

CHROM. 7694

## LÖSEVERHALTEN KRISTALLIN-FLÜSSIGER PHASEN IN DER KAPILLAR-GASCHROMATOGRAPHIE

### I. LÖSEEIGENSCHAFTEN NEMATISCHER OXIMESTER

GÜNTER KRAUS, KARLHEINZ SEIFERT und HERMANN SCHUBERT

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, 402 Halle (Saale) (D.D.R.)

(Eingegangen am 19. Februar 1974; geänderte Fassung eingegangen am 25. Juni 1974)

#### SUMMARY

*Solution behaviour of liquid crystal phases in capillary gas chromatography. I. Solution properties of nematic oxime esters*

The use of capillary columns to investigate the solution properties of a homologous series of liquid-crystalline 4-*n*-pentyl-acetophenone-(O-4-*n*-alkoxybenzoyloximes) was very favourable. A number of disubstituted isomeric benzenes could be completely separated in columns of a length of only 8 to 27 m.

The alternations of partial molar enthalpies and entropies of solution were discussed in terms of the Maier-Saupe theory. The *p*-isomers show in the nematic ranges in most cases the largest partial molar enthalpies of solution and the smallest solute activity coefficients. Because of the shape, the polarizability and polarity, the *p*-isomers have the largest translational energy loss in comparison with *o*- and *m*-isomers.

#### EINLEITUNG

Kristalline Flüssigkeiten besitzen Eigenschaften von kristallinen Festkörpern und von Flüssigkeiten. Beim Erwärmen einer thermotropen kristallin-flüssigen Substanz beobachtet man nach dem Aufschmelzen über einen bestimmten Temperaturbereich eine optisch anisotrope Flüssigkeit (Mesophase), die am Klärpunkt in die isotrope Flüssigkeit übergeht<sup>1</sup>. Aufgrund der Orientierung der Moleküle können interessante Löseeigenschaften erwartet werden.

Die Gaschromatographie ist eine geeignete Methode zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Substrat. Unter Umgehung komplizierter kalorimetrischer Apparaturen lassen sich aus gaschromatographischen Daten thermodynamische Parameter bei unendlicher Verdünnung bestimmen.

In einer Reihe von Arbeiten wurden bereits kristalline Flüssigkeiten als Solvenzien in der Gaschromatographie untersucht, vor allem von Kelker und Mitarbeitern<sup>2–9</sup>, Dewar und Schroeder<sup>10–12</sup>, Barral und Mitarbeitern<sup>13,14</sup> sowie Willey und Brown<sup>15</sup>. Chow und Martire erzielten in jüngster Zeit einen entscheidenden Erfolg bei

der Interpretation der thermodynamischen Daten mit Hilfe der statistischen Thermodynamik<sup>16-18</sup>.

Nach Untersuchungen in gepackten Säulen<sup>19</sup> wurden von uns erstmals Kapillarsäulen zur Bestimmung des Löseverhaltens kristallin-flüssiger Schmelzen eingesetzt<sup>20</sup>.

Mit Hilfe der Kapillar-Gaschromatographie sollte nun der Einfluss der Kettenlänge der Flügelgruppe einer homologen Reihe von kristallin-flüssigen Oximestern auf die partiellen molaren Lösungsenthalpien und Lösungsentropien, die partiellen molaren Exzessenthalpien und Exzessentropien und die Aktivitätskoeffizienten untersucht werden.

## THEORIE

Aktivitätskoeffizienten können bei unendlicher Verdünnung aus folgender Gleichung erhalten werden<sup>21</sup>

$$f_2 = \frac{1.704 \cdot 10^7}{M_1 p_2^0 V_g^0} \quad (1)$$

wobei  $M_1$  die Molmasse der Trennflüssigkeit,  $p_2^0$  der Sättigungsdampfdruck des Substrates in Torr bei der Trennsäulentemperatur und  $V_g^0$  das auf 0 °C reduzierte spezifische Retentionsvolumen sind.

Partielle molare Lösungsenthalpien ( $\Delta \bar{H}_2$ ) können entweder aus den Anstiegen der Geraden  $\ln V_g^0$  gegen  $1/T$  oder aus der Gleichung

$$\Delta \bar{H}_2 = \bar{H}_2^E - \Delta H_{2(\text{verd.})} \quad (2)$$

berechnet werden, wobei  $\Delta H_{2(\text{verd.})}$  die Verdampfungsenthalpie des reinen Substrates und  $\bar{H}_2^E$  die partielle molare Exzessenthalpie sind.

