodecyloxybenzal-p-aminozimtsäure-iso-amylester**

Für die Zuordnung der smektischen Modifikationen der genannten Substanzen mit Hilfe von Mischbarkeitsbeziehungen in binären Systemen wurden die folgenden Substanzen benutzt:

**Nr. 28.** p,p'-Di-n-dodecyloxyazoxybenzol<sup>11</sup> mit einer smektischen Modifikation C.

**Nr. 50.** p-Äthoxybenzal-p-aminozimtsäureäthylester<sup>2</sup> mit den smektischen Modifikationen A und B.

**Nr. 71.** p-p'-Azoxyzimtsäure-di-n-octylester<sup>12</sup> mit den smektischen Modifikationen A und C.

**Nr. 79.** Terephthalal-bis-(p-methoxy-methylenoxyanilin)<sup>2</sup> mit den smektischen Modifikationen A und B.

**Nr. 90.** 4'-n-Hexyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure<sup>13</sup> mit den smektischen Modifikationen A und C.

## 2. Die Zustandsdiagramme

Die Zustandsdiagramme (isobare  $T$ - $x$ -Diagramme) wurden mikroskopisch zunächst nach der Kontaktmethode<sup>14</sup> untersucht. Dadurch erhält man die Temperaturen von Dreiphasenreaktionen, Maxima und Minima in den Umwandlungskurven, nicht aber deren Konzentrationslage im Zustandsdiagramm. Das so erhaltene schematische Zustandsdiagramm ist „temperaturrichtig“, aber unbestimmt bezüglich der Konzentrationen. Durch Untersuchung von Präparaten singulärer Konzentration wurden die meisten Zustandsdiagramme diesbezüglich ergänzt.

Im Anschluß an die früheren Mitteilungen<sup>2</sup> sind die Zustandsdiagramme römisch numeriert. Die Substanzen sind durch ihre Nummern in der Liste in arabischen Ziffern angegeben.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

Klp = Klärpunkt; U = Umwandlungstemperaturen der kr.-fl. Modifikationen mit den Indices 1, 2, 3 in der Reihenfolge, wie sie temperaturabwärts aufeinander folgen; Fp = Schmelzpunkt der Substanzen.

Die aus den Kontaktpräparaten erhaltenen Temperaturen von Dreiphasenreaktionen und Extrem-

werten der Umwandlungskurven sind in den Diagrammen in Celsiusgraden mit angegeben.

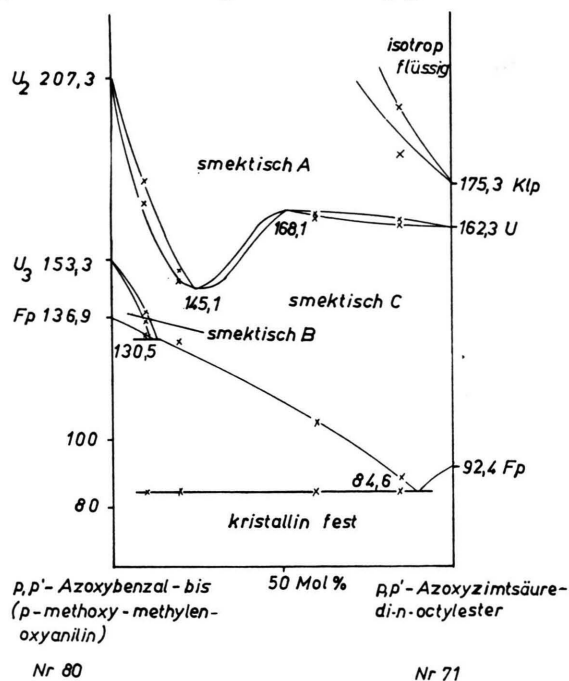


Abb. 1. Zustandsdiagramm von System CIII.

<sup>11</sup> D. DEMUS u. H. SACKMANN, Z. physik. Chem. Leipzig **222**, 127 [1963].

