

- [142] A. Conix, Makromol. Chem. 26, 226 (1958).
 [143] W. Griehl u. S. Neue, Faserforsch. Textiltech. 5, 423 (1954).
 [144] K. Ueberreiter u. R. Götze, Makromol. Chem. 29, 61 (1959).
 [145] H. Batzer, Makromol. Chem. 10, 13 (1953).
 [146] S. P. Matveeva u. V. A. Mjagkov, Khim. Volokna 1, 18 (1959).
 [147] H. Zimmermann, Faserforsch. Textiltech. 13, 481 (1962).
 [148] D. G. Bush, L. J. Kunzelsauer u. S. H. Merrill, Anal. Chem. 35, 1250 (1963).
 [149] W. Kern, R. Munk, A. Sabel u. K. H. Schmidt, Makromol. Chem. 17, 201 (1956).
 [150] D. H. Reed, F. E. Critchfield u. D. K. Elder, Anal. Chem. 35, 571 (1963).
 [151] G. Challa, Makromol. Chem. 38, 105 (1960).
 [152] N. M. Kvasha, E. T. Meskina u. G. E. Knovalova in A. B. Pakshver: Volokna Sinteticheskikh polimerov. Khimiya, Moskau 1970, S. 284.
 [153] I. M. Ward, Trans. Faraday Soc. 53, 1406 (1957); H. M. Koepp u. H. Werner, Makromol. Chem. 32, 79 (1959); C.-Y. Chu, J. Polym. Sci. Part B 2, 1069 (1964).
 [154] H. Batzer u. H. Mangold, Makromol. Chem. 62, 78 (1963).
 [155] N. G. Gaylord u. S. Rosenbaum, J. Polym. Sci. 39, 545 (1959).
 [156] SNV-Normvorschrift 195591 (1964).
 [157] E. Schindler, Obernburg, persönliche Mitteilung.
- [158] G. Farrow, E. S. Hill u. P. L. Weinle in H. F. Mark, N. G. Gaylord u. N. M. Bikales: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Interscience, New York 1969, Bd. 11, S. 1.
 [159] J. G. Cook: Handbook of Textile Fibres. Merrow Publishing Co. Watford, Herts. 1968, 4. Aufl. Bd. 2.
 [160] Literaturangaben bei: S. Morimoto in H. F. Mark, S. M. Atlas u. E. Cernia: Man-Made Fibers. Interscience, New York 1968, Bd. 3, S. 47.
 [161] W. Beckmann u. H. Hammacher, Bayer Farbenrevue Nr. 22 (1972).
 [162] V. Krentz u. M. Sodnik, Text.-Prax. 26, 168 (1971).
 [163] M. Helmstedt, E. Hagen u. E. Schröder, Plaste Kaut. 3, 165 (1969).
 [164] D. Funes-Hartmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1971.
 [165] H. Zahn, Melland Textilber. 53, 1317 (1972).
 [166] G. Popescu, M. Radu u. D. Anghel, Kolloid-Z. Z. Polym. 250, 303 (1972).
 [167] H. G. Fröhlich, Z. Gesamte Textilind. 72, 793 (1970).
 [168] „Spezifikationen für Testmethoden“, genehmigt vom Technischen Ausschuss der Internationalen Wollvereinigung, IWTO-2-66; IWTO-21-69.
 [169] G. Telep u. R. Ehrlich, Anal. Chem. 30, 1146 (1958).
 [170] H.-D. Dinse u. K.-H. Ewert, Faserforsch. Textiltech. 21, 541 (1970).
 [171] K. Edelmann u. H. Wyden, Kaut. Gummi Kunstst. 23, 96 (1970).
 [172] J. D. Kerber, At. Absorption Newslett. 10, 104 (1971).

Chemie und Verwendung flüssiger Kristalle

Von Ralf Steinräßer und Ludwig Pohl^[*]

Rund 5% aller organischen Verbindungen gehen am Schmelzpunkt in flüssige Kristalle über – thermodynamisch stabile, anisotrope Flüssigkeiten, die im Gegensatz zu isotropen Schmelzen trüb erscheinen und auch Zwischen- oder Mesophasen genannt werden. Je nach Anordnung der Moleküle in solchen Schmelzen unterscheidet man smektische, nematische und cholesterische flüssig-kristalline Phasen. Die Entdeckung vielseitiger Anwendungsmöglichkeiten derartiger Phasen hat das Gebiet der flüssigen Kristalle in den letzten zehn Jahren aus dem Schattendasein einer wissenschaftlichen Kuriosität in den Brennpunkt des Interesses vieler Arbeitsgruppen gerückt. Besonders erfolgversprechend erscheint die Anwendung in Anzeigesystemen für Meßwerte sowie Rechner- und Prozeßdaten, ferner für fernbediente Fahr- und Flugpläne, für Fenster variabler Lichtdurchlässigkeit usw. Neben der Darstellung von Schwarzweiß-Kontrasten ist auch die Erzeugung von Farben möglich.

1. Einleitung

Richtungsabhängige (anisotrope) Eigenschaften zeigen – unabhängig vom Aggregatzustand – nur Stoffe mit einer regelmäßigen Anordnung der molekularen Bausteine. Ist dabei das Ordnungsprinzip dreidimensional, liegt ein kristalliner Festkörper vor, ist es zwei- oder eindimensional, spricht man von kristallinen Flüssigkeiten oder flüssigen Kristallen^[1–5].

In diesem Fortschrittsbericht soll das Hauptgewicht auf die neueren Anwendungsmöglichkeiten der flüssigen Kristalle sowie auf den Zusammenhang zwischen chemischen

Strukturen und den wichtigsten physikalischen Effekten gelegt werden.

2. Aufbau und Eigenschaften flüssig-kristalliner Phasen

Aufgrund ihrer optischen, rheologischen und thermodynamischen Eigenschaften lassen sich smektische, nematische und cholesterische flüssig-kristalline Phasen leicht voneinander unterscheiden. Die für smektische Phasen charakteristischen Strukturen wurden unter dem Polarisationsmikroskop zuerst an Seifen (griech. σμήγμα) beobachtet. Die nematischen Phasen verdanken ihren Namen dem fadenähnlichen (griech. νέματος) Aussehen unter dem Polarisationsmikroskop. Die Bezeichnung cholesterisch

[*] Dr. R. Steinräßer und Dr. L. Pohl
Zentrallaboratorium für Industriechemikalien
und Analytisches Zentrallaboratorium der E. Merck
61 Darmstadt, Frankfurter Straße 250

schließlich geht auf Cholesterin zurück, an dessen Derivaten derartige Phasen zuerst beobachtet worden sind.

2.1. Smektische flüssig-kristalline Phasen

Den smektischen Phasen liegt ein zweidimensionaler Aufbau zugrunde. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, sind die Moleküle in Schichten angeordnet. Da zwischen den Moleküllenden kaum noch Wechselwirkungs Kräfte bestehen, können die Schichten sich leicht gegeneinander verschieben. Mit dem hohen Ordnungszustand hängt die große Viskosität und Oberflächenspannung der smektischen Phasen zusammen.

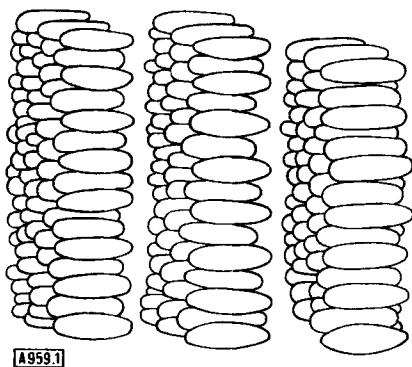
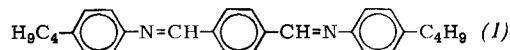


Abb. 1. Strukturmodell einer smektischen Phase.

Je nach Anordnung der Moleküle unterscheidet man mindestens fünf smektische Zustände, die nach *H. Sackmann* und *Demus*^[2] durch die Symbole A bis E klassifiziert werden. Drei weitere mit F, G^[6] und H^[7] bezeichnete smektische Phasen werden diskutiert. Es können auch bei einheitlichen Verbindungen beim Erwärmen oder Abkühlen mehrere smektische Phasen durchlaufen werden, die durch Umwandlungspunkte 1. Ordnung^[*] gegeneinander abgegrenzt sind. Die Umwandlungspunkte derartiger polymorpher Systeme können durch Differentialthermoanalyse (DTA) bestimmt werden. Abbildung 2 zeigt die DTA-Kurve von *p*-Bis(*p*-n-butylphenyliminomethyl)benzol (1), einer



Verbindung, bei der *Taylor et al.*^[8] eine nematische und drei smektische Phasen (S_A , S_C und S_B) feststellten. Die obere Kurve a) ist durch Erwärmen der festen Kristalle und die untere b) durch Abkühlen der isotropen Schmelze gewonnen. Phasenumwandlungen zwischen mehreren flüssig-kristallinen Phasen und der isotropen Phase sind nicht unterkühlbar.

Mit der Identifizierung und Zuordnung der smektischen Phasen haben sich in den letzten Jahren systematisch vor allem *H. Sackmann et al.*^[2, 9–12] befasst. Es werden neben den thermoanalytischen Verfahren drei Untersuchungsmethoden bevorzugt.

[*] Unter Umwandlungspunkten 1. Ordnung versteht man Phasenumwandlungspunkte, bei denen sich die Zustandsgrößen C_p, H, S und V sprunghaft ändern.

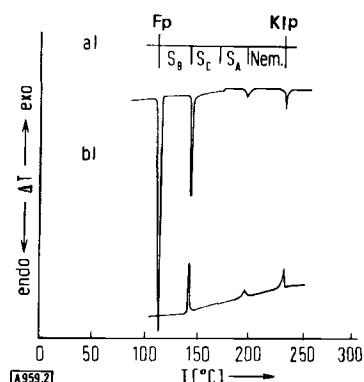


Abb. 2. Differentialthermoanalyse von *p*-Bis(*p*-n-butylphenyliminomethyl)benzol (1); a) Aufheizkurve, b) Abkühlungskurve.

2.1.1. Mikroskopische Untersuchungen

Unter dem Mikroskop lassen sich zwischen gekreuzten Polarisatoren an flüssig-kristallinen Präparaten in den meisten Fällen charakteristische Muster erkennen. Diese Texturen sind auf unterschiedliche Orientierung der optischen Achsen größerer, aneinander grenzender, in sich optisch homogener Bereiche zurückzuführen. Die Grenzlinien zwischen diesen Bereichen, die Diskontinuitätslinien, stellen die Texturen dar, die eine erste, aber nicht immer eindeutige Unterscheidung der smektischen Phasen erlauben. An den drei in Abbildung 2 thermoanalytisch charakterisierten smektischen Phasen wurde die Fokalkegelschnitt- (S_A), die smektische Schlieren- (S_C) und die Mosaiktextur (S_B) gefunden^[8].

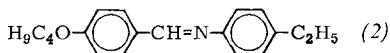
2.1.2. Mischbarkeitsbeziehungen in binären Systemen^[2, 10–12]

Bei der Auswertung von Phasendiagrammen zweier Verbindungen mit flüssig-kristallinen Eigenschaften geht man davon aus, daß nur dann eine lückenlose Mischbarkeit zweier anisotroper Phasen möglich ist, wenn beiden das gleiche Bauprinzip zugrunde liegt. Lückenlose Mischbarkeit einer unbekannten smektischen Phase mit einer z. B. als S_B bekannten Mischungskomponente würde auf das Vorliegen einer smektischen B-Phase deuten. Nach dieser Methode konnte die Identität vieler bis dahin lediglich als „smektisch“ bekannter Phasen ermittelt werden.

2.1.3. Röntgen-Strukturanalysen^[7, 13–16]

Durch Röntgen-Beugungsaufnahmen konnte die schichtenförmige Anordnung der Moleküle für die A-, B- und C-Phasen bestätigt werden^[15]. Auch im Falle der smektischen E-Phase gilt ein solcher Aufbau, jedoch mit höherer Ordnung, als sehr wahrscheinlich, während für die smektische D-Phase eine kubische Struktur diskutiert wird.

Die smektische H-Modifikation wurde von *de Vries et al.*^[7] bei *p*-Äthyl-*N*-(*p*-n-butoxybenzyliden)anilin (2) zwischen 40.4 und 51 °C gefunden und aufgrund Röntgen-Beugungs- und mikroskopischer Untersuchungen klassifiziert. Es wird ein dreidimensionaler Aufbau aus Schichten diskutiert, in denen die Moleküllängsachsen mit der Schichtebene einen Winkel bilden und die Molekülebenen fischgrätenartig gegeneinander versetzt sind.



An diesem Beispiel wird deutlich, daß es oft schwierig ist, zwischen einem fest- und einem flüssig-kristallinen Zustand zu unterscheiden. Während der hohe Ordnungszustand für eine zweite feste Kristallmodifikation spricht, weist die Tatsache, daß die Phasenumwandlung bei 51°C nicht unterkühlbar ist, auf das Vorliegen einer echten flüssig-kristallinen Phase hin, die unter dem Polarisationsmikroskop die bekannten smektischen Texturen zeigt. Die Diskontinuitätslinien fließen ineinander und ordnen sich neu, wenn auf die Objekte durch einen leichten Druck mit einer Nadel oder durch Verschieben des Deckglases eine Scherkraft ausgeübt wird^[7].