Analog ergeben sich partielle molare Lösungsentropien ( $\Delta \bar{S}_2$ ) aus der Beziehung

$$\Delta \bar{S}_2 = \bar{S}_2^E - \frac{\Delta H_{2(\text{verd.})}}{T} \quad (3)$$

wobei  $\bar{S}_2^E$  die partielle molare Exzessentropie ist.

Die partiellen molaren Exzessenthalpien und Exzessentropien können aus

$$\ln f_2 = \frac{\bar{H}_2^E}{RT} - \frac{\bar{S}_2^E}{R} \quad (4)$$

mit Hilfe einer Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden.

Eine molekulare Interpretation der Aktivitätskoeffizienten wird von Chow und Martire angegeben<sup>17</sup>.

Danach gilt

$$f_2 = (1/\bar{Z}) (\bar{Q}^g/\bar{Q}^s)_{\text{int.}} \cdot e^{-1} \quad (5)$$

wobei  $\bar{Z}$  der potentielle Beitrag zur Translationsverteilungsfunktion und  $\bar{Q}^g$  und  $\bar{Q}^s$  die Rotations-Schwingungsverteilungsfunktionen in der idealen Gasphase bzw. in der realen flüssigen Mischung sind.

Je grösser die Änderung der Translationsenergie beim Lösevorgang ist, desto kleiner wird der Aktivitätskoeffizient und desto grösser die Löslichkeit.

Ein grosser Rotations-Schwingungsenergieverlust bewirkt einen hohen Aktivitätskoeffizienten und eine geringere Löslichkeit. Die partielle molare Lösungsenthalpie setzt sich demzufolge zusammen aus

$$\Delta \bar{H}_2 = \Delta E_{\text{trans.}} + \Delta E_{\text{int.}} - RT \quad (6)$$

$\Delta E_{\text{trans.}}$  entspricht dem Translationsenergieverlust aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Solvens und  $\Delta E_{\text{int.}}$  ist der innere Energieverlust des Substrates beim Übergang aus der idealen Gasphase in die reale Flüssigkeit. Wegen des beobachteten exothermen Löseverhaltens sind  $\Delta E_{\text{trans.}}$  und  $\Delta E_{\text{int.}}$  negativ. Bei der Diskussion der  $\Delta \bar{H}_2$ -,  $\Delta E_{\text{int.}}$ - und  $\Delta E_{\text{trans.}}$ -Werte bedeutet grösser stärker negativ.

## EXPERIMENTELLES

### *Solvenzien*

Das Löseverhalten einer homologen Reihe kristallin-flüssiger 4-*n*-Pentyl-acetophenon-(O-4-*n*-alkoxybenzoyloxime)<sup>22</sup>, deren Umwandlungspunkte in Fig. 1 zu erkennen sind, wurde gaschromatographisch untersucht.

Die Bezeichnung der Glieder der homologen Reihe erfolgt in der Weise, dass nur die Kohlenstoffatomzahl der sich ändernden Alkoxykette angegeben wird, so z.B. für  $n = 2$ : C<sub>2</sub>-Phase. Die Phasen C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> zeigten nach etwa 10 h thermischer Belastung geringe Zersetzungserscheinungen.

### *Substrate*

22 nicht-mesomorphe organische Verbindungen wurden eingesetzt: *o*-Xylol; *m*-Xylol; *p*-Xylol; *o*-Chlortoluol; *m*-Chlortoluol; *p*-Chlortoluol; *o*-Bromtoluol; *m*-Bromtoluol; *p*-Bromtoluol; *o*-Dichlorbenzol; *m*-Dichlorbenzol; *p*-Dichlorbenzol; Toluol; Äthylbenzol; Cumol; Benzaldehyd; *n*-Octan; *n*-Nonan; *n*-Decan; *n*-Dodecan; *n*-Hexanol; Cyclohexanon.

Die für die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten benötigten Dampfdruckwerte wurden entweder nach der Antoine-Gleichung<sup>23</sup> oder der Gleichung von Clausius-Clapeyron<sup>24</sup> berechnet.

### *Belegung der Säulen*

Als Trennsäulen wurden Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0.3 mm und Längen von 8–27 m eingesetzt. Die Texturen und Umwandlungstemperaturen der anisotropen Schmelzen konnten in der Kapillare zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern auf dem Heiztischmikroskop bestimmt werden.

Durch eine Epoxydharzvorbehandlung<sup>20</sup> wurde eine gute Filmbildung innerhalb der Kapillare erzielt.

Die jeweilige kristalline Flüssigkeit (6–14 mg) wurde in Chloroform p.a. gelöst und als Pfropfen durch die Kapillare geschickt. Der entstandene Film wurde im Argonstrom bei langsam steigender Temperatur getrocknet.

