

verstehen, die sich aus dem Adsorptionsverhalten des entsprechenden Systems und einfachen räumlichen und elektrostatischen Erwägungen ergeben.

Molwärmemessungen, die zeigen sollen, ob den Linienbreiteübergängen entsprechende thermodynamische Phasenübergänge zuzuordnen sind, sind ebenso wie weitere Untersuchungen über den Einfluß der Belegung, der Form und der verschiedenen funktionellen Gruppen der adsorbierten Molekeln,

der Größe der bei der Adsorption angebotenen Hohlräume und der an ihren Wänden befindlichen Kationen im Gange.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeit durch Sachmittel. Zu Dank verpflichtet sind wir auch dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Finanzierung des Aufenthaltes von M. RÁLEK an unserem Institut.

## Untersuchung des Einflusses von Leitsalz auf die ESR-Spektren neutraler und geladener Radikale in flüssigen Kristallen

H. HAUSTEIN, K. MÖBIUS und K. P. DINSE

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1764—1768 [1969]; eingegangen am 14. August 1969)

In the course of an investigation of electrolytically generated radical ions in the nematic mesophase of liquid crystals, we studied the influence of supporting electrolyte on the degree of molecular ordering. In the case of the radical anion of tetracyanoethylene (TCNE<sup>-</sup>) electrolytic generation results in a lower degree of ordering than chemical generation with sodium iodide. By using the neutral radical perinaphthyl as a probe it was assured that the degree of ordering of the solvent is not disturbed by adding 0.1-m. tetrapropylammoniumperchlorate. A pronounced linewidth variation is observed for the chemically generated TCNE<sup>-</sup> which is attributed to spin density modulation by dynamic interaction with the Na<sup>+</sup> counter ion.

Löst man organische Radikale in isotropen Flüssigkeiten, so erhält man hochaufgelöste EPR-Spektren, aus denen aber nur die isotropen Anteile der *g*- und Hfs-Tensoren bestimmt werden können. Benutzt man dagegen flüssige Kristalle mit *nematischer* Mesophase als Lösungsmittel, so bleiben die Vorteile einer Flüssigkeit hinsichtlich der Auflösung der EPR-Spektren erhalten. Zusätzlich erlauben die beobachteten Verschiebungen der Hfs-Aufspaltungskonstanten  $\Delta a$  und des *g*-Faktors  $\Delta g$  beim Übergang von nematischer zu isotroper Phase, Rückschlüsse auf die Tensorkomponenten und das Vorzeichen von  $\pi$ -Spindichten zu ziehen.

Zur quantitativen Auswertung der beobachteten Verschiebungen ist die Kenntnis des Ordnungsparameters *P* erforderlich, der ein Maß für die Ausrich-

tung der Radikalmoleküle bezüglich des äußeren Magnetfeldes ist.

Die bisherigen EPR-Untersuchungen in flüssigen Kristallen beschränkten sich auf stabile, vornehmlich neutrale Radikale, wie z. B. Perinaphthyl (PNT)<sup>1-3</sup>, Triphenylmethyl<sup>3</sup>, Vanadylacetylacetonat<sup>4, 5</sup>. Als einziges Ionenradikal wurde bisher das chemisch reduzierte Tetracyanoäthylen<sup>-</sup> (TCNE<sup>-</sup>) in nematischer Phase untersucht<sup>6</sup>.

Um die Untersuchungsmethode — EPR in flüssigen Kristallen — auf neue Molekülklassen auszudehnen, versuchten wir, von aromatischen Kohlenwasserstoffen Radikal-Anionen elektrolytisch in dem flüssigen Kristall *p,p'*-Azoxyanisol (PAA) zu erzeugen. Für die elektrolytische Radikalerzeugung<sup>7</sup> benötigt man ein Leitsalz genügend hoher Zersetzung-

Sonderdruckanforderungen erbeten an H. HAUSTEIN, Bundesgesundheitsamt Berlin, D-1000 Berlin 33, Corrensplatz 1.

<sup>1</sup> S. H. GLARUM u. J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **44**, 2884 [1966].