Abgesehen von ihrer Verwendbarkeit als Lösungsmittel in der ESR- und Mößbauer-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 5.3 und 5.4) haben smektische Phasen bisher noch keine anwendungstechnische Bedeutung gewonnen^[1].

2.2. Nematische flüssig-kristalline Phasen

Nematischen Phasen fehlt die in smektischen vorhandene einheitliche Ordnung innerhalb einer Molekülebene (Abb. 3). Sie weisen im zeitlichen und räumlichen Mittel nur eine Parallelorientierung ihrer Längsachsen innerhalb kleinerer Bereiche auf und sind daher sehr viel dünnflüssiger als smektische Phasen^[17].

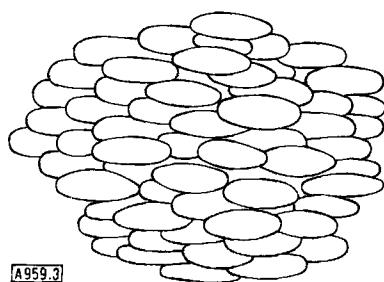


Abb. 3. Strukturmodell einer nematischen Phase.

Der Idealfall – nämlich Parallelorientierung aller Moleküle auch über große Bereiche – kann nur unter zusätzlichem Energieaufwand etwa durch elektrische oder magnetische Felder erreicht werden. In realen nematischen Flüssigkeiten ändert sich dagegen die Vorzugsrichtung kontinuierlich, wobei im Gegensatz zu den cholesterischen flüssigen Kristallen (Abschnitt 2.3) der Winkel, um den sich die Vorzugsrichtung von Ort zu Ort ändert, nicht definiert ist.

Die Güte der Parallelorientierung kann durch den Ordnungsgrad S charakterisiert werden, der für die ideale nematische Phase den Wert 1 und für die isotrope Phase den Wert 0 hat. Bei normalen nematischen flüssigen Kristallen liegt er zwischen 0.3 und 0.8, nimmt mit steigender

[*] Anmerkung bei der Korrektur (23. Juli 1973): Inzwischen wurde bekannt, daß sich smektische C-Phasen zur Herstellung elektrooptischer Speichersysteme eignen [188].

Temperatur stetig ab und fällt am Übergangspunkt zur isotropen Schmelze sprunghaft auf 0^[3, 18].

Nematische „Einkristalle“ ($S=1$) sind optisch und dielektrisch einachsig, wobei die Symmetrieebene parallel zur Moleküllängsachse verläuft. Die in dieser Richtung gemessenen Werte für die Dielektrizitätskonstante ϵ , die Suszeptibilität χ , den Brechungsindex n oder für andere anisotrope Eigenschaften erhalten den Index 1, die dazu senkrecht gemessenen Werte den Index 2. Die Moleküllängsachse ist bei nematischen flüssigen Kristallen zugleich die Richtung der größten Polarisierbarkeit des Moleküls; deswegen beobachtet man hier stets positive Doppelbrechung ($n_1 > n_2$)^[19-22].

Auch die diamagnetische Anisotropie nematischer Phasen ($\Delta\chi = \chi_1 - \chi_2$) ist immer positiv, da die Suszeptibilität in der Moleküllängsachse größer ist als senkrecht dazu.

Die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$) kann dagegen sowohl positiv als auch negativ sein und hängt von den je nach Molekülbau verschiedenen großen Anteilen der Verschiebungs- und Orientierungspolarisation in den verschiedenen Achsenrichtungen ab^[23, 24].

An einheitlich orientierten nematischen Präparaten lassen sich darüber hinaus Anisotropien der elektrischen Leitfähigkeit^[25-29], der Wärmeleitfähigkeit^[30, 31], der Ultraschallgeschwindigkeit^[32], der Diffusion^[33] und der Viskosität^[34] bestimmen. Bei der Angabe anisotroper Daten muß stets die Meßtemperatur vermerkt werden, da alle diese Größen stark von der Temperatur abhängen.

In Abschnitt 4 werden die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der nematischen Phasen beschrieben.

2.3. Cholesterische flüssig-kristalline Phasen^[1, 3]

Die cholesterische Mesophase stellt einen Sonderfall der nematischen Struktur dar, weil in ihr ebenfalls eine Parallelorientierung der Moleküllängsachsen vorliegt, die sich jedoch von Ort zu Ort in regelmäßiger Weise ändert. Wie aus Abbildung 4 zu ersehen ist, herrscht innerhalb

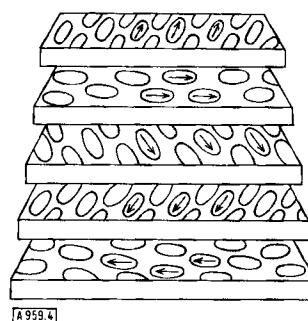


Abb. 4. Strukturmodell einer cholesterischen Phase. Die Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen innerhalb einer Schicht ist gegenüber derjenigen innerhalb der benachbarten Schicht um einen konstanten Winkel verdreht (Helixstruktur).

einer Schicht eine einheitliche Vorzugsrichtung, die gegenüber derjenigen innerhalb der benachbarten Schicht um einen konstanten Winkel gleichsinnig verdreht ist. So bildet sich über mehrere Ebenen eine schraubenähnliche Anord-

nung der Moleküllängsachsen aus^[35]. Die Helixstruktur und die Schraubenrichtung werden durch den chiralen Aufbau der beteiligten Moleküle induziert. Cholesterische Phasen wurden zuerst an Cholesterinderivaten beobachtet. Durch Mischen von Cholesterinestern mit Rechtshelix- und Linkshelix-Anordnung entsteht bei einem bestimmten Mischungsverhältnis und einer definierten Temperatur, der nematischen Temperatur T_n , bei der sich die Verdrillungs Kräfte der Mischungskomponenten gegenseitig aufheben, ein nematischer Flüssigkristall, der als kompensierter cholesterischer flüssiger Kristall bezeichnet wird^[36]. Derartige cholesterisch-nematische Phasenumwandlungen lassen sich nicht nur thermisch induzieren, sondern auch mit Hilfe elektrischer^[37, 38] und magnetischer Felder^[39, 40]. Andererseits kann die cholesterische Struktur durch Zufügen einer chiralen, selbst nicht flüssig-kristallinen Verbindung zu einer nematischen Flüssigkeit^[41] oder durch Spaltung nematischer Racemate^[42] erzeugt werden. Hierdurch wird die nahe Verwandtschaft zwischen cholesterischer und nematischer Struktur deutlich.

Mit dem helixartigen Aufbau hängen die meisten optischen Eigenschaften zusammen, so die extrem hohe optische Rotation, der Circular dichroismus und die vom anwendungstechnischen Standpunkt wichtige selektive Reflexion des Spektralbereiches, dessen Wellenlänge der Ganghöhe der Helix entspricht^[43]. Eine Änderung der Ganghöhe, etwa durch thermische^[43, 44], magnetische^[45] oder elektrische^[46–48] Energie, drückt sich in einer Änderung der optischen Eigenschaften aus.

Von praktischer Bedeutung ist vor allem die Temperaturabhängigkeit der selektiven Reflexion im sichtbaren Spektralbereich, weil sie den Einsatz cholesterischer flüssiger Kristalle als Temperaturindikator in der medizinischen Diagnostik^[49, 50], in der zerstörungsfreien Materialprüfung^[51, 52] oder für IR-Bildwandler^[53] ermöglichen. Es sind auch Versuche durchgeführt worden, diesen Effekt zur Herstellung farbiger Bildschirme^[54, 55] auszunutzen, jedoch ist die Umwandlung eines elektrischen Impulses in eine lokale Erwärmung nur schwer so zu beherrschen, daß die Anforderungen der Praxis erfüllt werden. Andere Möglichkeiten, cholesterische flüssige Kristalle für elektrooptische Zwecke auszunutzen, beruhen entweder auf der oben erwähnten cholesterisch-nematischen Phasenumwandlung durch elektrische Felder^[46] oder auf der Umwandlung der transparenten, planaren cholesterischen Textur in die stark lichtstreuende Fokalkegelschnitt-Textur, die die Herstellung optischer Speichersysteme erschließt^[56–58] (vgl. Abschnitt 4.4).

3. Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und dem Auftreten flüssig-kristalliner Phasen

In neuerer Zeit haben vor allem Brown^[59], Dave^[60], Gray^[1, 61], de Jeu^[62], Kast^[63] und Wiegand^[64] den Zusammenhang zwischen dem Molekülbau und dem Auftreten anisotroper Mesophasen erforscht. Von Kast stammt eine Zusammenstellung aller bis 1959 bekannten Verbindungen mit flüssig-kristallinen Eigenschaften^[65].

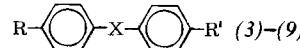
3.1. Molekülbau nematischer und smektaischer Verbindungen

Zur Charakterisierung der thermodynamischen Stabilität flüssig-kristalliner Phasen kann man den Klärpunkt heranziehen, also die Temperatur, bei der der Energieinhalt der anisotropen und der isotropen flüssigen Phase gleich ist und beide nebeneinander vorliegen.

Durch Vergleich der Klärpunkte analog gebauter, sich lediglich durch ein Strukturmerkmal unterscheidender Verbindungen wird auf den Beitrag solcher Strukturelemente zum flüssig-kristallinen Charakter geschlossen. Die wichtigsten so gewonnenen Erkenntnisse sollen im folgenden zusammengestellt und durch ein charakteristisches Beispiel belegt werden:

Je größer die Anisotropie der Polarisierbarkeit eines Moleküls ist, desto höhere Klärpunkte, desto stabilere Mesophasen sind zu erwarten. Dementsprechend handelt es sich bei flüssigen Kristallen im allgemeinen um Verbindungen, die über einen langgestreckten, planaren, starren Molekülrumpf aus einem meist konjugierten aromatischen System verfügen.

Tabelle 1. Verbindungen vom Typ (3)–(9).



Typ	X	Name	Lit.
(3)	—CH=CH—	trans-Stilbene	[66]
(4)	—C≡C—	Tolane	[67]
(5)	—N=N—	Azobenzole	[68, 69]
(6)	—N=N— O	Azoxybenzole	[70, 71]
(7)	—CH=N(O)—	Nitrone	[72]
(8)	—CH=N—	Schiff'sche Basen	[73, 74]
(9)	—O-CO—	Phenylbenzoate	[75]

Verbindungen vom Typ (3)–(9) (Tabelle 1) sind in den letzten Jahren im Hinblick auf die in Abschnitt 4 zusammengestellten Anwendungsmöglichkeiten intensiv untersucht worden^[76–78]. Bei den Stilbenen (3) sind lediglich die trans-Isomeren in der Lage, flüssig-kristalline Phasen auszubilden. Die entsprechend substituierten cis-Stilbene sind zwar auch planar gebaut, weisen jedoch keinen linearen Molekülbau auf. Die Ester (9) besitzen wegen der herabgesetzten Konjugation die niedrigsten Klärpunkte. Methylsubstituenten in σ -Position zur Brücke oder im Falle des Stilbens an der Brücke selbst bewirken aus sterischen Gründen eine Verdrehung beider Phenylringe gegeneinander, so daß die Polarisierbarkeit in Richtung der Moleküllängsachse und damit die Stabilität der Mesophase vermindert wird^[66, 79]. Ähnlich wirkt sich der Ersatz aromatischer Ringe durch bi- oder monocyclische aliphatische Systeme aus^[80, 81]. Zusätzliche permanente Dipole verschieben die Klärpunkte zu höheren Temperaturen.

Während der zentrale Molekülteil anisotrope Schmelzeigenschaften induziert, sind Art und Kettenlänge der Flügelgruppen dafür verantwortlich, welche Mesophase auftritt.

Sind die Flügelgruppen als Äther oder Ester über Sauerstoff mit dem Molekülrumpf verknüpft, so liefern die freien

Elektronenpaare einen zusätzlichen Beitrag zum π -Elektronensystem, was sich in thermisch stabileren Mesophasen äußert:

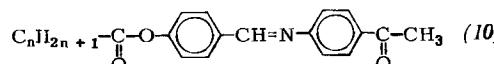
(6a), R=R'=n-C ₄ H ₉ , [69],	Klp = 28°C (Fp = 14°C)
(6b), R=n-C ₄ H ₉ , R'=OC ₄ H ₉ , [70],	Klp = 91°C (Fp = 37°C)
(6c), R=R'=OC ₄ H ₉ , [82],	Klp=137°C (Fp=102°C)

Wie sich Veränderungen der Flügelgruppen auf die flüssig-kristallinen Eigenschaften einer homologen Reihe auswirken, demonstriert Tabelle 2^[83].