Die Menge an stationärer Phase ist im Anschluss an die Messungen bestimmt worden. Dazu wurde die Kapillare mit Chloroform p.a. fast vollständig gefüllt. Die

in Chloroform gelöste kristalline Flüssigkeit wurde aus der Kapillare in ein Wäagegläschen gedrückt und das Lösungsmittel bei 30 °C abgedampft. Die Auswaage erfolgte an einer Mettler-Präzisionswaage.

### Apparatives

Für die Untersuchungen stand ein modifizierter Giede-Gaschromatograph GCHF 18.3 mit Flammenionisationsdetektor zur Verfügung. Als Trägergas wurde Argon verwendet, wobei sich der Gasmengenstrom in einem Bereich von 0.3–1 ml/min bewegte. Die Temperatur des Verdampfers betrug 260 °C, die Säulentemperatur wurde mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement in Kompensationsschaltung mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.2$  °C gemessen.

Die Proben wurden mit einer 1  $\mu$ l Hamilton-Spritze dosiert. Die Retentionszeiten, die mit einer Stoppuhr gemessen wurden, waren unabhängig von der Probenmenge und somit wurde im Henry'schen Gebiet gearbeitet. Die Totzeit ist mit Methan bestimmt worden und das Kapillarvolumen durch Füllung mit Wasser und durch Differenzwägung.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Spezifische Retentionsvolumina ( $V_g^\circ$ ) wurden bei sechs bis zehn verschiedenen Temperaturen sowohl in den nematischen als auch in den isotropen Bereichen gemessen und sind mit einem Fehler von  $\pm 1.8\%$  belastet. Die Fehler bei den Aktivitätskoeffizienten betragen  $\pm 1.9\%$ , die mittleren Fehler der partiellen molaren Lösungsenthalpien und Exzessenthalpien bewegen sich in einem Bereich von  $\pm 0.35$  kcal/mol und die der partiellen molaren Lösungsentropien und Exzessentropien in einem Bereich von  $\pm 0.7$  cal·mol<sup>-1</sup>·°K<sup>-1</sup>.

Aus Fig. 1–4 ist zu entnehmen, dass die partiellen molaren Exzessenthalpien

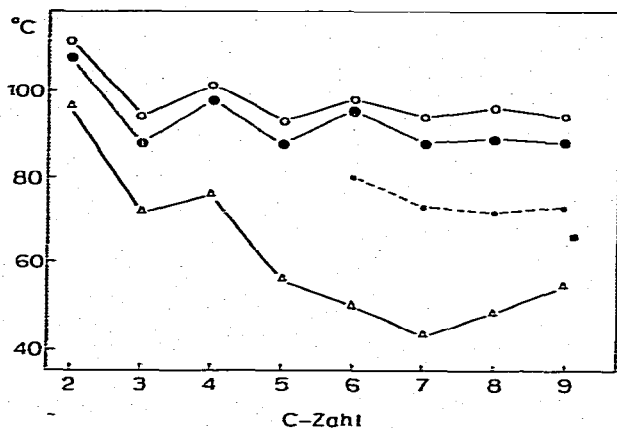


Fig. 1. Schmelz- und Umwandlungstemperaturen der homologen Reihe der 4-*n*-Pentyl-acetophenon (O-4-*n*-alkoxybenzoyloxime) gegen Kohlenstoffatomzahl der sich ändernden Alkoxygruppe. ○—○, nematisch = isotrop; △—△, kristallin-fest = nematisch; ○—○, nematisch (unterer Temperaturbereich) = nematisch (oberer Temperaturbereich); △ ●, Messbereich.

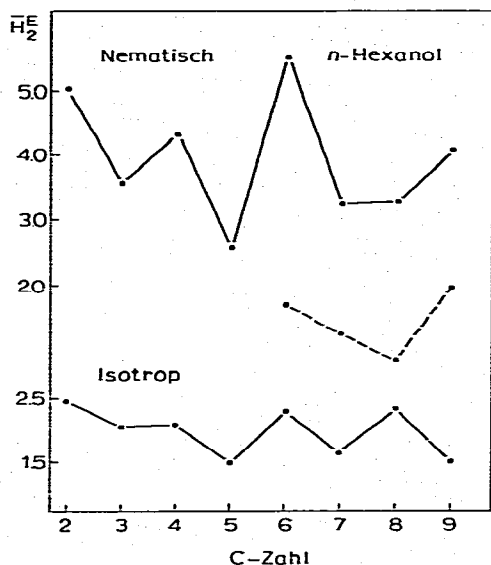


Fig. 2. Partielle molare Exzessenthalpien (kcal/mol) von *n*-Hexanol gegen Kohlenstoffatomzahl der sich ändernden Alkoxygruppe. -----, Oberer nematischer Temperaturbereich.