<sup>2</sup> H. R. FALLE u. G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. **11**, 299 [1966].

<sup>3</sup> K. MÖBIUS, H. HAUSTEIN u. M. PLATO, Z. Naturforsch. **23 a**, 1626 [1968].

<sup>4</sup> S. H. GLARUM u. J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **46**, 55 [1967].

<sup>5</sup> D. H. CHEN u. G. R. LUCKHURST, Trans. Faraday Soc. **65**, 656 [1969].

<sup>6</sup> A. CARRINGTON u. G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. **8**, 401 [1964].

<sup>7</sup> A. H. MAKI u. D. H. GESKE, J. Chem. Phys. **33**, 825 [1960].



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 digitalized 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.

spannung. Das in isotropen Flüssigkeiten bewährte Leitsalz Tetrapropylammoniumperchlorat (TPAP) erwies sich glücklicherweise als geeignet, da es gut löslich ist und in PAA dissoziiert vorliegt.

Da dieses Leitsalz in verhältnismäßig hoher Konzentration eingesetzt werden muß ( $\approx 0,1\text{-m.}$ ), haben wir untersucht, ob der Ordnungsgrad des Lösungsmittels und der Ordnungsparameter der Radikale durch den Leitsalzzusatz drastisch herabgesetzt werden. Als Testradikale wählten wir das neutrale Perinaphthenyl und das Radikalanion Tetracyanoäthylen<sup>-</sup>, da beide Radikale beim Übergang von isotroper zu nematischer Phase verhältnismäßig große  $\Delta a$ - und  $\Delta g$ -Werte zeigen.

## 1. Experimentelles

Die EPR-Messungen wurden an einem hochauflösenden AEG-Spektrometer vom Typ 20 X mit 125 kHz Feldmodulation vorgenommen (20 cm Polschuhdurchmesser — X-Band)<sup>8</sup>. Für die Magnetfeldmessung stand ein AEG-Protonenresonanz-Feldmesser zur Verfügung; die Protonenresonanzfrequenz und die Klystronfrequenz wurden mit einem Hewlett-Packard-Zähler (5245 L) und den Zusatzgeräten 2590 B und 5252 A gemessen.

Die  $g$ -Faktoren wurden absolut gemäß

$$g = C \cdot \nu / \nu_p$$

bestimmt, worin  $\nu$  die Mikrowellenfrequenz,  $\nu_p$  die Protonenresonanzfrequenz am Ort der EPR-Probe und  $C = \gamma_p' \hbar / \mu_B$  bedeuten ( $\gamma_p'$  gyromagnetisches Verhältnis des Protons bezogen auf die Meßlösung der NMR-Sonde,  $\mu_B$  Bohrsches Magneton). Zur Messung des statischen Magnetfeldes im Resonator diente eine zylinderförmige Probe, die 0,5-m. CuSO<sub>4</sub> in dest. H<sub>2</sub>O enthielt. Für diese Sonde gilt<sup>9</sup>

$$C = 3,0419845 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \text{ ppm.}$$

Die Proben temperatur wurde mit einer kommerziellen Temperier Vorrichtung (AEG) variiert, der Temperaturfehler liegt bei  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Der relative Meßfehler der  $g$ -Faktoren beträgt  $\pm 2 \text{ ppm}$ , der absolute Fehler der Aufspaltungskonstanten liegt bei  $\pm 5 \text{ mOe}$ .

Die kristalline Flüssigkeit PAA hat ihre nematische Phase im Temperaturintervall  $118^\circ\text{C} \leq t \leq 135^\circ\text{C}$ <sup>10</sup>. Reines PAA leitet den Strom nicht und wird bis zu typischen Ionisierungsspannungen nicht zersetzt. Die Sprungtemperaturen der Phasenübergänge bleiben auf  $\pm 1^\circ$  bei der Zugabe von TPAP bis zu einer Konzentration von 0,1-m. erhalten. Als Hochvakuum-Elektrolysezelle innerhalb des Resonators verwendeten wir eine Quarzküvette mit zwei Platinelektroden. Das PAA (Schuchardt, München) wurde mehrfach aus Benzol/

Heptan-Lösungen umkristallisiert. Das Leitsalz TPAP wurde aus dem TPA-Hydroxyd (Serva, Heidelberg) durch Neutralisation mit Perchlorsäure dargestellt. Die Darstellung von PNT wurde bereits früher beschrieben<sup>3</sup>. TCNE (EGA-Chemie, Steinheim) wurde ohne weitere Reinigung benutzt.