Der Essigsäureester (10), n=1, geht bei 114.5°C gleich aus der festen in die isotrop flüssige Phase über. Nur durch vorsichtiges Unterkühlen lässt sich diese bei 105°C in eine metastabile nematische Phase umwandeln. Derartige Systeme werden monotrop genannt. Eine enantiotrope, also thermodynamisch stabile nematische Phase beobachtet man beim Propionsäureester (10), n=2. Bei den Verbindungen mit n=3 und 4 treten neben enantiotropen nematischen bereits monotrope smektische Phasen auf, während bei höheren Homologen (n=5–7) sowohl nematische als auch smektische Phasen enantiotrop sind. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Tendenz zur Ausbildung der smektischen Mesophasen auf Kosten der nematischen Phase zu, bis schließlich bei einer Kettenlänge von – in diesem Falle – mehr als sieben C-Atomen nur noch smektische Phasen beobachtet werden.

Dieser Zusammenhang wurde bei allen bisher untersuchten homologen Reihen von Äthern, Estern, Ketonen oder direkt verknüpften Alkylketten in unterschiedlichen Verbindungsklassen gefunden, so daß er verallgemeinert werden kann.

Tabelle 2. Umwandlungspunkte [°C] einer homologen Reihe vom Typ (10) [83]. Die Klammern deuten monotrope Umwandlungen an.



n	fest/ isotr.	smekt. [a]	nemat.	anisotro./ isotr. (Klp)
1	114.5	—		(105.0)
2	—		106.0 113.0	
3	S _A : (73.5)	87.5	115.5	
4	S _A : (84.0)	101.0	105.5	
5	S _C : 86.5	92.0	110.5	
6	S _C : 94.5	100.0	107.0	
7	S _C : 89.0	107.0	111.5	
8	S _C : 83.0	—	111.5	
9	S _C : 79.0	—	116.0	

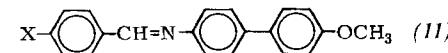
[a] S_A und S_C symbolisieren smektische A- und C-Phasen. Weitere Umwandlungen in monotrope smektische Phasen wurden beobachtet.

Der Tabelle 2 ist noch ein weiteres allgemeingültiges Prinzip zu entnehmen: Innerhalb einer homologen Reihe alternieren die Klärpunkte, wobei sie meist zu niedrigeren, zuweilen aber auch zu höheren Werten divergieren^[62].

Kettenverzweigungen im Substituenten vermindern die Tendenz zur Ausbildung anisotroper Schmelzen, weil eine optimale Parallelorientierung der Molekülrumpfe aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Die intramolekulare sterische Hinderung ist um so stärker, je näher die Verzweigungsstelle an den starren Zentralteil heranrückt^[84].

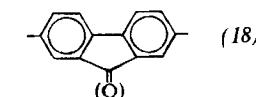
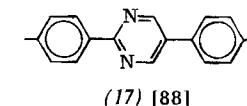
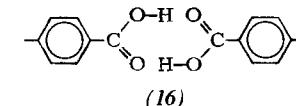
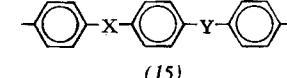
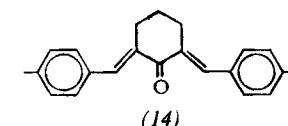
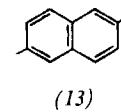
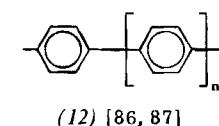
Wie Young et al.^[85] fanden, kann durch Einbau eines besonders leicht polarisierbaren Atoms der ungünstige sterische Effekt einer Kettenverzweigung kompensiert werden. Während die tert.-Butylverbindung (11a) nicht flüssig-kristallin ist, bilden die Trimethylsilyl-(11b), Trimethylgermyl-(11c) und Trimethylzinn-Analoga (11d) smektische Mesophasen aus (Tabelle 3).

Tabelle 3. Schmelz- und Klärpunkte [°C] der Verbindungen (11a) bis (11c).



Verb.	X	Fp	Klp
(11a)	(CH ₃) ₃ C	190	—
(11b)	(CH ₃) ₃ Si	180	183
(11c)	(CH ₃) ₃ Ge	176	175 (monotrop)
(11d)	(CH ₃) ₃ Sn	165	173

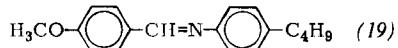
Der zentrale Molekülteil kann in vielfältiger Weise variiert werden. So zeigen bei geeigneter Substitution Verbindungen mit den Strukturmerkmalen (12)–(18) flüssig-kristallines Verhalten^[1, 65] [X und Y bei (15) haben die gleiche Bedeutung wie X in den Verbindungstypen (3)–(9)]. Freie Carbonsäuren, wie p-substituierte Benzoe- oder Zimtsäuren, liegen in der Schmelze als Doppelmoleküle vor und bilden so ein ausreichend langes planares System.



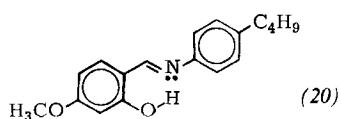
3.2. Nematische flüssige Kristalle mit speziellen Eigenschaften

Nach der Entdeckung ihrer elektrooptischen Anwendungsmöglichkeiten (Abschnitt 4) wurde intensiv nach geeigneten nematischen Substanzen mit möglichst niedrigen Schmelz- und möglichst hohen Klärpunkten, mit günstigen anisotropen Eigenschaften und ausreichender Stabilität gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen gesucht.

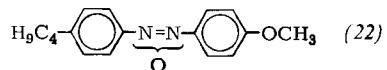
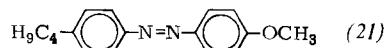
Die erste bei Raumtemperatur flüssige nematische Verbindung, *p*-n-Butyl-*N*-(*p*-methoxybenzyliden)anilin (MBBA) (19), $F_p = 20^\circ\text{C}$, $K_{lp} = 47^\circ\text{C}$, wurde 1969 von Kelker et



al.^[73] beschrieben. Darüber hinaus wurden binäre eutekische Mischungen von Schiffsschen Basen hergestellt, deren Schmelzpunkte teilweise weit unter 0°C liegen^[73, 74]. Da jedoch die Hydrolyseempfindlichkeit der Schiffsschen Basen ihre technische Verwendung stark beeinträchtigt, versuchte man, sie durch Einführung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke wie in (20), $F_p=44.7^\circ\text{C}$, $K_{lp}=64.5^\circ\text{C}$, zu stabilisieren^[89]. Es ist eine deutliche, jedoch nicht ausreichende Stabilisierung festzustellen. Mit dem Klärpunkt erhöht sich auch der Schmelzpunkt im Vergleich mit (19).



Bei der Untersuchung stabiler Strukturtypen zeigte sich, daß die Substituentenkombination *p*-n-Butyl/*p*-Methoxy auch bei den Azo- und Azoxybenzolen zu den niedrigst schmelzenden Vertretern (21) bzw. (22) dieser Stoffklassen führte^[68, 70] [(21), Fp = 32 °C, Klp = 47 °C; (22), Fp = 16 °C, Klp = 76 °C]. Das Azoxyprodukt (22) besteht aus einem Gemisch der beiden N—O-Isomeren. Durch Zumischen von 35% des Isomerenpaars *p*-Äthyl-*p*-methoxyazoxymethoxybenzol konnte ein bei – 5 °C schmelzendes Eutektikum (Klp = 75 °C) hergestellt werden^[70].



Die bisher erwähnten nematischen Azomethine und Azoxybenzolderivate zeigen eine negative dielektrische Anisotropie. Entfällt der permanente elektrische Dipol senkrecht zur Moleküllängsachse (ε_2) oder trägt eine *p*-Position eine stark polare Gruppe, so überwiegt die Dielektrizitätskonstante ε_1 in Richtung der Längsachse, und die dielektrische Anisotropie ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$) wird positiv. Die dielektrische Anisotropie des Azoxybenzolderivates (22) liegt bei -0.2 , die des Azobenzolanalogons (21) dagegen bei $+0.2$. Daß der Äthersauerstoff in (22) ebenfalls einen entscheidenden Beitrag zum permanenten Querdipolmoment leistet, zeigt der Vergleich der dielektrischen Anisotropie von (22) mit der von *p,p'*-Di-n-butylazoxymethoxybenzol ($+0.19$)^[69,90].

Nitrilgruppen in einer der *p*-Positionen erhöhen die dielektrische Anisotropie. So wurde kürzlich für das bei Raumtemperatur flüssig-kristalline, binäre, eutektische System aus $\frac{2}{3}$ (23) und $\frac{1}{3}$ (24), $F_p = -30^\circ\text{C}$, $K_{lp} = 62^\circ\text{C}$, eine dielektrische Anisotropie von +14 beschrieben^[91].

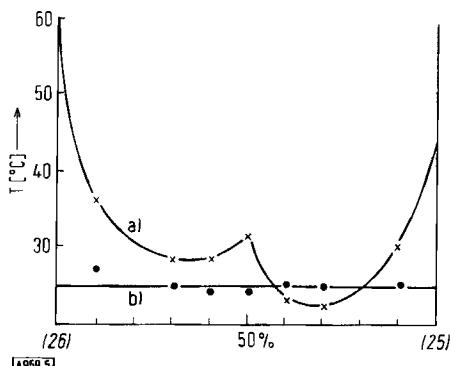
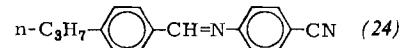
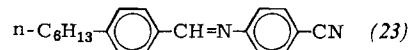
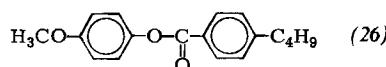
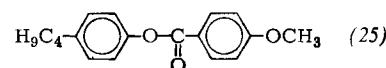


Abb. 5. Phasendiagramm einer binären Mischung aus den Phenylbenzoaten (25) und (26): a) Schmelzpunkte, b) Klärpunkte

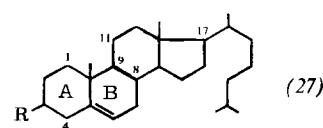
Die Phasendiagramme binärer nematischer Systeme zeigen die bekannte Schmelzpunktdepression, die teilweise zu sehr tief schmelzenden Eutektika führt. Da sich unter bestimmten Bedingungen die Schmelztemperatur derartiger Mischungen nach der klassischen Formel von *van't Hoff-Schröder-Van Laar* berechnen lässt, ist es möglich, die eutektische Zusammensetzung binärer Systeme zu berechnen^[92].



Die Klärpunkte liegen praktisch auf einer Geraden, die die Klärpunkte der beiden Reinsubstanzen verbindet. Abbildung 5 enthält ein Phasendiagramm der monotropen nematischen Verbindungen (25) und (26), die ein enantiotropes nematisches Eutektikum bilden. Die 2:1-Zusammensetzung des Eutektikums, die auch der Mischung (23)/(24) zugrunde liegt, ist für viele binäre nematische Systeme typisch^[93].

3.3. Molekùlbau cholesterischer Verbindungen

Cholesterische Mesophasen treten vor allem bei Cholesterinderivaten vom Typ (27) auf, in denen die Hydroxygruppe in 3-Stellung mit aliphatischen^[65] oder aromatischen^[94, 95] Carbonsäuren, Kohlensäurehalbestern^[96] oder anorganischen Säuren^[65] verestert ist. Auch hier verstärken langkettige Substituenten die Tendenz zur Ausbildung enantiotroper smektischer Phasen, die sich bei höhe-



ren Temperaturen in cholesterische Mesphasen umwandeln.

Von den möglichen Hydrierungsprodukten des Cholesterins ist nur das 5α -Cholestan- 3β -ol imstande, Ester mit cholesterischen Eigenschaften zu bilden. Im 5β -Produkt stehen die Ringe A und B *cis*-ständig zueinander, so daß keine flache Konformation vorliegt, die auch für die cholesterische Mesophase ein wichtiges Strukturmerkmal darstellt^[97, 98]. Bei Untersuchungen über den Einfluß der Lage einer Doppelbindung in Steroiden und Tritcpenen auf Bildung und Typ von Mesphasen fanden Pohlmann et al.^[99] sowie Atallah et al.^[100], daß weder eine C-1-, C-4- noch C-8-Doppelbindung im Steroidmolekül die Bildung von Mesphasen unterstützt, während eine Doppelbindung zwischen C-9 und C-11 eine cholesterische Phase zuläßt. Art und Länge der 17β -Seitenkette sind ebenfalls von erheblichem Einfluß auf das mesomorphe Verhalten des Moleküls^[101]. So sind weitgehende Variationen des Cholesterinmoleküls ohne Verlust der flüssig-kristallinen Eigenschaften möglich. Es ist daher nicht verwunderlich, daß auch bei Derivaten anderer natürlich vorkommender Steroide wie Sitosterin^[65] oder 9,13-Cyclopropantriterpenen^[102] cholesterische Mesphasen gefunden worden sind. Aber auch bei Verbindungen, die nicht zur Gruppe der Steroide gehören, treten cholesterische Mesphasen auf, wenn die Verbindungen von ihrer Struktur her nematogen sind, jedoch optisch aktive Substituenten besitzen^[65, 103]. Offenbar genügt ein asymmetrisches Zentrum, um den nematogenen Molekülen die zur Ausbildung einer cholesterischen Mesophase notwendige Helixanordnung zu verleihen.