<sup>12</sup> G. PELZL, D. DEMUS u. H. SACKMANN, Z. physik. Chem. Leipzig, im Druck.

<sup>13</sup> H. SACKMANN u. Mitarb., folgende Mitteilung in Z. Naturforsch. **23a**, 84 [1968].

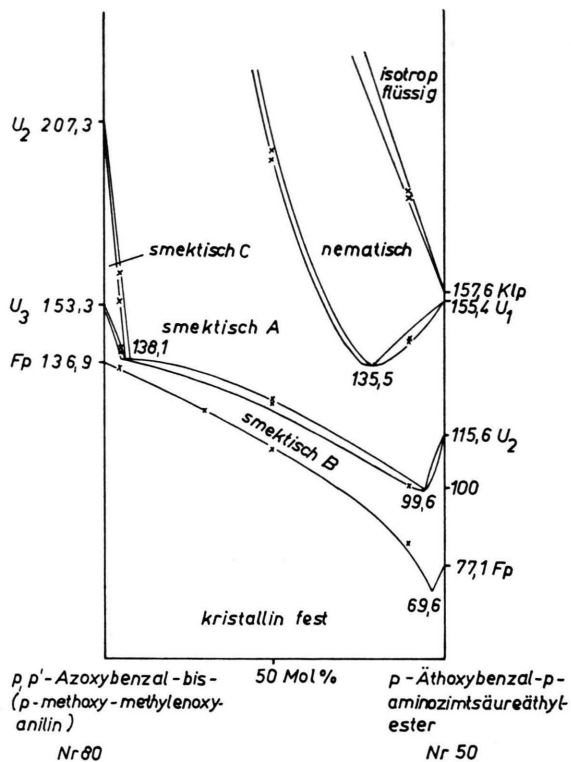


Abb. 2. Zustandsdiagramm von System CIV.

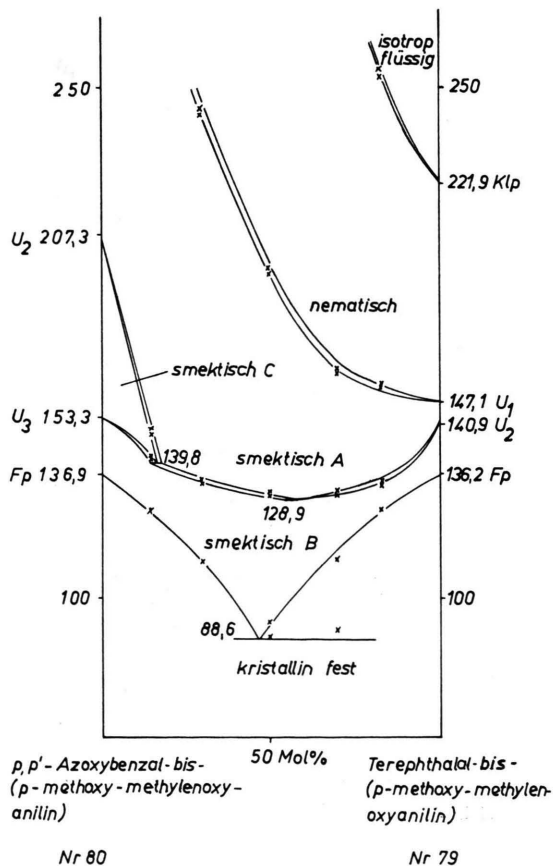


Abb. 3. Zustandsdiagramm von System CV.