## 2. Theorie

Die Theorie der magnetischen Wechselwirkung in flüssigen Kristallen mit nematischer Mesophase wurde bereits an anderer Stelle behandelt<sup>3</sup>. Deshalb werden hier die Ergebnisse nur kurz zusammengefaßt.

In der Schwarmtheorie<sup>11</sup> nematischer Flüssigkeiten wird die Orientierung der einzelnen Schwarmmoleküle bezüglich der Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen im Schwarm durch den mikroskopischen Ordnungsgrad  $S$  beschrieben:

$$S = \frac{1}{2} (1 - 3 \overline{\cos^2 \Theta}). \quad (1)$$

Hierin bedeutet  $\Theta$  den Winkel zwischen einer Moleküllängsachse und der Schwarmvorzugsrichtung, gemittelt wird über alle Moleküle im Schwarm oder über die Zeit bei Betrachtung eines einzelnen Moleküls.

Beim Übergang von der isotropen zur nematischen Phase beobachtet man eine Verschiebung der  $g$ -Faktoren  $\Delta g_{\text{exp}}$  und der Hfs-Konstanten  $\Delta a_{\text{exp}}$ , die mit den theoretischen Verschiebungen  $\Delta g_{\text{theor}}$  und  $\Delta a_{\text{theor}}$  über den Ordnungsparameter  $P$  der Radikale verknüpft sind:

$$\Delta g_{\text{exp}} = \Delta g_{\text{theor}} \cdot P, \quad \Delta a_{\text{exp}} = \Delta a_{\text{theor}} \cdot P. \quad (2, 3)$$

Hierin ist der Ordnungsparameter  $P$  definiert durch

$$P = \langle \overline{\Psi} | 1 - 3 \cos^2 \beta | \overline{\Psi} \rangle. \quad (4)$$

$\beta$  ist der Winkel zwischen der Normalen der Molekülebene und der Richtung des äußeren Magnetfeldes.  $\Psi$  ist die MO-Wellenfunktion des  $\pi$ -Systems, die sich in der üblichen LCAO-Näherung aus den  $p_z$ -Atomorbitalen aufbaut. Die Theorie liefert

$$\Delta g_{\text{theor}} = \frac{1}{6} (g_{xx} + g_{yy} - 2 g_{zz}), \quad (5)$$

$$\Delta a_{\text{theor}} = \frac{1}{6} (A_{xx} + A_{yy} - 2 A_{zz}), \quad (6)$$

worin die  $g_{kk}$  und  $A_{kk}$  die Hauptwerte der entsprechenden Tensoren sind. Nach McCONNELL und STRATHDEE<sup>12</sup> erhält man bei Berücksichtigung der

<sup>8</sup> F. SCHNEIDER, W. HEINZE u. W. SUDARS, AEG-Mitt. **55**, 232 [1965].

<sup>9</sup> E. KLEIN, K. MÖBIUS u. H. WINTERHOFF, Z. Naturforsch. **22 a**, 1704 [1967].

<sup>10</sup> A. SAUPE u. W. MAIER, Z. Naturforsch. **16 a**, 816 [1961].

<sup>11</sup> A. SAUPE, Angew. Chem. **80**, 99 [1968].

<sup>12</sup> H. M. McCONNELL u. J. STRATHDEE, Mol. Phys. **2**, 129 [1959].

Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit allen Kernen im Radikal (in Oe)

$$\Delta a_i = -g_{li} \mu_K \left\{ \frac{1}{60} \left( \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} \right)^3 \cdot Q_i^\pi - \sum_{j \neq i} \frac{B_{ij}}{R_{ij}^3} Q_j^\pi \right\}. \quad (7)$$

Hierin bedeutet  $R_{ij}$  die Entfernung zwischen dem Kern  $i$ , dessen  $\Delta a_i$  berechnet werden soll, und den Knotenpunkten der einzelnen  $2p_z^j$ -AO's. In nematischer Phase hat  $B_{ij}$  die Form

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{27}{2a^2} + \left( 2a^3 + 7a^2 + 16a + 26 + \frac{27}{a} + \frac{27}{2a^2} \right) e^{-2a} \right\} \quad (8)$$

mit  $a = (Z_{\text{eff}}/2a_0) R_{ij}$ .

Folgende Zahlenwerte wurden für die einzelnen Parameter verwendet<sup>13-16</sup>:

$$\begin{aligned} a_0 &= 0,529 \text{ \AA}; \quad \mu_K = 5,0505 \cdot 10^{-24} \text{ erg Oe}^{-1}; \\ g_H &= 5,583; \quad g_{C^{13}} = 1,404; \quad g_{N^{14}} = 0,4035; \\ R_{CC} &= 1,39 \text{ \AA}; \quad R_{CH} = 1,09 \text{ \AA}; \quad R_{CN} = 1,36 \text{ \AA}; \\ Z_{\text{eff}}^C &= 3,18; \quad Z_{\text{eff}}^N = 3,90. \end{aligned}$$

Die  $R_{ij}$ -Werte wurden für einheitliche Bindungswinkel von  $120^\circ$  bei angenommener Planarität trigonometrisch berechnet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### *Perinaphthenyl:*

Setzt man der PNT/PAA-Lösung das Leitsalz TPAP bis zu einer Konzentration von 0,1 m zu, so ändern sich die  $\Delta a$ - und  $\Delta g$ -Werte nicht meßbar. Die

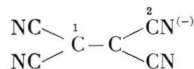
Werte stimmen mit den Ergebnissen überein, über die bereits berichtet wurde<sup>3</sup>. Auch wenn man typische Ionisierungsspannungen an die Zelle legt, werden die Meßergebnisse nicht beeinflusst. Offenbar beeinflusst Leitsalz dieser Konzentration weder den Ordnungsparameter  $P$  der Radikale noch den Ordnungsgrad  $S$  des Lösungsmittels.

#### *Tetracyanoäthylen<sup>-</sup>:*

TCNE läßt sich sowohl chemisch mit NaJ (TCNE<sup>-</sup> (chem.)) als auch elektrolytisch mit z. B. TPAP als Leitsalz (TCNE<sup>-</sup> (elektr.)) zum Radikalanion TCNE<sup>-</sup> reduzieren. Die gemessenen  $g$ -Faktoren und Aufspaltungskonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Hfs-Spektren von TCNE<sup>-</sup> (elektr.) in isotroper und nematischer Phase haben etwa das erwartete Intensitätsverhältnis. Die *isotropen* Spektren von TCNE<sup>-</sup> (elektr.) und TCNE<sup>-</sup> (chem.) unterscheiden sich nicht, Aufspaltungskonstanten und  $g$ -Faktoren stimmen mit den Meßwerten in dem isotropen Lösungsmittel Tetrahydrofuran überein<sup>17</sup>. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Spektren in nematischer Phase drastisch je nach Erzeugungsart: TCNE<sup>-</sup> (chem.) zeigt beim Übergang zur nematischen Phase des PAA eine ausgeprägte Verbreiterung aller Hfs-Linien mit  $M_I \neq 0$ . In Abb. 1 ist das Spektrum von TCNE<sup>-</sup> (chem.) am Umschlagpunkt ( $\vartheta = 135^\circ \text{C}$ ) zwischen nematischer und isotroper Phase wiedergegeben. Stellt man die — in der Mitte der EPR-Probe gemessene — Temperatur genau auf die Sprungtemperatur zwischen der nema-