4. Anwendung nematischer flüssiger Kristalle in elektrooptischen Systemen

Durch elektrische Felder von einigen hundert bis einigen zehntausend Volt/cm können in dünnen, nematisch-flüssig-kristallinen Filmen Änderungen des Ordnungszustandes hervorgerufen werden, die mit Veränderungen optischer Eigenschaften wie Transparenz, Lichtstreuung, Doppelbrechung oder Farbe verbunden sind. Derartige elektrooptische Effekte lassen sich in einer Anordnung beobachten und anwenden, die aus zwei Glasplatten besteht, die auf der Innenseite mit einer lichtdurchlässigen SnO_2 - oder In_2O_3 -Schicht versehen sind und zwischen denen sich ein 5–50 µm dicker, einheitlich orientierter nematischer Film befindet (Abb. 6). Dünnerne Schichten sind schwer herzustellen, dickere zeigen starke Lichtstreuung.

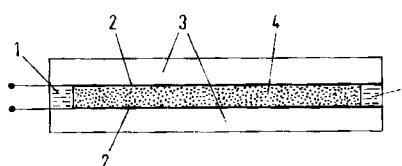


Abb. 6. Querschnitt durch eine Anzieldielenvorrichtung mit flüssigen Kristallen. 1: Distanzfolie; 2: Elektrodenschicht aus SnO_2 , In_2O_3 o.ä.; 3: Glasplatte; 4: nematische Phase (5–50 µm).

4.1. Orientierung nematischer flüssiger Kristalle an Grenzflächen

In Zellen der oben beschriebenen Art können sich die Flüssigkristall-Moleküle mit ihrer Längsachse entweder senkrecht zu den Plattenoberflächen einstellen oder parallel dazu (Abb. 7a und 7b). Im ersten Fall spricht man von einer homöotropen Phase oder Orientierung, im zweiten von einer homogenen. Die Orientierung der Moleküle an der Grenzschicht überträgt sich dabei durch Dispersionswechselwirkung auf die inneren Moleküle. Die Methoden zur Erzeugung einheitlich orientierter Schichten beruhen heute noch auf Empirie.

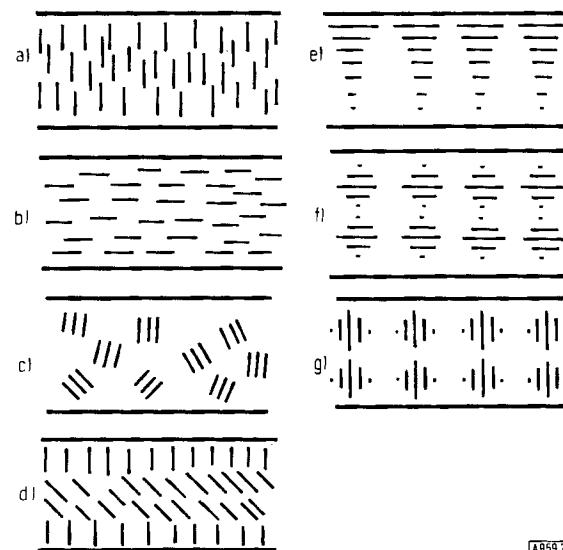


Abb. 7. Orientierungsmöglichkeiten dünner flüssig-kristalliner Schichten; a) homöotrop, b) homogene, c) unregelmäßige, dynamisch streuende, d) deformiert homöotrop, e) verdreht homogene, f) cholesterisch-planare, g) cholesterisch fokalkonische Struktur.

Die homöotrope Orientierung (Abb. 7a) kann durch Behandlung der Glasplatten mit äthanolischer Lecithinlösung^[104] oder durch Zusatz von Polyamidharzen^[105] oder quartären Ammoniumsalzen^[106] zum nematischen flüssigen Kristall erreicht werden. Einige käufliche nematische Phasen sind bereits so dotiert, daß sie sich von selbst homöotrop orientieren^[107].

Die homogene Orientierung (Abb. 7b) kann durch gleichmäßiges Reiben der Elektrodenoberflächen mit Poliertüchern^[108] oder mit Diamantstaub enthaltenden Pasten^[109] bewirkt werden. Durch diese Behandlung werden submikroskopische Rillen erzeugt, zu denen sich die der Grenzfläche benachbarten Moleküle parallel einstellen. Wie Bereman^[110] nachweisen konnte, wäre jede andere Orientierung dieser Moleküle mit einem zusätzlichen Aufwand an elastischer Energie verbunden. Durch Tauchen der Elektroden in Lösungen von *N*-Hexadecyl-*N,N,N*-trimethylammoniumbromid sollen je nach Konzentration und Eintauchgeschwindigkeit wahlweise homöotrope oder homogene Orientierungen zugänglich sein^[111]. Besser reproduzierbare, homogene Phasen erhält man an Elektrodenoberflächen, deren leitfähige Schicht unter einem Winkel von ca. 85° aufgedampft wurde^[112].

4.2. Wechselwirkungen zwischen elektrischen Feldern und nematischen flüssigen Kristallen^[90, 113]

Man kennt heute drei Arten von elektrooptischen Effekten in flüssigen Kristallen: dielektrische, piezoelektrische und elektrohydrodynamische. Die beiden ersten beruhen allein auf dem Einfluß elektrischer Felder ohne gleichzeitige Beteiligung von Ladungstransporten und werden unter dem Oberbegriff Feldeffekte zusammengefaßt. Diese entstehen durch statische, sogenannte dielektrische Deformationen der vorgegebenen Flüssigkristall-Molekülorientierung und treten oberhalb einer Schwellenspannung auf, die bei den dielektrischen Effekten unabhängig von der Schichtdicke ist, aber abhängig von der dielektrischen Anisotropie und den Elastizitätskonstanten für die Spreizung, Biegung oder Verdrillung der Flüssigkristall-Schicht^[114, 115].

Nematische Kristalle mit positiver dielektrischer Anisotropie (vgl. Abschnitt 3.2) – diese liegt vor bei Molekülen mit einem starken elektrischen Dipol in Richtung der Moleküllängsachse – stellen sich unter dem Einfluß einer Gleich- oder Wechselspannung mit ihrer Längsachse parallel zur Feldrichtung ein. Diese homöotrope Orientierung wird durch einen Ladungsträgerfluß zwischen den Elektroden zusätzlich begünstigt.

Bei nematischen Substanzen mit negativer dielektrischer Anisotropie sind die Feldeinflüsse komplizierter^[29, 90]. Bei kleinen Wechselspannungen (5–10 Volt, je nach Leitfähigkeit und Schichtdicke der Probe) tritt eine statische Deformation der Schicht auf, gleichgültig, ob sie ursprünglich homogen oder homöotrop orientiert war. Unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet man ein System weitgehend paralleler Streifen. Diese Linientexturen werden nach ihrem Entdecker Williams-Domänen genannt^[116–118]. Die Moleküle sind mit ihren Längsachsen weitgehend parallel zu den Elektrodenoberflächen angeordnet.

Die gleiche Erscheinung tritt auch bei höheren Spannungen auf, sofern deren Frequenz über der dielektrischen Grenzfrequenz liegt. Darunter versteht man die Frequenz, bei der eine durch das Feld verursachte Vorzugsorientierung der Flüssigkristall-Moleküle nicht mehr durch Wanderung von Ladungsträgern gestört wird^[90, 119]. Sie ist abhängig von der Leitfähigkeit des Materials und liegt bei flüssigen Kristallen mit $R > 10^{12}$ Ohm·cm unter 30 Hz und mit $R < 10^{12}$ Ohm·cm über 30 Hz.

Arbeitet man mit Spannungen, deren Frequenz kleiner als die dielektrische Grenzfrequenz ist, kommt es bei Feldstärken oberhalb von ca. 10 kV/cm durch den zwischen den Elektroden fließenden Strom von Ladungsträgern zu einer Störung der durch das Feld parallel orientierten Moleküle, so daß diese aus ihrer stabilen Gleichgewichtslage ausgelenkt werden. Dadurch wird die optische Homogenität bis auf kleinste Bereiche zerstört, die zu Streuzentren für Licht werden (Abb. 7c). Unter dem Polarisationsmikroskop läßt sich erkennen, daß diese kleinen Bereiche heftige turbulente Bewegungen ausführen. Diese Turbulenz äußert sich makroskopisch durch eine starke Zunahme der Lichtstreuung, so daß man den Eindruck hat, nach Anlegen der elektrischen Gleich- oder Wechselspannung wandele sich ein transparentes Glas in Milchglas um. Diese Erscheinung wird „dynamische Streuung“^[120] genannt.

4.3. Elektrooptische Anzeigesysteme mit nematischen flüssigen Kristallen

Die meisten im Handel befindlichen Anzeigeelemente mit flüssigen Kristallen arbeiten zur Zeit nach dem Prinzip der dynamischen Streuung. Daneben werden in steigendem Maße auch reine Feldeffekte für elektrooptische Anwendungen nutzbar gemacht.

4.3.1. Anzeigesysteme nach dem Prinzip der dynamischen Streuung^[121, 122]

Dynamisch streuende Zellen können als Transmissions- oder als Reflexionsvorrichtungen gebaut werden. Im ersten Fall sind beide Elektroden transparent, im zweiten Fall verwendet man eine verspiegelte Rückelektrode. Alle Systeme dieser Art zeichnen sich durch eine flache Bauweise von 2–3 mm Dicke aus, durch hohe Kontrastverhältnisse von mehr als 100:1 – die besten Kontraste liefern homöotrope oder homogene Phasen – durch niedrige Steuerspannungen im Bereich von 20–30 Volt und durch minimale Leistungsaufnahmen von höchstens 500 μ Watt/cm² angesteuerter Fläche.

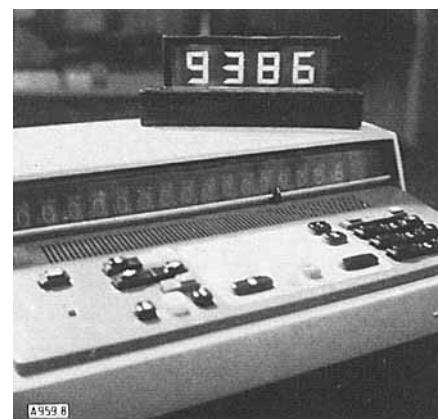


Abb. 8. Beispiel für eine Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung nach dem Prinzip der dynamischen Streuung.

Die Lebensdauer derartiger Anzeigevorrichtungen hängt davon ab, ob man mit Wechsel- oder mit Gleichstrom arbeitet. Bei Wechselstrombetrieb werden mehr als 10000 Betriebsstunden beschrieben. Bei Gleichstrombetrieb kommt es vielfach zu einer langsamen Abscheidung der für die dynamische Streuung notwendigen Ionen, so daß die Leitfähigkeit unter die Schwellenspannung für die dynamische Streuung sinkt. Dieser Effekt kann durch Zusatz von weniger als 0.1% eines Charge-Transfer-Acceptors, z. B. Chloranil, der die Schwellenspannung um den Faktor 2 erniedrigt, zurückgedrängt werden^[123].

Die Schaltzeiten hängen von der Schichtdicke der nematischen Phasen, der Ansteuerspannung, der Leitfähigkeit, der dielektrischen Anisotropie und der Viskosität ab. Bei dem für dynamische Streuung standardisierten käuflichen nematischen Material^[107] (Leitfähigkeit: $4 \cdot 10^{-10}$ bis $10 \cdot 10^{-10}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹) sind folgende Werte typisch:

T_F (Einschaltzeit): 18 bis 28 msec

T_A (Abklingzeit): 25 bis 50 msec

(Meßbedingungen: $d = 10 \mu\text{m}$, $U = 25 \text{ V}/50 \text{ Hz}$, SnO_2 -Elektroden)

Außer zur digitalen und analogen Wiedergabe von Meßwerten und Uhrzeiten sowie Rechner- und Prozeßdaten (Abb. 8) bieten sich Anzeigevorrichtungen mit nematischen flüssigen Kristallen u. a. für fernbediente Fahr- und Flugpläne, für Fenster variabler Lichtdurchlässigkeit oder für Reklametafeln etc. an. Im Gegensatz zu herkömmlichen, selbstleuchtenden Anzeigen sind sie umso besser ablesbar, je heller die Umgebung ist.