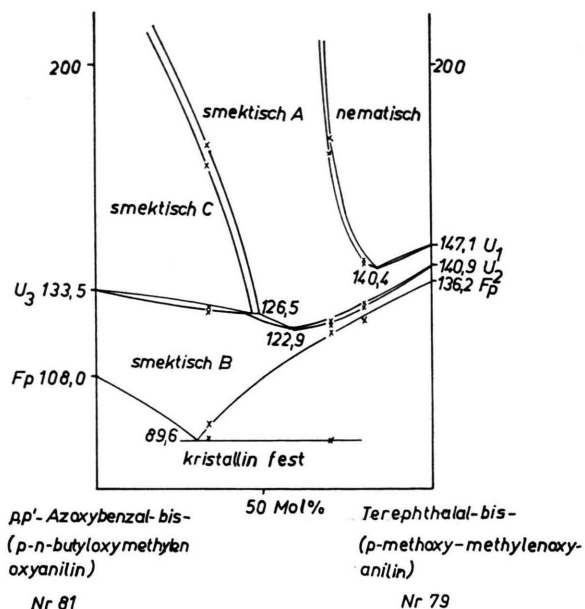


Abb. 4. Zustandsdiagramm von System CVI.

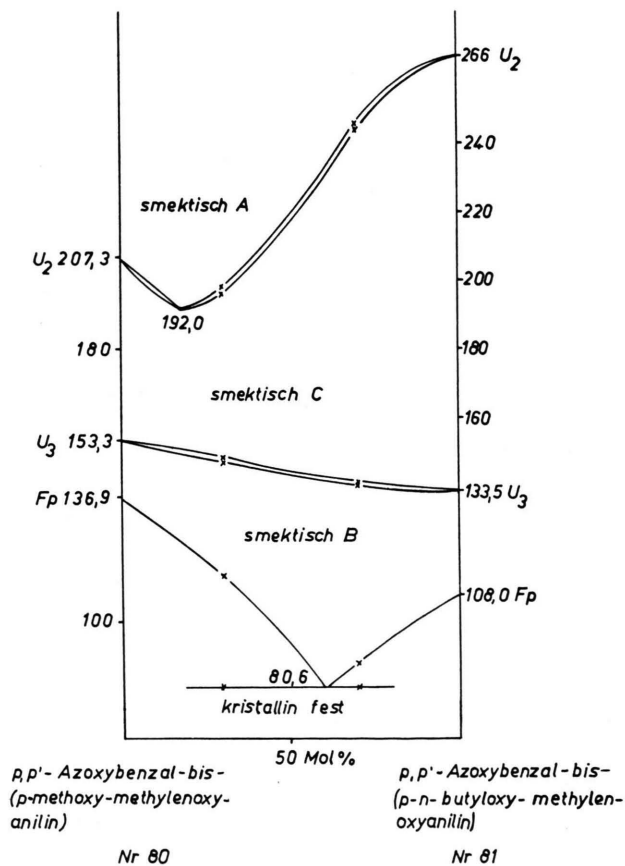
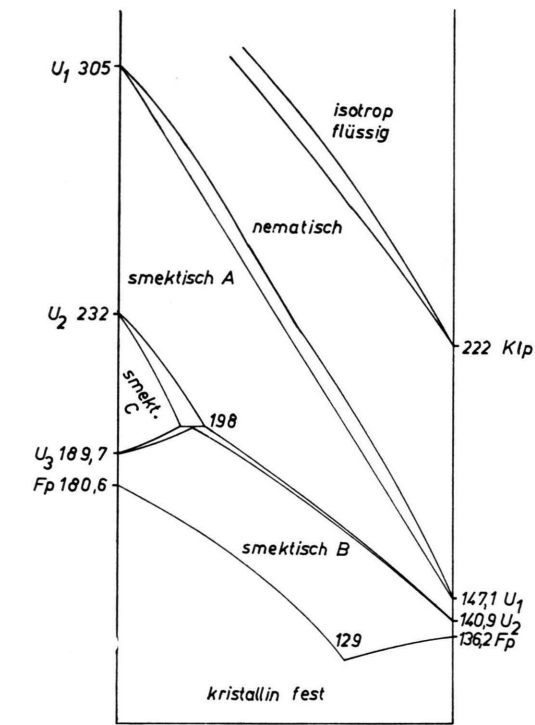