$\bar{H}_2^E$  und Exzessentropien  $\bar{S}_2^E$  parallel zu den Klärpunkttemperaturen alternieren, wenn sie gegen die Kohlenstoffatomzahl der Flügelgruppe aufgetragen werden. Die Alternation der partiellen molaren Lösungsenthalpien und Lösungsentropien verläuft invers zur Klärpunktsoszillation. Selbst im isotropen Bereich ist bei manchen Sub-

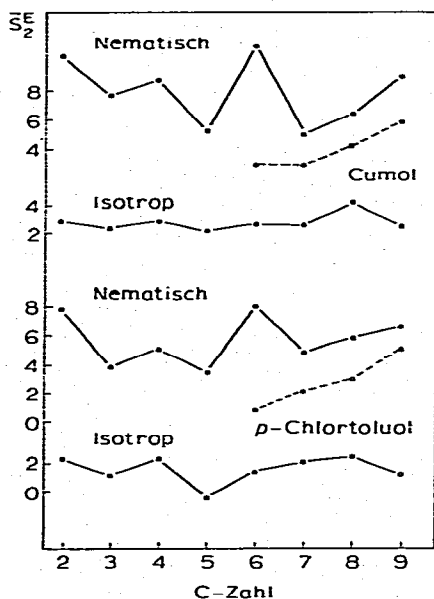


Fig. 3. Partielle molare Exzessentropien (cal·mol<sup>-1</sup>·°K<sup>-1</sup>) von Cumol und *p*-Chlortoluol gegen Kohlenstoffatomzahl der sich ändernden Alkoxygruppe. -----, Oberer nematischer Temperaturbereich.

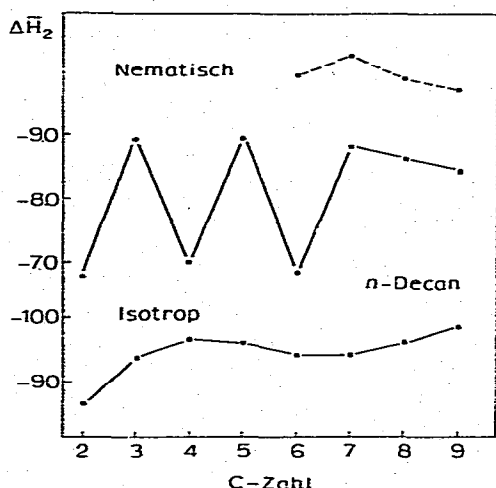


Fig. 4. Partielle molare Lösungsenthalpien (kcal/mol) von *n*-Decan gegen Kohlenstoffatomzahl der sich ändernden Alkoxygruppe. -----, Oberer nematischer Temperaturbereich.

straten eine gewisse periodische Schwankung der Enthalpien und Entropien zu erkennen, die jedoch wesentlich geringer ist als in der nematischen Schmelze.

Ab Phase  $C_6$  wurden im nematischen Bereich zwei verschiedene partielle molare Lösungsenthalpien und Lösungsentropien gefunden. Im tieferen Temperaturbereich des nematischen Zustandes wurden grössere  $\Delta\bar{H}_2$ - und  $\Delta\bar{S}_2$ -Werte beobachtet, die keine Alternation aufwiesen. Die gewisse Sonderstellung der Phase  $C_9$  könnte auf ihr monotrop smektisches Gebiet zurückzuführen sein.

Maier und Saupe<sup>25-27</sup> führen die Oszillation der Klärpunkte auf eine entsprechende Oszillation der Polarisierbarkeitsanisotropie der Moleküle zurück. Je grösser nun die Polarisierbarkeitsanisotropie ist, desto höher ist der durch die Fernordnung aus den Dispersionskräften erzielte Energiegewinn.

Wenn die intermolekularen Wechselwirkungen der Moleküle der nematischen Trennflüssigkeit grösser sind und daraus somit ein höherer Klärpunkt resultiert, wird es schwieriger für das Substratmolekül, in die kristallin-flüssige Ordnung einzudringen und der Lösevorgang ist stärker endotherm.

Aus geringeren intermolekularen Wechselwirkungen in der nematischen Phase resultiert ein tieferer Klärpunkt und das sich lösende Molekül kann mit den Solvensmolekülen besser in Wechselwirkung treten; der Lösevorgang ist schwächer endotherm.