4.3.2. Anzeigesysteme nach dem Prinzip der elektroelastischen Deformation ausgerichteter nematischer Schichten (DAP-Effekt)

Homöotrop orientierte Flüssigkristall-Schichten negativer dielektrischer Anisotropie lassen sich leicht durch ein parallel zur optischen Hauptachse der Moleküle angelegtes elektrisches Feld elastisch verformen und aus ihrer Senkrechtorientierung herauskippen (Abb. 7d). Man bezeichnet diesen Effekt als Deformation ausgerichteter Phasen oder kurz DAP-Effekt^[124, 125]. Der Grad der Deformation ist dabei abhängig von der Größe der angelegten Spannung. Im Extremfall klappen die Moleküle aus der homöotropen in die homogene Orientierung um. Die für die Ablenkung der Moleküle erforderlichen Spannungen liegen in der Größenordnung von 5–10 Volt und sind damit sehr viel niedriger als die entsprechenden Steuerspannungen für die dynamische Streuung von 20–30 Volt. Um bei der Deformation das Auftreten dynamischer Streuung zu vermeiden, verwendet man hochohmige Flüssigkristalle und Wechselspannungen, deren Frequenz oberhalb der dielektrischen Grenzfrequenz liegt.

Homöotrope Flüssigkristall-Schichten verhalten sich wie optisch positive, einachsige Kristalle. In Richtung der optischen Achse einfallendes Licht wird also nicht verändert. Befindet sich eine entsprechende Flüssigkristall-Schicht zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren, so ist das gesamte System lichtundurchlässig und erscheint schwarz.

Wird unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes die Flüssigkristall-Schicht deformiert, dann ist der Winkel zwischen der optischen Achse des flüssigen Kristalls und der des einfallenden Lichtes, d. h. der Einfallsinkel, von Null verschieden, und es tritt Doppelbrechung auf. Unter diesen Bedingungen ist bei Verwendung von parallelem Licht die von diesem System hindurchgelassene Intensität J nach Gl. (1) abhängig vom Gangunterschied δ zwischen ordentlichem Strahl und außerordentlichem Strahl.

$$J = J_0 \cdot \sin^2(\delta/2) \quad (1)$$

Der Gangunterschied hängt nach Gl. (2) wiederum von der Differenz zwischen der Brechzahl des außerordentlichen (n_e) und des ordentlichen (n_0) Strahles ab.

$$\delta = \frac{2 \cdot \pi \cdot d}{\lambda} \Delta n \text{ mit } \Delta n = n_e - n_0 \quad (2)$$

Bei vorgegebener Schichtdicke d und Wellenlänge λ (monochromatisches Licht) kann der Einfallsinkel über die Deformation der homöotropen Phase durch die angelegte Spannung beliebig zwischen 0 und 90° verändert werden.

Dadurch ist es möglich, das gesamte System von Lichtdurchlässig nach Lichtdurchlässig zu schalten, d. h. von Dunkel nach Hell. Es können dabei Kontrastverhältnisse von mehr als 1000:1 erzielt werden^[126].

4.3.3. Anzeigesysteme nach dem Prinzip der elektroelastischen Deformation homogener nematischer Schichten (Freedericksz-Effekt)

Homogen orientierte nematische flüssige Kristalle positiver dielektrischer Anisotropie lassen sich durch ein senkrecht zur Moleküllängsachse angelegtes elektrisches Gleich- oder Wechselspannungsfeld homöotrop umorientieren. Dieser der Deformation ausgerichteter Phasen entgegengesetzte Effekt ist mit den gleichen Erscheinungen verbunden, die auch der DAP-Effekt zeigt, und wurde bereits 1933 von *Freedericksz* beschrieben^[127]. Befindet sich eine entsprechende Schicht zwischen gekreuzten Polarisatoren, so kann diese Anordnung von Lichtdurchlässig nach Lichtundurchlässig, also von Hell nach Dunkel, geschaltet werden.

4.3.4. Anzeigesysteme nach dem Prinzip der elektroelastischen Deformation verdrillter homogener nematischer Schichten (Schadt-Helfrich-Effekt)

Homogene Phasen können auch so aufgebaut werden, daß die Flüssigkristall-Moleküle an den gegenüberliegenden Elektrodenoberflächen eine um 90° gegeneinander versetzte Vorzugsorientierung aufweisen^[114] (Abb. 7e). Polarisiertes Licht, das durch eine derart verdrillte Schicht hindurchtritt, wird dementsprechend um 90° gedreht. Zwischen gekreuzten Polarisatoren ist daher eine solche Anordnung lichtdurchlässig. Durch ein elektrisches Feld kann bei positiver dielektrischer Anisotropie der Moleküle die Phase homöotrop umorientiert werden (Abb. 7b). Polarisiertes Licht bleibt nun unbeeinflußt. Das System ist lichtundurchlässig und erscheint schwarz. Dieser von *Schadt* und *Helfrich* gefundene Effekt^[114] liefert hohe Kontraste, weist Schwellenspannungen unterhalb 1 Volt^[91], Betriebsspannungen um 2–5 Volt^[128] und Leistungsaufnahmen von 1–50 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ auf.

4.4. Elektrooptische Effekte durch Texturänderungen in flüssigen Kristallen

Der Zusatz einer chiralen Verbindung zu einem nematischen Flüssigkristall führt in Abhängigkeit von dessen dielektrischer Anisotropie zu zwei weiteren Effekten, die als Speicher- und als Transparenz-Effekt bezeichnet werden. Beide beruhen auf der Lichtstreuung an ungeordneten Phasen. Da diese jedoch stabile Texturen darstellen und nicht durch Turbulenz innerhalb kleiner Flüssigkristallbereiche zustande kommen, sind sie grundverschieden von der dynamischen Streuung.

4.4.1. Speicher-Effekt in flüssigen Kristallen^[56, 129]

Mit Mischungen aus einem nematischen Flüssigkristall negativer dielektrischer Anisotropie und einer cholesterischen^[130] oder einer nicht flüssig-kristallinen chiralen Substanz, z. B. L-Menthol^[131], lassen sich dünne Filme herstellen, deren Ordnung der planaren cholesterischen Textur

entspricht (Abb. 7f). Unter dem Einfluß einer Gleichspannung wird diese Phase in eine stark deformierte, lichtstreuende Phase mit der fokal-konischen Textur überführt (Abb. 7g), in der in einzelnen kleinen Bereichen die Richtung der Helixachsen statistisch verteilt ist.

Nach Abschalten der Spannung geht je nach Konzentration des chiralen Zusatzes (1–10%) innerhalb von Minuten oder Tagen der ungeordnete in den ursprünglich geordneten Zustand über^[132]. Durch eine Wechselspannung von 50–100 Volt, deren Frequenz größer als die dielektrische Grenzfrequenz sein muß, in der Regel über 700 Hz, kann jedoch die ungeordnete innerhalb von Millisekunden wieder in die geordnete Phase überführt werden^[133]. Mit Hilfe dieser reversiblen Texturänderung ist der Bau eines optischen Speichers möglich, bei dem eine Information mit einer Gleichspannung eingeschrieben und mit einer Wechselspannung wieder gelöscht werden kann.

4.4.2. Transparenz-Effekt in flüssigen Kristallen^[134]

Für Mischungen, die sich aus 30–90% eines nematischen Flüssigkristalls *positiver* dielektrischer Anisotropie und 70 bis 10% eines cholesterischen Flüssigkristalls zusammensetzen, ist die ungeordnete Molekülanordnung oder fokal-konische Textur am stabilsten. Ein entsprechender Flüssigkristall-Film ist daher stark lichtstreuend. Durch eine Wechselspannung kann die ungeordnete in eine instabile, homöotrop orientierte, nun transparente Schicht überführt werden, die nach Abschalten der Spannung wieder in den ungeordneten Zustand zurückkehrt. Die Schaltzeiten sind u.a. abhängig von der Schichtdicke, der dielektrischen Anisotropie und dem Mischungsverhältnis von nematischem zu cholesterischem Flüssigkristall und liegen unter 10 msec, die erforderlichen Wechselspannungen zwischen 30 und 100 Volt.

4.5. Erzeugung von Farben mit Hilfe nematischer flüssiger Kristalle

Neben der Darstellung von Schwarzweiss-Kontrasten mit Hilfe nematischer flüssiger Kristalle ist auch die Erzeugung von Farben möglich, wobei Interferenzerscheinungen an homogenen oder homöotropen Schichten oder Umorientierungen von in einer Flüssigkristall-Matrix eingelagerten dichroitischen Farbstoffen ausgenutzt werden.

4.5.1. Farben durch steuerbare Domänen

3–6 µm dünne, homogen oder homöotrop orientierte Schichten hochhmiger ($\rho > 10^{12}$ Ohm·cm) nematischer flüssiger Kristalle mit negativer dielektrischer Anisotropie zeigen oberhalb der Grenzfrequenz der an der Schicht anliegenden Spannung die Williams-Domänen (Abschnitt 4.2), deren Breite um den Faktor 10 von z.B. 10 auf 1 µm verkleinert werden kann, wenn gleichzeitig die Spannung um denselben Faktor von z.B. 10 auf 100 Volt erhöht wird. Derartige Flüssigkristall-Schichten verhalten sich damit wie durchstimmbare optische Beugungsgitter, die, da es sich um Phasengitter handelt, von hohem Wirkungsgrad sind. Wird hinter einem derartigen Gitter ein Richtungsfilter angebracht, das nur unter einem bestimmten Winkel gebeugtes Licht durchläßt, und die ganze Anordnung mit

weißem Licht beleuchtet, dann kann durch Veränderung der an den Flüssigkristall angelegten Spannung jede beliebige in diesen Winkel fallende Spektralfarbe eingestellt werden^[135–137].

4.5.2. Farben durch Umorientierung geordneter Phasen (DAP- und Freedericksz-Effekt)

Verwendet man bei den bereits in Abschnitt 4.3.2 und 4.3.3 beschriebenen Anordnungen anstelle von monochromatischem weißes Licht, dann ist nach Gl. (2) der Gangunterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl, der bei der Deformation der homöotropen oder homogenen Phase auftritt, nicht nur abhängig vom Einfallswinkel, sondern auch von der Wellenlänge. Durch Interferenz dieser beiden Strahlen treten daher Newtonsche Farben auf. Bei Variation der angelegten Spannung und vorgegebener Beobachtungsrichtung kann so jede beliebige spektrale Farbe erzeugt werden.

4.5.3. Farben durch dichroitische flüssig-kristalline Farbschalter

Farbstoffe, die polarisiertes Licht in den einzelnen Achsenrichtungen unterschiedlich stark absorbieren, werden dichroitisch genannt. Vertreter dieser Gruppe sind z.B. Indophenolblau, Alizarin oder Ölgelb. Da in einem nematischen Flüssigkristall gelöste Gastmoleküle häufig die gleiche Vorzugsorientierung aufweisen wie die flüssig-kristallinen Wirtsmoleküle und zusammen mit diesen durch elektrische Felder umorientiert werden können, lassen sich auf der Basis dichroitischer Farbstoffe Farbschalter herstellen^[138–140], die von Farbig nach Farblos oder umgekehrt schalten (Abb. 9).

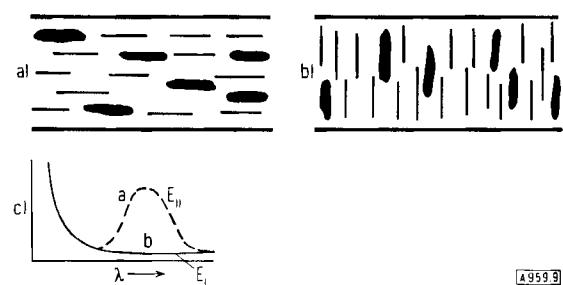


Abb. 9. Einlagerung dichroitischer Farbstoffmoleküle in einer nematischen Schicht: a) absorbierend, b) nichtabsorbierend, c) Absorptionskurven.

Ein *homogen* orientierter Film (Abb. 9a) eines nematischen flüssigen Kristalls *positiver* dielektrischer Anisotropie, dotiert mit 1–2% eines dichroitischen Farbstoffes, absorbiert nur Licht, das in Richtung des Übergangsmomentes des Farbstoffmoleküls polarisiert ist. Eine entsprechende Anordnung ist daher farbig. Wird durch eine Gleich- oder Wechselspannung beliebiger Frequenz die dotierte Flüssigkristall-Schicht aufgerichtet (Abb. 9b), findet keine Wechselwirkung mehr zwischen Chromophor und einfallendem Licht statt, und das System ist farblos.

Umgekehrt ist eine entsprechende *homöotrop* Schicht eines nematischen flüssigen Kristalls *negativer* dielektrischer Anisotropie im spannungslosen Zustand farblos und wird farbig, wenn sie homogen umorientiert wird. Ein solcher

Farbschalter arbeitet auch mit unpolarisiertem Licht. Da die erforderlichen Steuerspannungen in der gleichen Größenordnung liegen wie die zur Anregung der dynamischen Streuung, sind im Gegensatz zum erstgenannten Farbschalter jedoch Wechselspannungen erforderlich, deren Frequenz oberhalb der dielektrischen Grenzfrequenz für die dynamische Streuung liegt.