		$a_N$	$a_C^1$	$a_C^2$	$g$
isotrop $\vartheta = 145^\circ \text{C}$	TCNE <sup>-</sup> (chem.)	1,574 (5)	— 2,17 (1)	9,27 (1)	2,002775 (4)
	TCNE <sup>-</sup> (elektr.)	1,570 (5)	— 2,17 (1)	9,27 (1)	2,002774 (4)
nematisch $\vartheta = 120^\circ \text{C}$	TCNE <sup>-</sup> (chem.)	0,685 (5)	?	8,93 (1)	2,002842 (4)
	TCNE <sup>-</sup> (elektr.)	1,213 (5)	— 5,57 (1)	9,07 (1)	2,002811 (4)

Tab. 1. Experimentelle Aufspaltungskonstanten (in Oe) und  $g$ -Faktoren von chemisch und elektrolytisch erzeugtem TCNE<sup>-</sup> in den verschiedenen Phasen des PAA.



<sup>13</sup> E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965].

<sup>14</sup> H. KOPFERMANN, Kernmomente, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1956.

<sup>15</sup> A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theorie, John Wiley & Sons, New York 1961.

<sup>16</sup> C. A. COULSON, Valence, Oxford University Press, London 1961.

<sup>17</sup> W. D. PHILLIPS, J. C. ROWELL u. S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **33**, 626 [1960].

tischen und der isotropen Phase des PAA ein, so kann man die Überlagerung zweier etwa gleichintensiver EPR-Spektren beobachten, die sich sofort dem TCNE<sup>-</sup> in isotroper und in nematischer Phase zuordnen lassen. Setzt man der Lösung TCNE/NaJ/PAA geringe Mengen TPAP ( $\approx 10^{-2}$ -m.) zu, so erhält man sowohl in isotroper als auch in nematischer

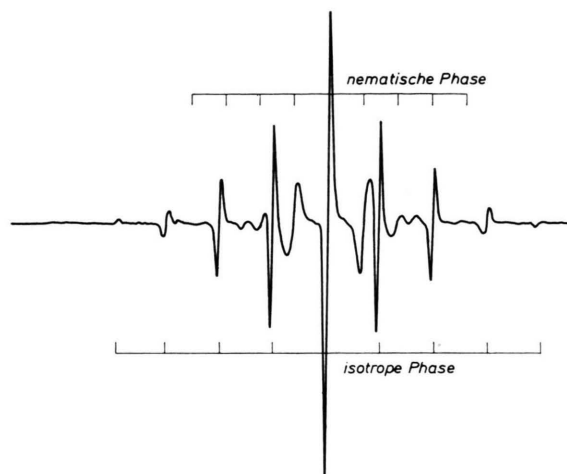


Abb. 1. Überlagerung der EPR-Spektren des TCNE<sup>-</sup> (chem.) in isotroper und nematischer Phase des PAA. Meßtemperatur 134 °C.

Phase die gleichen Spektren wie von dem TCNE<sup>-</sup> (elektr.). Kühlt man die Probe unter den Schmelzpunkt der Lösung ab, so findet man ein Spektrum mit Aufspaltungskonstante und  $g$ -Faktor des isotropen Flüssigkeitsspektrums. Die Linienbreite nimmt um den Faktor 2 zu. Möglicherweise werden die Na<sup>+</sup>-Ionen durch die ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen des Leitsalzes ausgefällt. Beim Zusatz von Tetrapropylammoniumjodid an Stelle von TPAP erhält man ebenfalls das Spektrum des TCNE<sup>-</sup> (elektr.), jedoch mit zum Rand hin verbreiterten Linien. Wir halten dies für einen starken Hinweis dafür, daß der Linienbreiteneffekt durch Spindichtemodulation infolge dynamischer Wechselwirkung mit dem Na<sup>+</sup>-Gegenion verursacht wird. Da die Linienbreite nicht mit  $M_I$  alterniert<sup>18</sup>, muß die Äquivalenz der vier Stickstoffkerne bei der Modulation der Spindichte durch das Gegenion erhalten bleiben. Die hohe Spindichte an den C-Atomen der zentralen Brücke macht es plau-