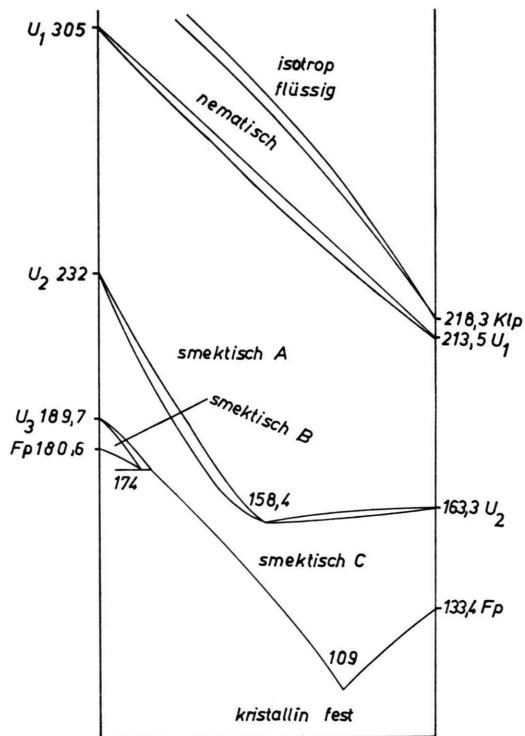
Abb. 5. Zustandsdiagramm von System CVII.



Terephthalat-bis-(p-aminosäureäthylester) Nr 82

Terephthalat-bis-(p-methoxy-methylenoxy-anilin) Nr 79

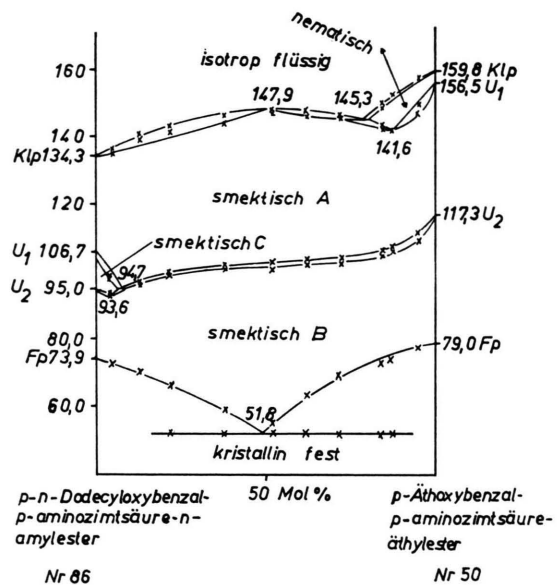
Abb. 6. Schematisches Zustandsdiagramm nach Kontaktpräparaten von System CVIII.



Terephthalat-bis-(p-aminosäureäthylester) Nr 82

4'-n-Hexyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure Nr 90

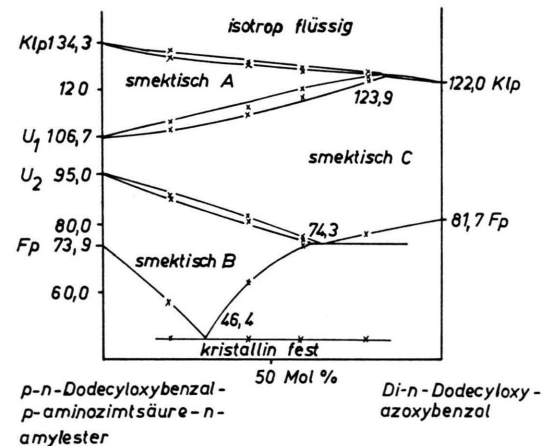
Abb. 7. Schematisches Zustandsdiagramm nach Kontaktpräparaten von System CIX.