4.6. Piezoelektrischer Effekt in nematischen Flüssigkristallen

Die von natürlichen Elektreten wie Quarz oder Turmalin her bekannte Erscheinung der Piezoelektrizität, die in Form der Schwingquarze heute eine weite technische Anwendung erfährt, wurde 1972 erstmals auch bei flüssigen Kristallen gefunden^[141].

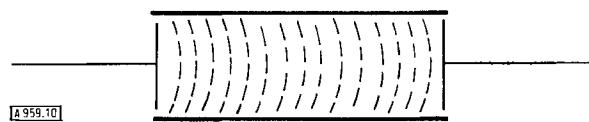


Abb. 10. Gekrümmte homöotrope Schicht mit piezoelektrischen Eigenchaften.

Wird an eine homöotrop orientierte Schicht nematischer flüssiger Kristalle negativer dielektrischer Anisotropie eine elektrische Spannung senkrecht zur Molekülausrichtung angelegt, so wird die Flüssigkristall-Orientierung in Feldrichtung verbogen (Abb. 10). Die für parallel zur Vorzugsrichtung durchfallendes Licht zunächst isotrop erscheinende Schicht wird durch die gekrümmte Molekülordnung anisotrop und damit doppelbrechend. Dieser Krümmungs- oder piezoelektrische Effekt führt z. B. bei Schichtdicken von ca. 100 µm und Feldstärken von 100 Volt/cm zu einem optischen Gangunterschied für den ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindex von 300 Å.

5. Flüssige Kristalle als anisotrope Lösungsmittel in der Molekülspektroskopie

Anisotrope spektroskopische Moleküleigenschaften, z. B. die Polarisierung eines Elektronen- oder Schwingungsüberganges im UV bzw. IR oder die Größe einer direkten innermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung in der Kern- und Elektronenspinresonanz, sind nur an ausgerichteten Molekülen zu beobachten. Entsprechende Untersuchungen können nicht nur an Festkörpern durchgeführt werden, sondern auch in flüssig-kristallinen Lösungsmitteln^[3, 142–145].

Da in einem flüssigen Kristall gelöste Moleküle häufig parallel zur Vorzugsrichtung der Hauptachse des Flüssigkristalls ausgerichtet werden, können nicht nur die anisotropen Molekülkonstanten des flüssigen Kristalls selbst, sondern auch die der darin gelösten Moleküle untersucht werden.

Ebene oder langgestreckte Moleküle können in Mengen bis zu 30 Mol-% in nematischen flüssigen Kristallen gelöst werden, ohne daß dabei der flüssig-kristalline Zustand

zerstört wird. Bei kugelförmigen Molekülen ist dieser Grenzwert oft wesentlich kleiner. Dabei weisen die gelösten Moleküle in der Regel einen kleineren Ordnungsgrad auf als die Lösungsmittelmoleküle. Da durch gelöste Moleküle der Klärpunkt stets stärker erniedrigt wird als der Schmelzpunkt, ist der nematische Bereich einer Lösung merklich schmäler als der des reinen Lösungsmittels. Für spektroskopische Messungen benötigt man deshalb flüssige Kristalle mit breitem Mesophasenbereich, die des einfachen Arbeitens wegen bereits bei Raumtemperatur flüssig-kristallin sein sollten.

5.1. Flüssig-kristalline Lösungsmittel in der optischen Molekülspektroskopie

Die Bestimmung der Polarisation von Absorptions- oder Fluoreszenzbanden erfolgt gewöhnlich an Einkristallschnitten. Bei Banden hoher Intensität werden Einkristallschnitte mit Dicken unter 1 µm benötigt, deren Herstellung und Handhabung, sofern überhaupt möglich, nicht einfach ist. Die Alternative dazu, mit nicht absorbierenden Wirt-Einkristallen zu arbeiten oder mit gereckten Kunststoff-Folien^[146–148], in die zuvor die Meßsubstanz eingebaut wurde, ist aufwendig und nicht immer möglich. Nematisch flüssig-kristalline Lösungsmittel dagegen erlauben die Aufnahme von Polarisationsspektren in derselben einfachen Art, in der auch Spektren in isotropen Lösungsmitteln gemessen werden.

Wird die Polarisation eines Überganges mit Hilfe homogen orientierter Flüssigkristall-Schichten untersucht, benötigt man wie üblich linear polarisiertes Licht. Arbeitet man dagegen mit homöotropen Phasen, dann kann die Richtung des Übergangsmomentes auch ohne polarisiertes Licht bestimmt werden, indem zunächst das Spektrum der nematischen Lösung und danach das der isotropen oberhalb des Klärpunktes gemessen wird. Die Intensitätsunterschiede der einzelnen Banden bei diesen beiden Messungen erlauben eine eindeutige Festlegung ihrer Polarisation^[149].

5.1.1. Anwendung flüssiger Kristalle in der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

Zur Aufnahme polarisierter Absorptions- und Fluoreszenzspektren im UV-Bereich sind nematische flüssige Kristalle vom Typ der Schiffsschen Basen, Azoxybenzole oder Phenylbenzoate wegen ihrer Eigenabsorption nur für solche Moleküle als Lösungsmittel geeignet, deren Spektrum oberhalb 350 nm liegt^[150, 151]. Bei Verwendung kompensierter cholesterischer flüssiger Kristalle (vgl. Abschnitt 2.3), die durch Abschrecken auch leicht in Form einer glasigen Lösung unterkühlt werden können^[36, 152–154], hat man jedoch nematische Lösungsmittel in der Hand, die bereits oberhalb 250 nm durchlässig sind.

Während aus polarisierten Absorptionsspektren auch der Ordnungsgrad S von gelösten Molekülen und dessen Temperaturabhängigkeit bestimmt werden kann^[155–157], ist dies aus den entsprechenden Fluoreszenzspektren nicht allgemein möglich, da die polarisierte Fluoreszenz der gelösten Moleküle in den einzelnen Achsenrichtungen anisotrop, d. h. unterschiedlich stark gelöscht werden kann. Dadurch ist die gemessene Fluoreszenzintensität nicht

mehr allein abhängig von der Ausrichtung der Moleküle^[158].

5.1.2. ORD und CD in nematischen Lösungsmitteln

Löst man chirale Verbindungen in einem nematischen Lösungsmittel, so wird durch die gelösten Moleküle – es genügen bereits 1–2 Mol-% – eine Helixanordnung der Flüssigkristall-Moleküle induziert und die nematische Flüssigkeit in eine cholesterische umgewandelt, die bekanntermaßen optische Rotationsdispersion (ORD) und Circulardichroismus (CD) zeigt^[41]. Der Effekt wird sowohl durch asymmetrische Moleküle wie L-Menthol^[159] als auch durch dyssymmetrische, z. B. Diazacyclooctatetraen-Derivate, hervorgerufen^[41]. Der Drehsinn der Helix ist dabei abhängig von der Chiralität der gelösten Moleküle. Da die induzierte spezifische Drehung der cholesterisch flüssig-kristallinen Lösung weit über 1000° betragen kann und damit um etwa drei Zehnerpotenzen größer ist als die molekulare der gelösten Moleküle in isotroper Lösung, lassen sich durch diesen erstmals von Stegemeyer et al. beschriebenen Effekt geringe Mengen optisch aktiver oder chiraler Moleküle mit sehr kleiner optischer Aktivität nachweisen.

5.1.3. Induktion optischer Aktivität durch cholesterische Lösungsmittel

Der entgegengesetzte Effekt, mit Hilfe eines cholesterisch flüssig-kristallinen Lösungsmittels innerhalb der Absorptionsbanden achiraler Moleküle einen Cotton-Effekt zu induzieren, wurde inzwischen ebenfalls gefunden^[160–164]. Dabei wird die Helixstruktur des cholesterischen Lösungsmittels auf die räumliche Anordnung der gelösten Moleküle übertragen. Dies führt zu molaren Amplituden der induzierten optischen Rotationsdispersion in der Größenordnung von 10⁷ Grad·cm², die damit um Zehnerpotenzen größer sind als z. B. die des ausgeprägt chiralen Hexahelicens (8.62 · 10⁵ Grad·cm²). Aus dem Vorzeichen des induzierten Cotton-Effektes kann nach E. Sackmann^[165] und Saeva^[166] die Polarisation des betreffenden Elektronenüberganges des gelösten achiralen Moleküls bestimmt werden. Die Methode stellt damit eine Ergänzung der bisher möglichen Verfahren zur Bestimmung der Richtung von elektronischen Übergangsmomenten in Molekülen dar.

5.1.4. IR-Spektroskopie in nematischen Lösungsmitteln

Aufgrund ihres Bandenreichtums sind nematische flüssige Kristalle nur begrenzt als anisotrope Lösungsmittel für die Aufnahme polarisierter IR-Spektren geeignet, die gegenüber den unpolarisierten nur in der Intensität analoger Banden differieren. Dieser IR-Dichroismus genannte Intensitätsunterschied erlaubt entweder den Ordnungsgrad^[156, 157, 167] oder die Schwingungsklasse der einzelnen Banden des gelösten Moleküls zu bestimmen^[151, 168]. Auf diese Weise wurden vor allem —C≡N-, —C=O-, —C≡C- und =C=O-Valenzschwingungen untersucht und zugeordnet.

5.1.5. IR-ORD in nematischen Lösungsmitteln

Nach der Theorie der Rotationsdispersion sollten auch im IR-Bereich Cotton-Effekte auftreten. Die Amplituden

dieser Anomalien sind bei Schwingungsübergängen jedoch um vier Zehnerpotenzen kleiner als bei elektronischen. Wie Schrader und Korte^[169] erstmals zeigen konnten, treten jedoch auch im IR Cotton-Effekte mit Amplitudenwerten von mehreren tausend Grad pro mm auf, wenn chirale Moleküle in nematischen Lösungsmitteln gelöst werden. Die Frequenzen, bei denen IR-Cotton-Effekte beobachtet werden, stimmen dabei – wie auch im UV – mit den Absorptionsbanden des flüssigen Kristalls überein, nicht aber mit denen des gelösten Moleküls.

5.2. NMR-Spektroskopie in nematischen Lösungsmitteln^[3, 142, 143]

Die Protonen- und Fluor-Kernresonanzspektroskopie in nematischer Lösung stellt heute bereits eine Routinemethode dar zur Bestimmung von Bindungswinkeln und relativen Bindungsabständen in protonenarmen Molekülen und ist in ausführlichen Übersichtsarbeiten besprochen worden^[170–172]. Durch die Fortschritte auf dem Gebiet der Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie können heute aber auch die Spektren von Kernen geringer Nachweisempfindlichkeit und geringer natürlicher Häufigkeit, z. B. ¹³C-NMR-Spektren, ohne vorherige Isotopenanreicherung in nematischer Lösung aufgenommen werden^[173]. Die aus ihnen erhältlichen direkten ¹³C-¹H-Kernspinkopplungen $D_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$, die mit 1500 Hz um den Faktor 10 größer sind als die indirekten ¹³C-¹H-Kopplungen $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$, erlauben bei Kenntnis des Ordnungsgrades der gelösten Moleküle nicht nur die Berechnung von H—C—H-Bindungswinkeln, sondern auch von C—H-Bindungslängen. Die analogen, anisotropen Protonenspektren liefern im Gegensatz dazu über die direkten ¹H-¹H-Kopplungen nur relative Kernabstände. Wegen der Vielzahl möglicher Dipolkopplungen in protonenreichen Molekülen werden wie in anisotropen Protonenspektren die Resonanzlinien jedoch so stark aufgespalten, daß eine Analyse nicht mehr möglich ist. Daher bleibt die Anwendung dieser Methode ebenfalls auf kleine Moleküle beschränkt.

5.3. ESR-Spektroskopie in flüssigen Kristallen

Von großem Aussagewert auch für den präparativen Chemiker sind die ESR-Spektren in flüssig-kristallinen Lösungsmitteln^[174–176]. Man verwendet dabei flüssig-kristalline^[175, 177] oder glasig erstarrte nematische^[177, 178] sowie unterkühlte kompensiert-cholesterische^[153] und auch smektische Flüssigkristalle^[179, 180]. Die bei einem Mehrfach-Radikal in isotroper Lösung durch die Brownsche Molekularbewegung zu Null herausgemittelte direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen bleibt in flüssig-kristalliner Lösung erhalten und erscheint – bei einem Biradikal z. B. in Form eines Triplets – neben der Hyperfeinaufspaltung. Ein ESR-Spektrum in flüssig-kristalliner Lösung liefert daher im Gegensatz zu dem in isotroper eine eindeutige Antwort auf die Frage, wieviel ungepaarte Elektronen ein Radikal enthält^[174, 181]. Es erlaubt darüber hinaus die Bestimmung der Konzentration und deren Temperaturabhängigkeit^[181] von Mehrfach-Radikalen.

Die unter Umständen sehr linienreichen ESR-Spektren lassen sich dabei durch Elektron-Kern-Doppel-Resonanz-Experimente (ENDOR) wesentlich vereinfachen. Als besonders gut geeignete Lösungsmittel für derartige Versuche haben sich niedrigschmelzende Azoxybenzolderivate erwiesen^[182].