Alle Glieder der homologen Reihe zeigten ein sehr deutliches Vorklärverhalten, das sich in einer Abweichung von der Linearität der Funktion  $\ln V_g^0$  gegen  $1/T$  und in einer zunehmenden Verkleinerung der Aktivitätskoeffizienten äusserte. Diese Vorumwandlungen beginnen etwa 3–8 °C vor Erreichen des Klärpunkte und werden von einer verstärkten Zunahme anderer Eigenschaftswerte begleitet wie z.B. der Molwärmen<sup>28</sup>, des Ausdehnungskoeffizienten<sup>29,30</sup>, der adiabatischen Kompressibilität<sup>31,32</sup> und vor allem einer verstärkten Abnahme des Fernordnungsgrades  $S$ <sup>33-35</sup>.

Bei den Phasen  $C_6$  bis  $C_9$  ist dem Vorklärbereich noch ein Temperaturgebiet vorgelagert, das durch eine lineare Abhängigkeit von  $\ln V_g^0$  gegen  $1/T$  charakterisiert

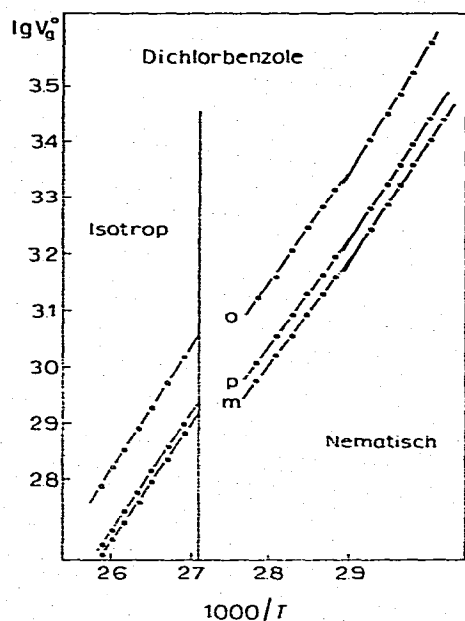


Fig. 5. Spezifische Retentionsvolumina der Dichlorbenzole gegen  $1000/T$  an Phase  $C_8$ .

wird, aber eine geringere partielle molare Lösungsenthalpie aufweist als das auf den Schmelzpunkt folgende nematische Gebiet (Fig. 5).

Ausgehend von der Tatsache, dass die Aktivitätskoeffizienten und die partiellen molaren Lösungsenthalpien mit zunehmendem Ordnungsgrad steigen, wäre bei einem angenommenen Ordnungsgrad von  $S = 1$  der Rotations-Schwingungsenergieverlust eines Substratmoleküls beim Übergang von der idealen Gasphase in die nematische Schmelze am grössten. Da der Ordnungsgrad des nematischen Solvens mit steigender Temperatur fällt, müssten auch die Beschränkungen, die das anisotrope Lösungsmittel den sich lösenden Molekülen auferlegt, kleiner werden. Die geringeren partiellen molaren Lösungsenthalpien im höheren nematischen Temperaturbereich sollten demzufolge auf einen kleineren Rotations-Schwingungsenergieverlust der Substratmoleküle zurückzuführen sein.

Die Fig. 1–3 lassen eine gewisse Sonderstellung von Phase  $C_6$  erkennen. Hier erstreckt sich der obere nematische Bereich bis etwa  $3^\circ\text{C}$  vor dem Klärpunkt, wobei es wahrscheinlich zu einer gewissen Überlagerung mit dem Vorklärbereich kommt.

Wie schon erwähnt, hat die Phase  $C_9$  ein monotrop smektisches Gebiet. Sie zeigt im oberen nematischen Bereich grössere partielle molare Exzessenthalpien als erwartet und fällt somit aus dem Alternationsverlauf heraus.

Arnold<sup>28</sup> diskutiert für die Glieder der homologen Reihe der 4,4'-Di-*n*-alkoxyazoxybenzole, bei denen neben der nematischen noch eine smektische Modifikation auftritt, im nematischen Bereich eine mögliche smektische Nahordnung.

Aufgrund der wahrscheinlich etwas stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen in der nematischen Flüssigkeit mit "smektischer Nahordnung" würde es für das Substratmolekül schwieriger, sich zu lösen, und somit sind Wechselwirkungen zwischen Solvens- und Substratmolekülen geringer. Dies würde die endotherme Ab-

weichung der partiellen molaren Exzessenthalpien vom Oszillationsverlauf verstehen lassen.

Im isotropen Bereich dieses Homologen wurden meist  $\bar{H}_2^E$ -Werte erhalten, die sich gut in den Alternationsverlauf der homologen Reihe einfügen.

Für bestimmte Substrate wurde auch in den isotropen Gebieten eine schwache Oszillation der  $\Delta\bar{H}_2$ -,  $\Delta\bar{S}_2$ -,  $\bar{H}_2^E$ - und  $\bar{S}_2^E$ -Werte gefunden, die parallel zur Oszillation in den nematischen Bereichen verläuft. Eine von vielen Autoren nachgewiesene "nematische Nahordnung" in der isotropen Flüssigkeit<sup>17,28</sup> würde diesen Effekt erklären.