p-n-Dodecyloxybenzal-p-aminosäure-n-amyloester Nr 86

p-Äthoxybenzal-p-aminosäure-äthylester Nr 50

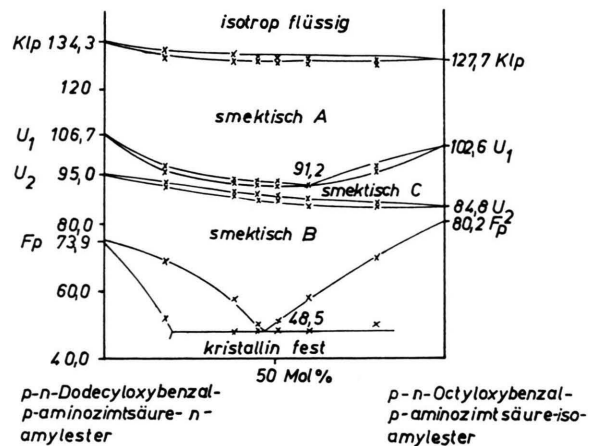
Abb. 8. Zustandsdiagramm von System CX.



p-n-Dodecyloxybenzal-p-aminosäure-n-amyloester Nr 86

Di-n-Dodecyloxy-azoxybenzol Nr 28

Abb. 9. Zustandsdiagramm von System CXI.



p-n-Dodecyloxybenzal-p-aminosäure-n-amyloester Nr 86

p-n-Octyloxybenzal-p-aminosäure-iso-amyloester Nr 87

Abb. 10. Zustandsdiagramm von System CXII.



### 3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Die Anwendung der eingangs genannten Mischbarkeitsauswahlregel gestattet durch den Nachweis von Gebieten lückenloser Mischbarkeit zwischen 2 kr.-fl. Modifikationen verschiedener Substanzen im binären System die Zuordnung derselben zu einer gemeinsamen Gruppe. Auf Grund der in Abschnitt 2 dargestellten Mischbarkeitsuntersuchungen besitzen die Substanzen Nr. 80, 81, 82, 86 und 87 smektische Modifikationen der Kennzeichnung A, C und B. Die Substanzen Nr. 80, 81 und 82 weisen zusätzlich noch eine nematische Modifikation auf:

Mit Hilfe der Substanz Nr. 71 (mit den smektischen Modifikationen A und C) als Komponente in System CIII (Abb. 1) wurden die beiden bei höheren Temperaturen existierenden smektischen Modifikationen der Substanz Nr. 80 als smektische A und C-Phasen ermittelt. Die Kombination derselben Substanz Nr. 80 mit den Substanzen Nr. 50 und Nr. 79, welche über smektische Phasengebiete A und B verfügen, ergab die Zustandsdiagramme CIV und CV (Abb. 2 und 3). Wie man sieht, muß nun nach der Mischbarkeitsauswahlregel die Tieftemperaturmodifikation der Nr. 80 den smektischen Phasen B zugeordnet werden, während die Zuordnung der Hochtemperaturmodifikation zur Gruppe der A-Phasen bestätigt wird. Auch bei Substanz Nr. 81 (System CVI in Abb. 4) erhalten die Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen die Kennzeichnung A und B.

Mit der Kombination Nr. 80–Nr. 81 in System CVII (Abb. 5) werden die oben genannten Zuordnungen bestätigt, und zugleich kann die Mitteltemperaturmodifikation der Nr. 81 der Gruppe der C-Phasen zugeteilt werden.

In ähnlicher Weise vollzieht sich die Zuordnung der smektischen Modifikationen der Substanzen Nr. 82, 86 und 87 in den binären Systemen CVIII bis CXII (Abb. 6 bis 10).

Die Texturphänomene der kr.-fl. Modifikationen gehen mit den Mischbarkeitseigenschaften parallel. Die mit Hilfe der vorstehenden Mischbarkeitsuntersuchungen klassifizierten kr.-fl. Modifikationen verhalten sich dementsprechend: die nematischen Modifikationen erscheinen pseudoisotrop oder in der marmorierten Textur, die Modifikationen smektisch A pseudoisotrop oder in der Fächertextur, smektisch C in der smektischen Schlierentextur oder in der durchbrochenen Fächertextur, smektisch B in der Mosaiktextur oder pseudoisotrop<sup>3, 4</sup>.