sibel, daß das Gegenion dort lokalisiert ist. Um einen Linienbreiteneffekt hervorzurufen, muß  $\omega\tau \approx 1$  erfüllt sein<sup>18</sup> (mit  $\tau$  = Lebensdauer einer bestimmten Konfiguration (1) oder (2),  $\omega = \gamma(a_N^{(1)} - a_N^{(2)})$ , wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des Elektrons ist und (1) bzw. (2) das Ionenpaar bzw. das „freie“ Ion bedeuten). Da beim Übergang zur isotropen Phase alle Hfs-Komponenten sprunghaft wieder scharf werden, muß sich das Produkt  $\omega\tau$  beim Phasenübergang merklich ändern. Für  $\tau$  ist diese Änderung plausibel, da sich  $\eta/T \sim \tau$  beim Übergang zur isotropen Phase sprunghaft erhöht<sup>19</sup> ( $\eta$  = Viskosität,  $T$  = absolute Temperatur). Innerhalb des nematischen Bereiches konnten wir keinen signifikanten Einfluß der Temperatur auf die Linienverbreiterung beobachten. Die Verschiebungen  $\Delta a$  beim Übergang von isotroper zu nematischer Phase sind in Tab. 2 zusammengefaßt. In Übereinstimmung mit der Theorie<sup>20</sup> erhält man für alle

		exp.	theor.	$P$
TCNE <sup>-</sup> (chem.)	$\Delta a_N$	-0,889	-0,992	0,89
	$\Delta a_C^1$	—	-7,70	—
	$\Delta a_C^2$	-0,340	-0,350	0,97
TCNE <sup>-</sup> (elektr.)	$\Delta a_N$	-0,357	-0,992	0,36
	$\Delta a_C^1$	-3,4	-7,70	0,44
	$\Delta a_C^2$	-0,20	-0,350	0,55

Tab. 2. Experimentelle und theoretische Verschiebungen  $\Delta a$  (in Oe) des TCNE<sup>-</sup> beim Übergang von isotroper zu nematischer Phase des PAA.  $\Delta a_{\text{theor}}$  wurde nach Gln. (7) und (8) mit McLachlanschen Spindichten für  $P=1$  berechnet.  $P$  bestimmt sich aus  $\Delta a_{\text{exp}}/\Delta a_{\text{theor}}$ .

Positionen positive Spindichten. Es ist auffallend, daß die Verschiebungen  $\Delta a$  und  $\Delta g$  beim TCNE<sup>-</sup> (chem.) etwa doppelt so groß sind wie beim TCNE<sup>-</sup> (elektr.). Berechnet man den Ordnungsparameter  $P$  aus der beobachteten Verschiebung  $\Delta a$  für TCNE<sup>-</sup> (chem.), so erhält man in Übereinstimmung mit FALLE und LUCKHURST<sup>2</sup> den überraschend hohen Wert  $P \approx 0,9$ . Ordnungsparameter, die größer als der Ordnungsgrad des reinen PAA sind, sollten nur an sehr großen, langgestreckten Molekülen auftreten, wie z. B. an Vanadyl-Chelaten beobachtet wurde<sup>4, 20a</sup>.

<sup>18</sup> E. DEBOER u. E. L. MACKOR, J. Phys. Chem. **86**, 1513 [1964].

<sup>19</sup> R. S. PORTER, E. M. BARRALL u. J. F. JOHNSON, J. Chem. Phys. **45**, 1452 [1966].

<sup>20</sup> P. M. RIEGER u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 2795 [1962].



Bei der Berechnung von  $\Delta a_{\text{theor}}$  gehen kritisch die effektiven Kernladungen  $Z_{\text{eff}}$  und die Spindichten an den einzelnen Positionen des Radikals ein. Es überrascht daher nicht, daß man wegen der Fehlermöglichkeiten bei der Berechnung von  $\Delta a_{\text{theor}}$  für die verschiedenen Positionen unterschiedliche Ordnungsparameter erhält. Die relative Abweichung der Ordnungsparameter unterschiedlicher Positionen sollte jedoch nicht von der Erzeugungsmethode abhängen. Das deutet möglicherweise darauf hin, daß die unterschiedlichen  $\Delta a_{\text{exp}}$  nicht allein durch einen unterschiedlichen Ordnungsparameter erklärt werden können. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß trotz der Zugabe von Leitsalz in der für die elektrolytische