Vergleicht man die Aktivitätskoeffizienten eines Substrates an den Gliedern der homologen Reihe bei einer bestimmten Temperatur, so ergibt sich mit zunehmender Kettenlänge für den isotropen Bereich eine Abnahme (Fig. 6).

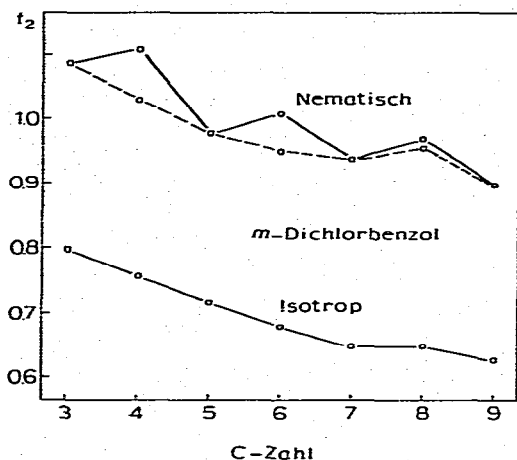


Fig. 6. Aktivitätskoeffizienten von *m*-Dichlorbenzol gegen Kohlenstoffatomzahl der sich ändernden Alkoxygruppe. Nematisch: —, 76 °C; ———,  $\tau = 0.95$ . Isotrop: —, 107 °C.

Wegen der Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten vom Ordnungsgrad würde man in den nematischen Gebieten bei einer bestimmten Temperatur eine zur Klärpunktsalternation parallel verlaufende Oszillation der Aktivitätskoeffizienten erwarten.

Die Glieder der homologen Reihe mit höheren Klärpunkten müssten nach der Theorie von Maier und Saupe bei einer Temperatur von 76 °C z.B. einen höheren Ordnungsgrad und somit auch höhere  $f_2$ -Werte als die Glieder mit tieferen Klärpunkten haben. Bei einer definierten reduzierten Temperatur  $\tau = T/T_k$  jedoch sollten die Aktivitätskoeffizienten analog wie in den isotropen Bereichen mit wachsender Kettenlänge fallen. Die in Fig. 6 angegebenen Aktivitätskoeffizienten für *m*-Dichlorbenzol bestätigen die angestellten Überlegungen.

Die Reihenfolgen der partiellen molaren Lösungsenthalpien und Lösungs-entropien der disubstituierten isomeren Benzolderivate an den Gliedern der homologen Reihe sind den Tabellen I–VIII zu entnehmen.



TABELLE I

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN C<sub>2</sub> PHASE

Substrat	Nematisch (bei 106 °C)		Isotrop (bei 126 °C)	
	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> · °K <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> · °K <sup>-1</sup> )
<i>o</i> -Xylol	-6.10	-16.00	-8.08	-19.40
<i>m</i> -Xylol	-6.02	-15.94	-8.11	-19.54
<i>p</i> -Xylol	-6.37	-16.69	-8.00	-18.83
<i>o</i> -Chlortoluol	-6.36	-16.71	-8.69	-21.52
<i>m</i> -Chlortoluol	-6.23	-17.02	-8.87	-22.33
<i>p</i> -Chlortoluol	-6.84	-17.89	-9.01	-22.05
<i>o</i> -Bromtoluol	-6.97	-18.55	-9.45	-22.90
<i>m</i> -Bromtoluol	-7.14	-19.20	-9.84	-24.23
<i>p</i> -Bromtoluol	-8.01	-21.00	-10.00	-24.28
<i>o</i> -Dichlorbenzol	-7.70	-19.77	-9.94	-23.49
<i>m</i> -Dichlorbenzol	-7.60	-19.92	-9.40	-22.36
<i>p</i> -Dichlorbenzol	-7.98	-20.54	-9.90	-23.53
Toluol	-5.00	-13.35	-7.68	-19.02
Äthylbenzol	-5.40	-14.75	-8.19	-20.22
Cumol	-5.60	-15.40	-8.34	-20.74
Benzaldehyd	-8.26	-17.70	-9.70	-22.96
<i>n</i> -Octan	-5.54	-16.90	-7.10	-19.25
<i>n</i> -Nonan	-6.40	-19.48	-7.72	-20.46
<i>n</i> -Decan	-6.83	-20.80	-8.64	-23.28
<i>n</i> -Dodecan	-8.75	-26.30	-10.30	-27.86
<i>n</i> -Hexanol	-6.98	-19.50	-9.53	-23.50
Cyclohexanon	-4.90	-13.10	-8.44	-20.28