Die kr.-fl. Modifikationen der in der Liste des Abschnitts 1 genannten Substanzen Nr. 83, 84, 85, 88 und 89 zeigten entsprechende Texturen und konnten auf Grund dieser Texturbeobachtung den genannten 4 Gruppen zugeteilt werden. Auf Mischbarkeitsuntersuchungen konnte daher verzichtet werden. Diese Zuordnung auf Grund von Texturen wird weiter wesentlich unterstützt durch die Tatsache, daß Nr. 83 ein Homologes von Nr. 82 und Nr. 84 und Nr. 85 ein Homologes von Nr. 86 darstellt. Die Substanzen Nr. 88 und 89 sind Homologe von Nr. 87. Erfahrungsgemäß erfolgt das Auftreten der kr.-fl. Polymorphie und die Lage der Umwandlungstemperaturen in homologen Reihen in regelmäßiger Abwandlung bei Veränderung der Gliederzahl der Reihe, so daß aus dem bekannten Verhalten eines Gliedes der Reihe ohne weiteres auf das Verhalten benachbarter Glieder geschlossen werden darf, insbesondere wenn keine Änderung in der Zahl der kr.-fl. Modifikationen auftritt. Dies ist in den genannten Fällen verwirklicht.

Damit ist die kr.-fl. Polymorphie (Tab. 1) um folgende Varianten vermehrt:

f) is  $s_A$   $s_C$   $s_B$

g) is n  $s_A$   $s_C$   $s_B$ .

Die beiden in der Einleitung aufgeworfenen Fragen sind beantwortet:

Die smektischen Modifikationen der behandelten smektisch trimorphen Substanzen gehören alle den Gruppen A, B und C an. Die bisher nur in smektischem Monomorphismus oder Dimorphismus aufgefundenen Modifikationen A, B und C können auch an einer Substanz gemeinsam in smektischer Trimorphie auftreten. Das ist ein besonders starker Hinweis dafür, daß die auf Grund der Mischbarkeits- und Texturmerkmale getroffene Einteilung der smektischen Modifikationen eine strukturelle Basis besitzt.

Die Beantwortung der zweiten Frage durch die aufgefundene Reihenfolge  $s_A$ — $s_C$ — $s_B$  erlaubt ein näheres Eingehen auf das Strukturproblem.

Fügt man nämlich die obigen neuen Ergebnisse zur smektischen Trimorphie in das Schema der Tab. 1 ein, so ergibt sich bezüglich der Reihenfolge der Modifikationen zunächst unverändert folgendes: Treten nematische Modifikationen auf, so stellen diese stets das bei der höchsten Temperatur existierende kr.-fl. Phasengebiet dar. Treten smektische Modifikationen der Gruppe A auf, so stellen diese

stets das bei den höchsten Temperaturen existierende *smektische Phasengebiet* dar.

Dies ergibt eine bemerkenswerte Parallele zu älteren röntgenographischen Untersuchungen smektischer Phasen von HERRMANN<sup>9</sup>. Sie wurden an einigen Substanzen ausgeführt, deren kr.-fl. Polymorphie nach unserer obigen Systematik zu den Gruppen

- b<sub>1</sub>) is s<sub>A</sub>
- c<sub>1</sub>) is n s<sub>A</sub>
- d<sub>1</sub>) is n s<sub>A</sub> s<sub>B</sub>
- g) is n s<sub>A</sub> s<sub>C</sub> s<sub>B</sub>

gehört. HERRMANN erhielt nun Beugungserscheinungen jeweils gemeinsamer Art für die Modifikation A und für die Modifikation B. Nach seiner Interpretation der Beugungsdiagramme weisen die A-Phasen Molekülschichten auf, bei denen die weitgehend gestreckten Moleküle senkrecht auf den Schichtebenen stehen. Innerhalb dieser Schichten zeigen sie statistische Verteilung. Auch bei den B-Phasen stehen die Moleküle senkrecht zu den Schichtebenen, weisen dagegen innerhalb der Schichten eine Ordnung nach Art eines Kreuzgitters auf.