5.4. Mößbauer-Spektroskopie in smektischer Phase

In der Mößbauer-Spektroskopie zeichnet sich neuerdings eine der wenigen Anwendungsmöglichkeiten smektischer Phasen ab^[183–187]. Infolge der in allen drei Raumrichtungen erlaubten Translationsbewegung von Molekülen in nematischer Phase ist diese als Matrix zur Messung von Mößbauer-Effekten nicht geeignet. In smektischen Lösungsmitteln dagegen, in denen nur noch innerhalb einer Molekülschicht eine Translationsbewegung in Richtung der Moleküllängsachsen erlaubt ist, nicht aber senkrecht dazu, ist eine rückstoßfreie γ -Resonanz möglich. Unter der Voraussetzung ausreichender Löslichkeit bietet die Messung von Mößbauer-Spektren in einer smektischen Matrix gegenüber der in fester den Vorteil der einfachen Probenvorbereitung. Die Intensität der Spektren ist allerdings geringer als die in kristalliner Matrix.

6. Ausblick

Obwohl die technischen Anwendungsmöglichkeiten nematischer flüssiger Kristalle erst seit etwa zehn Jahren systematisch untersucht werden, haben sie sich auf manchen Gebieten der Elektrooptik, so als Ziffernanzeigen in elektronischen Uhren, Tischrechnern oder Meßgeräten, einen festen Platz erobern können. Folgen werden fernbediente Verkehrs- und Hinweistafeln, Armaturen, etwa für Kraftfahrzeuge, in ihrer Transparenz steuerbare Fensterscheiben oder photographische Verschlüsse, und in ferner Zukunft auch flache großflächige Schirme zur Wiedergabe beweglicher, farbiger Bilder.

Eingegangen am 2. Mai 1973 [A 959]

- [1] G. W. Gray: *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*. Academic Press, New York 1962.
- [2] H. Sackmann u. D. Demus, *Fortschr. Chem. Forsch.* 12, 349 (1969).
- [3] A. Saupe, *Angew. Chem.* 80, 99 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 97 (1968).
- [4] H. Baessler, *Festkörperprobleme* 11, 99 (1971).
- [5] R. Steinsträßer, *Chem.-Ztg.* 95, 661 (1971).
- [6] D. Demus, S. Diele, M. Klapperstück, V. Link u. H. Zaschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 15, 161 (1971).
- [7] A. de Vries u. D. L. Fergason, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 16, 311 (1972).
- [8] T. R. Taylor, S. L. Arora u. J. L. Fergason, *Phys. Rev. Lett.* 25, 722 (1970).
- [9] H. Sackmann u. D. Demus, *Mol. Cryst.* 2, 81 (1966).
- [10] H. Sackmann u. D. Demus, *Z. Phys. Chem.* 230, 285 (1965).
- [11] D. Demus, K.-H. Kölz u. H. Sackmann, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 252, 93 (1973); G. Pelzl, D. Demus u. H. Sackmann, *ibid.* 238, 22 (1968).
- [12] H. Arnold, D. Demus, O. Koch, A. Nelles u. H. Sackmann, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 240, 185 (1969).
- [13] K. Herrmann, *Z. Kristallogr. Mineral.* 92, 49 (1935).
- [14] I. G. Chistyakov, L. S. Schabischev, R. I. Jarenov u. L. A. Gusakova, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 7, 279 (1969).
- [15] S. Diele, P. Brand u. H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 16, 105 (1972).
- [16] S. Diele, P. Brand u. H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 17, 163 (1972).
- [17] W. Maier u. A. Saupe, *Z. Naturforsch.* 15a, 287 (1960); 14a, 882 (1959).
- [18] W. Maier u. A. Saupe, *Z. Naturforsch.* 13a, 564 (1958).
- [19] P. Chatelain, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 50, 280 (1937).
- [20] O. Pellet u. P. Chatelain, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 73, 154 (1950).
- [21] D. A. Balzarini, *Phys. Rev. Lett.* 25, 914 (1970).
- [22] I. Haller, H. A. Huggins u. M. J. Freiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 16, 53 (1972).
- [23] W. Maier u. G. Meier, *Z. Naturforsch.* 16a, 262, 470, 1200 (1961); G. Meier u. A. Saupe, *Mol. Cryst.* 1, 515 (1966).
- [24] W. H. de Jeu, C. J. Gerritsma, P. van Zanten u. W. J. A. Goossens, *Phys. Lett. A* 39, 355 (1972).
- [25] T. Svedberg, *Ann. Physik* 44, 1121 (1914); 49, 437 (1916).
- [26] G. Heppe u. F. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75, 1231 (1971); 76, 1107 (1972); F. Rondelez, *Solid State Commun.* 11, 1675 (1972).
- [27] J. O. Kessler, M. Longley-Cook u. W. O. Rasmussen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 8, 327 (1969).
- [28] D. Diguet, F. Rondelez u. G. Durand, *C. R. Acad. Sci. B* 271, 954 (1970).
- [29] Orsay Liquid Crystal Group, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 12, 251 (1971).
- [30] J. Fisher u. A. G. Fredrickson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 6, 255 (1969).
- [31] V. S. V. Rajan, M. N. Patharkar u. J. J. C. Picot, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 18, 279 (1972).
- [32] G. G. Natale u. D. E. Commins, *Phys. Rev. Lett.* 28, 1439 (1972).
- [33] C. K. Yun u. A. G. Fredrickson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 12, 73 (1970).
- [34] J. Fisher u. A. G. Fredrickson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 8, 267 (1969).
- [35] A. de Vries, *Acta Crystallogr.* 4, 219 (1951).
- [36] E. Sackmann, S. Meiboom u. L. C. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3567 (1968).
- [37] H. Gruler, T. J. Scheffer u. G. Meier, *Z. Naturforsch.* 27a, 966 (1972).
- [38] H. Baessler u. M. M. Labes, *Phys. Rev. Lett.* 21, 1791 (1968).
- [39] E. Sackmann, S. Meiboom u. L. C. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5981 (1967).
- [40] G. Durand, L. Leger, F. Rondelez u. M. Veyssie, *Phys. Rev. Lett.* 22, 227 (1969).
- [41] H. Stegemeyer u. K. J. Mainusch, *Chem. Phys. Lett.* 6, 5 (1970); 8, 425 (1971).
- [42] M. Leclercq, J. Billard u. J. Jacques, *C. R. Acad. Sci. C* 266, 654 (1968).
- [43] J. L. Fergason, *Mol. Cryst.* 1, 293 (1966).
- [44] B. Böttcher, *Chem.-Ztg.* 96, 214 (1972).
- [45] P. G. de Gennes, *Solid State Commun.* 6, 163 (1968).
- [46] J. Wysocki, J. Adams u. W. Haas, *Phys. Rev. Lett.* 20, 1024 (1968).
- [47] F. J. Kahn, *Phys. Rev. Lett.* 24, 209 (1970).
- [48] C. J. Gerritsma u. P. van Zanten, *Phys. Lett. A* 42, 127 (1972).
- [49] Ch. Gros, M. Gautherie, P. Bourjat u. F. Archer, *Ann. Radiol.* 13, 333 (1970).
- [50] O. S. Selawry u. J. F. Holland, *Proc. Amer. Ass. Cancer Res.* 7, 63 (1966).
- [51] B. Böttcher, D. Groß u. E. Mundry, *Materialprüfung* 11, 156 (1969).
- [52] J. L. Fergason, *Appl. Opt.* 7, 1729 (1968).
- [53] J. L. Fergason u. T. P. Vogl, US-Pat. 3114836 (1963); R. D. Ennulat u. J. L. Fergason, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 13, 149 (1971).
- [54] C. H. Jones, J. L. Fergason, J. A. Asars et al., *Final Report RADC-TR-65-274* (1965).
- [55] R. A. Soref, *Proc. IEEE (Lett.)* 58, 1163 (1970).
- [56] G. H. Heilmeyer u. J. E. Goldmacher, *Proc. IEEE* 57, 34 (1969).
- [57] R. A. Soref, *J. Appl. Phys.* 41, 3022 (1970).
- [58] H. Melchior, F. J. Kahn, D. Maydan u. D. B. Fraser, *Appl. Phys. Lett.* 21, 392 (1972).
- [59] G. H. Brown u. W. G. Shaw, *Chem. Rev.* 57, 1049 (1957).
- [60] J. S. Dave u. P. R. Patel, *Mol. Cryst.* 2, 103, 115 (1966).
- [61] G. W. Gray, *Mol. Cryst.* 1, 333 (1966); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 7, 127 (1969).
- [62] W. H. de Jeu, J. v. d. Veen u. W. J. A. Goossens, *Solid State Commun.* 12, 405 (1973).
- [63] W. Kast, *Angew. Chem.* 67, 592 (1955).
- [64] Ch. Wiegand, *Z. Naturforsch.* 6b, 240 (1951), und dort zitierte frühere Arbeiten.
- [65] W. Kast, *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., Bd. II/2a; Springer, Berlin 1960, S. 266 ff.