*Xylole*

Aus den Trends der  $\Delta\bar{H}_2$ - und  $f_2$ -Werte ( $m > o > p$ ) der Xylole folgt, dass sich das *p*-Xylol wegen seiner Form am besten in die nematischen Flüssigkeiten einfügt und die stärksten Wechselwirkungen mit den Solvensmolekülen ausbildet. Obwohl das *p*-Isomere wegen seiner langgestreckten Form den grössten  $\Delta E_{\text{int.}}$ -Wert haben sollte, wird das Löseverhalten der Xylole primär durch den  $\Delta E_{\text{trans.}}$ -Wert bestimmt. Der Translationsenergieverlust von *o*-Xylol sollte wegen seiner höheren Polarität gegenüber *m*-Xylol grösser sein. Daraus ergibt sich dann der kleinere  $f_2$ - und der grössere  $\Delta\bar{H}_2$ -Wert für das *o*- im Vergleich zum *m*-Isomeren.

Das Molekül mit dem grössten Dipolmoment, das *o*-Xylol, hat in den isotropen Bereichen den kleinsten Aktivitätskoeffizienten und die grösste partielle molare Lösungsenthalpie. Da jedoch in der isotropen Flüssigkeit noch eine gewisse "nematische Nahordnung" existiert, wird die Lösung des *p*-Xylols etwas begünstigt.

*Chlortoluole*

Für die Chlortoluole werden kleinere Aktivitätskoeffizienten und grössere partielle molare Lösungsenthalpien gegenüber den Xylole beobachtet. Die stärker polaren Chlortoluole müssen demzufolge einen grösseren  $\Delta E_{\text{trans.}}$ -Wert im Vergleich zu den Xylole haben.

TABELLE II

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN C<sub>3</sub> PHASE

Substrat	Nematisch (bei 76 °C)		Isotrop (bei 106 °C)	
	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·°K <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·°K <sup>-1</sup> )
<i>o</i> -Xylol	-8.25	-24.32	-8.68	-22.55
<i>m</i> -Xylol	-7.72	-22.92	-8.74	-22.78
<i>p</i> -Xylol	-8.10	-23.70	-8.42	-21.66
<i>o</i> -Chlortoluol	-8.45	-24.54	-9.16	-23.76
<i>m</i> -Chlortoluol	-8.38	-24.39	-9.39	-25.04
<i>p</i> -Chlortoluol	-8.88	-25.68	-9.47	-24.57
<i>o</i> -Bromtoluol	-8.38	-24.60	-9.75	-25.44
<i>m</i> -Bromtoluol	-8.54	-24.90	-9.92	-26.20
<i>p</i> -Bromtoluol	-8.99	-25.96	-10.40	-26.98
<i>o</i> -Dichlorbenzol	-8.86	-25.40	-10.30	-26.25
<i>m</i> -Dichlorbenzol	-8.44	-24.40	-9.80	-25.16
<i>p</i> -Dichlorbenzol	-8.96	-25.70	-10.00	-25.70
Toluol	-6.35	-18.70	-7.84	-20.60
Äthylbenzol	-7.00	-21.19	-8.63	-22.93
Cumol	-7.00	-21.20	-8.66	-23.32
Benzaldehyd	-8.88	-21.80	-10.24	-26.41
<i>n</i> -Octan	-7.03	-23.17	-7.73	-21.58
<i>n</i> -Nonan	-7.78	-26.20	-8.25	-23.36
<i>n</i> -Decan	-8.95	-29.02	-9.36	-26.92
<i>n</i> -Dodecan	-9.88	-32.20	-11.10	-31.98
<i>n</i> -Hexanol	-9.47	-27.75	-9.93	-26.60
Cyclohexanon	-7.32	-21.60	-8.47	-22.24