Verallgemeinert man diese Strukturbilder als repräsentativ für alle A und B-Modifikationen, so weisen alle B-Modifikationen eine höhere Ordnung als die A-Modifikationen auf, was in bemerkenswerter Parallele mit den obigen Befunden einhergeht, daß die B-Modifikationen stets Tieftemperaturformen gegenüber den A-Modifikationen darstellen.

In dem von HERRMANN weiter untersuchten Fall, wo neben einer A-Modifikation auch eine C-Modifikation vorlag, konnte kein Unterschied im Beugungsdiagramm zwischen den beiden Modifikationen nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, daß zwischen den C und A-Modifikationen größere Unterschiede im strukturellen Aufbau nicht bestehen. Verallgemeinert man diesen Befund wiederum, so erscheint es plausibel, daß auch die C-Modifikationen gegenüber den B-Modifikationen Hochtempe-

raturformen darstellen in Einklang mit der Reihenfolge der hier beschriebenen Fälle bei smektischem Trimorphismus (f und g).

Eine bemerkenswerte Unterstützung erhalten diese vermuteten Zusammenhänge durch die neueren kalorimetrischen Untersuchungen von ARNOLD und Mitarbeitern. Es zeigte sich nämlich, daß in den bisher untersuchten Fällen die Umwandlungswärmen der Modifikationen s<sub>B</sub>—s<sub>A</sub> weitaus größer sind als diejenigen der Modifikationen s<sub>C</sub>—s<sub>A</sub>, die mit ca. 100 Joule/Mol außerordentlich klein sind<sup>15,16</sup>.

Damit ergibt sich die Möglichkeit, den Polymorphismus kr.-fl. Substanzen, die Modifikationen vom nematischen und den drei smektischen Typen A, B und C aufweisen, unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu sehen.

Die bisher vollständigste Entfaltung polymorpher kr.-fl. Formen im Rahmen unserer Untersuchungen ist im Auftreten des kr.-fl. Tetramorphismus bei smektischem Trimorphismus zu beobachten, wie er im Fall g vorliegt.

- g) is n s<sub>A</sub> s<sub>C</sub> s<sub>B</sub>.

Ihm scheint eine mit steigender Temperatur stufenweise abnehmende molekulare Ordnung der Modifikationen von s<sub>B</sub>, s<sub>C</sub>, s<sub>A</sub>, n zum isotropen Zustand zu entsprechen.

Alle Fälle der Tab. 1 und obiger Fall f erscheinen als Abwandlung dieser Polymorphievariante g. Sie entstehen durch Ausfall einer oder mehrerer kr.-fl. Modifikationen.

In keinem Fall aber wird eine Vertauschung der Reihenfolge im Erscheinen der Modifikationen auf der Temperaturskala beobachtet. In allen Fällen von kr.-fl. Polymorphismus scheint daher die Modifikationsfolge der Formen unter den bisher allein beobachteten isobaren Bedingungen durch einen mit steigender Temperatur einhergehenden stufenweisen Ordnungsabbau der kr.-fl. Strukturen gekennzeichnet zu sein.

<sup>14</sup> L. KOFLER u. A. KOFLER, Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische Verlag Chemie, Weinheim 1954.

<sup>15</sup> H. ARNOLD u. P. ROEDIGER, Z. physik. Chem. Leipzig **231**, 407 [1966].

<sup>16</sup> H. ARNOLD, Mol. Crystals **2**, 63 [1966].