<sup>20a</sup> Berechnet man den Ordnungsparameter  $P$  aus  $\Delta g$  gemäß <sup>3</sup>

$$P = 2 \Delta g_{\text{exp}} / (g_{\text{iso}} - g_{\text{zz}}),$$

so erhält man für TCNE<sup>-</sup> (chem.)  $P = 0,34$  und für TCNE<sup>-</sup> (elekt.)  $P = 0,17$ . Zwar zeigen diese Werte das richtige Verhältnis bezüglich der unterschiedlichen Radikalerzeugungsmethoden, jedoch stimmen die Absolutwerte mit den aus  $\Delta a$  bestimmten Ordnungspaarmetern nicht überein. Für diese Abweichung kennen wir bisher keine Begründung.

Radikalerzeugung erforderlichen Konzentration die Ordnung der Radikale weitgehend erhalten bleibt. Damit können auch bei elektrolytisch erzeugten Radikationen die Vorteile der flüssigen Kristalle als Lösungsmittel ausgenutzt werden. Es scheint, daß der Ordnungsgrad des Lösungsmittels PAA durch den Leitsalz-Zusatz nicht geändert wird, denn das neutrale Radikal PNT zeigt in der Lösung PNT/PAA/TCNE<sup>-</sup> (elekt.)/TPAP den gleichen Ordnungsparameter wie in der Lösung PNT/PAA. Dieser Befund deckt sich mit den kürzlich veröffentlichten Ergebnissen von CHEN und LUCKHURST<sup>5</sup>, die am System Vanadylacetylacetonat/PAA bei Zusatz von Fremdstoffen bis zu einer Konzentration von 5 Mol-Proz. (= 0,25-m.) keine wesentliche Änderung des Ordnungsparameters feststellen.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER sind wir für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Meßgeräten und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

## EPR-Untersuchung an elektrolytisch erzeugten Semichinonen in flüssigen Kristallen

H. HAUSTEIN \*, K. MÖBIUS und K. P. DINSE

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1768—1771 [1969]; eingegangen am 29. August 1969)

Electrolytically generated semiquinone radical ions have been studied in the nematic mesophase of p-azoxyanisole by EPR methods. The degree of molecular ordering of benzo-, naphtho-, and anthrasemiquinones varied from 0.085, 0.18 to 0.20, respectively. The observed shifts of the hfs splitting constants and the  $g$  factors are in reasonable agreement with theoretical predictions. The negative sign of the  $C_1^{13}$  splitting constant of benzosemiquinone has been confirmed.

Löst man organische Radikale in isotropen Flüssigkeiten, so erhält man hochaufgelöste EPR-Spektren, aus denen aber nur die isotropen Anteile der  $g$ - und Hfs-Tensoren bestimmt werden können. Benutzt man dagegen flüssige Kristalle mit nematischer Mesophase, so bleiben die Vorteile einer Flüssigkeit hinsichtlich der Auflösung der EPR-Spektren erhalten. Zusätzlich erlauben die beobachteten Verschiebungen der Hfs-Aufspaltungskonstanten  $\Delta a$  und des  $g$ -Faktors  $\Delta g$  beim Übergang von nematischer zu

isotroper Phase, Rückschlüsse auf die Tensorkomponenten und das Vorzeichen von  $\pi$ -Spindichten zu ziehen.

Zur quantitativen Auswertung der beobachteten Verschiebungen ist die Kenntnis des Ordnungsparameters  $P$  erforderlich, der ein Maß für die Ausrichtung der Radikalmoleküle bezüglich des äußeren Magnetfeldes ist.

Die bisherigen EPR-Untersuchungen in flüssigen Kristallen beschränken sich im wesentlichen auf

Sonderdruckanforderungen erbeten an Priv.-Doz. Dr. K. MÖBIUS, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstr. 20.

\* Neue Adresse: Bundesgesundheitsamt, 1000 Berlin 33, Corrensplatz 1.