- [66] W. R. Young, A. Aviram u. R. J. Cox, Angew. Chem. 83, 399 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 410 (1971); J. Amer. Chem. Soc. 94, 3976 (1972).
- [67] J. Malthete, M. Leclercq, J. Gabard, J. Billard u. J. Jacques, C. R. Acad. Sci. C 273, 265 (1971).
- [68] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Z. Naturforsch. 26b, 577 (1971).
- [69] J. v. d. Veen, W. H. de Jeu, A. H. Grobben u. J. Bowen, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 17, 291 (1972).
- [70] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Tetrahedron Lett. 1971, 1921.
- [71] M. T. McCaffrey u. J. A. Castellano, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 18, 209 (1972).
- [72] W. R. Young, I. Haller u. A. Aviram, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 357 (1971).
- [73] H. Kelker u. B. Scheuerle, Angew. Chem. 81, 903 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 884 (1969).
- [74] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Z. Naturforsch. 26b, 87 (1971).
- [75] R. Steinsträßer, Z. Naturforsch. 27b, 774 (1972).
- [76] R. E. Rondeau, M. A. Berwick, R. N. Steppel u. M. P. Servé, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1096 (1972).
- [77] W. H. de Jeu u. J. v. d. Veen, Philips Res. Rep. 27, 172 (1972).
- [78] L. E. Knaak, H. M. Rosenberg u. M. P. Servé, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 17, 171 (1972).
- [79] J. v. d. Veen u. A. H. Grobben, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 15, 239 (1971).
- [80] M. J. S. Dewar u. R. S. Goldberg, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1582 (1970).
- [81] H. Schubert, R. Dehne u. V. Uhlig, Z. Chem. 12, 219 (1972).
- [82] H. Arnold, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 226, 146 (1964).
- [83] D. L. Fishel u. P. R. Patel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 17, 139 (1972).
- [84] G. W. Gray u. K. J. Harrison, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 37 (1971).
- [85] W. R. Young, I. Haller u. D. Green, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 305 (1971).
- [86] H. Schubert u. H. Dehne, Z. Chem. 12, 241 (1972).
- [87] G. W. Gray, K. J. Harrison u. J. A. Nash, Electron. Lett. 9, 130 (1973).
- [88] H. Schubert u. H. Zaschke, J. Prakt. Chem. 312, 494 (1970).
- [89] J. Teucher, C. M. Paleos u. M. M. Labes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 11, 187 (1970); H. Hirata, S. N. Waxmann, J. Teucher u. M. M. Labes, 4. Int. Liquid Crystal Conf. 1972, Kent, Ohio (USA).
- [90] H. Gruler u. G. Meier, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 12, 289 (1971); 16, 299 (1972).
- [91] A. Boller, H. Scherrer, M. Schadt u. P. Wild, Proc. IEEE (Lett.) 60, 1002 (1972).
- [92] J. Jacques, DOS 2226376 (1972).
- [93] L. Pohl u. R. Steinsträßer, Z. Naturforsch. 26b, 26 (1971).
- [94] J. S. Dave u. R. A. Vora: Liquid Crystals and Ordered Fluids. Plenum Press, New York 1970, S. 477.
- [95] J. S. Dave u. R. A. Vora, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 14, 319 (1971).
- [96] W. Elser, Mol. Cryst. 2, 1 (1966).
- [97] Ch. Wiegand, Z. Naturforsch. 4b, 249 (1949).
- [98] J. L. W. Pohlmann, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 8, 417 (1969).
- [99] J. L. W. Pohlmann, W. Elser u. P. R. Boyd, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 243 (1971).
- [100] A. M. Atallah u. H. J. Nicholas, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 18, 339 (1972).
- [101] W. Elser, J. L. W. Pohlmann u. P. R. Boyd, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 255 (1971).
- [102] F. F. Knapp u. H. J. Nicholas, J. Org. Chem. 33, 3995 (1968); 34, 3328 (1969).
- [103] D. Vorländer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 2033 (1908).
- [104] W. Haas, J. Adams u. J. B. Flannery, Phys. Rev. Lett. 25, 1326 (1970).
- [105] Z. B. Versamid® 100, 115 oder 125 (General Mills Inc.); W. Haas, J. Adams u. J. B. Flannery, US-Pat. 3687515 (1972).
- [106] J. Haller u. H. A. Huggins, DOS 2160788 (1972).
- [107] Nematiche Phasen 5A, 7A und 8A (Art.-Nr. 10535, 10598 u. 10568); E. Merck, Darmstadt.
- [108] P. Chatelain, Bull. Soc. Fr. Mineral. 66, 105 (1943).
- [109] W. Greubel, U. Wolff u. H. Krüger, 4. Int. Liquid Crystal Conf. 1972, Kent, Ohio (USA), Ref. 103.
- [110] D. W. Berreman, Phys. Rev. Lett. 28, 1683 (1972).
- [111] J. E. Proust, L. Ter-Minassian-Saraga u. E. Guyon, Solid State Commun. 11, 1227 (1972).
- [112] J. L. Janning, Appl. Phys. Lett. 21, 173 (1972).
- [113] V. Freericksz u. V. Zwetkoff, Acta Physicochim. URSS 3, 879, 895 (1935).
- [114] M. Schadt u. W. Helfrich, Appl. Phys. Lett. 18, 127 (1971).
- [115] J. L. Ferguson, DOS 2202555 (1972).
- [116] R. Williams, J. Chem. Phys. 39, 384 (1963).
- [117] W. Helfrich, J. Chem. Phys. 51, 4092 (1969).
- [118] P. A. Penz u. G. W. Ford, Phys. Rev. A 6, 1676 (1972).
- [119] G. H. Heilmeier, DOS 2038780 (1971).
- [120] G. H. Heilmeier, Appl. Phys. Lett. 13, 46 (1968); Sci. Amer. 222, (4), 100 (1970).
- [121] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni u. L. A. Burton, Proc. IEEE 56, 1162 (1968).
- [122] E. Merck, Darmstadt – Aktuelle Informationen Licristal® Nr. 1 u. 2 (1972).
- [123] A. J. Baise, I. Teucher u. M. M. Labes, Appl. Phys. Lett. 21, 142 (1972).
- [124] M. F. Schiekel u. K. Fahrenschon, Appl. Phys. Lett. 19, 391 (1971).
- [125] G. Assouline, M. Hareng u. E. Leiba, Electron. Lett. 7, 699 (1971).
- [126] M. Schiekel, Firmenschrift AEG-Telefunken (1972).
- [127] V. K. Freericksz u. V. Zdina, Trans. Faraday Soc. 29, 919 (1933).
- [128] A. Ashford, J. Constant, J. Kirton u. E. P. Raynes, Electron. Lett. 9, 118 (1973).
- [129] G. H. Heilmeier u. J. E. Goldmacher, Appl. Phys. Lett. 13, 132 (1968).
- [130] B. Kerlenneviche u. A. Coche, J. Appl. Phys. 42, 5313 (1971).
- [131] W. Haas, J. Adams u. G. Dir, Chem. Phys. Lett. 14, 95 (1972).
- [132] J. P. Hulin, Appl. Phys. Lett. 21, 455 (1972).
- [133] W. Haas, J. Adams u. J. B. Flannery, Phys. Rev. Lett. 24, 577 (1970).
- [134] W. Greubel, U. Wolff u. H. Krüger, 4. Int. Liquid Crystal Conf. 1972, Kent, Ohio (USA).
- [135] W. Greubel, H. Krüger u. U. Wolff, Siemens-Z. 46, 862 (1972); 2. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle 1972.
- [136] W. Greubel u. U. Wolff, Appl. Phys. Lett. 19, 213 (1971).
- [137] F. J. Kahn, Appl. Phys. Lett. 20, 199 (1972).
- [138] G. H. Heilmeier u. L. A. Zanoni, Appl. Phys. Lett. 13, 91 (1968).
- [139] G. H. Heilmeier, J. A. Castellano u. L. A. Zanoni, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 8, 293 (1969).
- [140] J. A. Castellano, DOS 2046566 (1971).
- [141] D. Schmidt, M. Schadt u. W. Helfrich, Z. Naturforsch. 27a, 277 (1972).
- [142] G. R. Luckhurst, Österr. Chem.-Ztg. 68, 113 (1967); Quart. Rev. Chem. Soc. 22, 179 (1968).
- [143] A. Saupe, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 87 (1972).
- [144] S. Chandrasekhar u. N. V. Madhusudana, Appl. Spectrosc. Rev. 6, 189 (1972).
- [145] L. Pohl, Kontakte (Merck) 1, 33 (1973).
- [146] A. Yogeve, L. Margulies, D. Amar u. Y. Mazur, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4558 (1969).
- [147] A. Yogeve, J. Riboid, J. Marero u. Y. Mazur, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4559 (1969).
- [148] T. Hoshi et al., Z. Phys. Chem. N. F. 81, 23 (1972).
- [149] H. Kelker, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1128 (1971).
- [150] G. P. Ceasar u. H. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc. 91, 191 (1969).
- [151] R. A. Levenson, H. B. Gray u. G. P. Ceasar, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3653 (1970).
- [152] E. Sackmann, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3569 (1968).
- [153] E. Sackmann u. P. Krebs, Chem. Phys. Lett. 4, 65 (1969).
- [154] E. Sackmann u. D. Rehm, Chem. Phys. Lett. 4, 537 (1970).
- [155] W. Maier u. K. Markau, Z. Phys. Chem. N. F. 28, 190 (1961).
- [156] M. M. Kusakov et al., Kristallografiya 14, 485 (1969).
- [157] T. S. Hansen, Z. Naturforsch. 24a, 866 (1969).
- [158] G. Baur, A. Stieb u. G. Meier, J. Appl. Phys., 44, 1905 (1973).
- [159] H. Stegemeyer, Chem. Phys. Lett. 16, 38 (1972).
- [160] F. D. Saeva u. J. J. Wysocki, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5928 (1971).
- [161] K. J. Mainusch u. H. Stegemeyer, Z. Physik. Chem. N. F. 77, 210 (1972).
- [162] F. D. Saeva, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 18, 375 (1972).
- [163] H. Stegemeyer u. K. J. Mainusch, Naturwissenschaften 58, 599 (1971).

- [164] H. Stegemeyer, Kontakte (Merck) 1, 3 (1973).
- [165] E. Sackmann u. J. Voss, Chem. Phys. Lett. 14, 528 (1972).
- [166] F. D. Saeva, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5135 (1972).
- [167] W. Maier u. G. Englert, Z. Elektrochem. 64, 689 (1960).
- [168] G. P. Caesar, R. A. Levenson u. H. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc. 91, 772 (1969).
- [169] B. Schrader u. E. H. Korte, Angew. Chem. 84, 218 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 226 (1972).
- [170] P. Diehl u. C. L. Khetrapal: NMR Basic Principles and Progress. Bd. I. Springer, Berlin 1969; P. Diehl u. P. M. Henrichs, Nucl. Magn. Resonance 1, 321 (1972).
- [171] D. Klöpper u. P. Volkmer, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 251, 41 (1972).
- [172] S. Meiboom, Science 162, 3860, 1337 (1968).
- [173] R. Price u. C. Schumann, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 291 (1972).
- [174] G. R. Luckhurst, R. I. C. Rev. 3, 61 (1970).
- [175] G. R. Luckhurst, Usp. Khim. 40, 572 (1971).
- [176] K. Möbius, H. Haustein u. M. Plato, Z. Naturforsch. 23a, 1626 (1968).
- [177] G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 61 (1971).
- [178] J. P. Fackler u. J. A. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5787 (1970).
- [179] P. D. Francis u. G. R. Luckhurst, Chem. Phys. Lett. 3, 213 (1969).
- [180] G. C. Fryburg, E. Gelerinter u. D. L. Fishel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 39 (1972).
- [181] H. R. Falle et al., Mol. Phys. 11, 49 (1966); H. R. Falle u. G. R. Luckhurst, J. Magn. Resonance 3, 161 (1970).
- [182] K. P. Dinse, R. Biehl, K. Möbius u. H. Haustein, Chem. Phys. Lett. 12, 399 (1971); K. P. Dinse et al., ibid. 14, 196 (1972).
- [183] D. L. Uhrich et al., Phys. Rev. Lett. 24, 355 (1970).
- [184] J. Kaplan u. M. Glasser, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 11, 103 (1970).
- [185] J. M. Wilson u. D. L. Uhrich, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 85 (1971).
- [186] M. J. Potassek et al., Chem. Phys. Lett. 15, 55 (1972).
- [187] R. E. Detjen, D. L. Uhrich u. C. F. Sheley, Phys. Lett. A 42, 522 (1973).
- [188] J. L. Ferguson, DOS 2250833 (1973).

ZUSCHRIFTEN

Tetrajodsilan-bis[tricarbonyleisen(0)]^[**]

Von Günter Schmid^[*] und Hans-Peter Kempny

Neutrale Elementhalogenide besitzen in ihren Halogenatomen potentielle Komplexliganden. Wir beschreiben das erste Beispiel der Koordination solcher „Lewis-Basen“ an Metallatome in Carbonyl-Metall-Verbindungen.

Die Synthese von Tetrajodsilan-bis[tricarbonyleisen(0)] (1) bestätigt die Existenzfähigkeit derartiger Komplexe. Bei der Bestrahlung eines Lösungsgemisches von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SiJ_4 , Molverhältnis 5 : 1, in Pentan mit UV-Licht bildet sich $\text{SiJ}_4[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$, das, allerdings in sehr geringer Ausbeute, als leichtflüchtige, rot-schwarze Kristalle isoliert werden kann. Der neue Komplex ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan, Cyclohexan, Benzol etc. gut löslich. Er zersetzt sich spontan oberhalb 35 °C, auch unter Inertgas; Licht und Luft bewirken raschen Zerfall. Unterhalb –15 °C ist die bei 20 °C/0.1 Torr sublimierbare Verbindung jedoch längere Zeit beständig. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in n-Heptan weist sie als monomer aus (gef. 798, ber. 815.5).

Die wesentlich größere Flüchtigkeit von $\text{SiJ}_4[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ im Vergleich zu SiJ_4 ist wohl mit der Abschirmung der Koordinationssphäre des tetraedrischen SiJ_4 -Moleküls durch die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente zu erklären, da hierdurch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen J- und Si-Atomen im Kristallgitter verhindert werden.

Das IR-Spektrum von (1) zeigt vier CO-Valenzschwingungen bei 2076, 2045, 2010 und 2002 cm^{-1} , von denen zwei aus der Aufspaltung der längstwelligen Bande resultieren. Den Auswahlregeln für die Symmetrie dieser Schwingungen sollten nur die entkoppelten $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen zugrunde liegen, da eine Kopplung der vCO-Schwingungen über SiJ_4 hinweg auszuschließen ist^[1]. Bei Annahme trigo-

nal-bipyramidaler Umgebung der beiden Eisenatome sollten bei *cis*-Konfiguration (Abb. 1) sowohl für C_{2v} - als auch für C_s -Symmetrie je drei CO-Valenzschwingungen beobachtet werden^[2]. D_{3h} -Symmetrie mit *trans*-ständigen J-Liganden ist aus sterischen Gründen auszuschließen; sie erlaubt auch nur eine IR-aktive CO-Valenzschwingung. Die Aufspaltung der längstwelligen vCO-Schwingung ist vermutlich auf eine geringfügige Symmetrierniedrigung des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Restes zurückzuführen^[3].

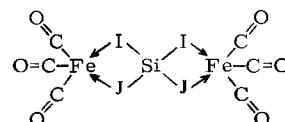


Abb. 1. Strukturvorschlag für $\text{SiJ}_4[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ (1).

Das Vorliegen unveränderten Tetrajodsilans im Komplex läßt sich durch Umsetzung von (1) mit Tributylphosphat oder Pyridin beweisen, wobei $\text{SiJ}_4 \cdot \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ bzw. $\text{SiJ}_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ^[4] erhalten werden.

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 5.36 g (10.0 mmol) SiJ_4 und 9.80 g (50.0 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 400 ml Pentan wird unter rigorosem Luftausschluß in einer Zwangsumlaufapparatur mit einer 150W-UV-Lampe 4–5 Std. unter Wasserkühlung bestrahlt. Sie färbt sich dabei unter CO-Entwicklung rasch rotbraun. Aus dem filtrierten Reaktionsgemisch werden das Lösungsmittel sowie überschüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 0–10 °C unter verminderter Druck entfernt. Im Hochvakuum läßt sich aus dem Rückstand ein karminrotes Öl abtrennen, das

[*] Prof. Dr. G. Schmid
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg/Lahn, Lahnberge

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] F. A. Cotton, A. Liehr u. G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 141 (1956).

[2] J. B. Tripathi u. M. Bigorgne, J. Organometal. Chem. 3, 307 (1967).

[3] W. Hieber u. W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 305, 265 (1960).

[4] U. Wannagat u. R. Schwarz, Z. Anorg. Allg. Chem. 277, 73 (1954).