TABELLE III

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN C<sub>3</sub> PHASE

Substrat	Nematisch (bei 76 °C)		Isotrop (bei 106 °C)	
	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·°K <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·°K <sup>-1</sup> )
<i>o</i> -Xylol	-6.75	-20.72	-8.78	-22.84
<i>m</i> -Xylol	-6.50	-19.85	-8.80	-23.11
<i>p</i> -Xylol	-6.75	-20.20	-8.90	-23.10
<i>o</i> -Chlortoluol	-7.53	-22.25	-9.00	-23.48
<i>m</i> -Chlortoluol	-7.65	-23.19	-9.09	-24.13
<i>p</i> -Chlortoluol	-8.10	-24.42	-9.09	-23.52
<i>o</i> -Bromtoluol	-8.00	-23.65	-9.47	-24.85
<i>m</i> -Bromtoluol	-7.96	-23.33	-9.70	-25.52
<i>p</i> -Bromtoluol	-8.65	-25.20	-10.60	-27.40
<i>o</i> -Dichlorbenzol	-8.32	-23.80	-10.00	-25.77
<i>m</i> -Dichlorbenzol	-7.75	-22.45	-9.52	-24.55
<i>p</i> -Dichlorbenzol	-8.36	-24.03	-10.00	-25.86
Toluol	-5.90	-17.65	-7.40	-19.45
Äthylbenzol	-6.20	-19.65	-7.60	-21.50
Cumol	-6.30	-20.07	-8.46	-22.84
Benzaldehyd	-8.10	-19.90	-9.90	-25.53
<i>n</i> -Octan	-5.00	-17.98	-7.90	-22.19
<i>n</i> -Nonan	-6.00	-20.85	-8.80	-25.20
<i>n</i> -Decan	-6.85	-23.85	-9.66	-27.74
<i>n</i> -Dodecan	-9.65	-32.13	-11.20	-32.50
<i>n</i> -Hexanol	-8.70	-25.80	-9.90	-26.88
Cyclohexanon	-6.20	-19.85	-7.86	-20.60

TABELLE IV

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN C<sub>5</sub> PHASE

Substrat	Nematisch (bei 76 °C)		Isotrop (bei 106 °C)	
	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> · °K <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> · °K <sup>-1</sup> )
<i>o</i> -Xylol	- 8.00	-23.33	-10.30	-26.65
<i>m</i> -Xylol	- 7.60	-22.24	- 9.80	-25.37
<i>p</i> -Xylol	- 8.20	-23.92	- 9.78	-25.14
<i>o</i> -Chlortoluol	- 8.60	-24.62	- 9.80	-25.30
<i>m</i> -Chlortoluol	- 8.92	-25.65	-10.20	-26.63
<i>p</i> -Chlortoluol	- 9.07	-26.00	-10.20	-26.91
<i>o</i> -Bromtoluol	- 9.50	-27.20	-10.30	-27.05
<i>m</i> -Bromtoluol	- 9.74	-27.10	-10.30	-27.52
<i>p</i> -Bromtoluol	- 9.97	-28.38	-10.60	-27.30
<i>o</i> -Dichlorbenzol	- 9.79	-27.60	-10.50	-26.77
<i>m</i> -Dichlorbenzol	- 9.29	-26.18	-10.50	-26.83
<i>p</i> -Dichlorbenzol	- 9.64	-25.60	-10.50	-26.59
Toluol	- 7.31	-21.04	- 8.70	-22.60
Äthylbenzol	- 7.57	-22.10	- 8.70	-22.33
Cumol	- 7.92	-23.54	- 8.80	-23.54
Benzaldehyd	- 9.58	-23.75	-10.80	-27.86
<i>n</i> -Octan	- 7.55	-24.05	- 7.90	-22.20
<i>n</i> -Nonan	- 8.25	-26.22	- 8.80	-24.90
<i>n</i> -Decan	- 8.95	-28.30	- 9.60	-27.16
<i>n</i> -Dodecan	-10.90	-34.30	-11.90	-33.71
<i>n</i> -Hexanol	-10.40	-30.40	-10.40	-28.30
Cyclohexanon	- 8.10	-22.87	- 8.82	-23.04

TABELLE V

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN C<sub>6</sub> PHASE

Substrat	Nematisch (bei 60 °C)		Nematisch (bei 76 °C)		Isotrop (bei 106 °C)	
	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> · °K <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> · °K <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> · °K <sup>-1</sup> )
<i>o</i> -Xylol	- 9.02	-27.74	- 5.74	-17.20	- 8.75	-22.53
<i>m</i> -Xylol	- 8.92	-27.59	- 5.62	-16.90	- 8.67	-22.38
<i>p</i> -Xylol	- 9.05	-27.69	- 6.17	-18.20	- 8.70	-22.32
<i>o</i> -Chlortoluol	- 9.52	-29.02	- 6.20	-18.20	- 9.38	-24.16
<i>m</i> -Chlortoluol	- 9.75	-29.63	- 6.35	-19.85	- 9.30	-24.47
<i>p</i> -Chlortoluol	-10.00	-30.24	- 7.02	-21.60	- 9.48	-24.30
<i>o</i> -Bromtoluol	-10.10	-30.86	- 6.60	-19.60	- 9.74	-25.34
<i>m</i> -Bromtoluol	-10.28	-30.60	- 6.83	-20.00	- 9.96	-25.96
<i>p</i> -Bromtoluol	-10.45	-31.76	- 8.00	-22.40	-10.30	-26.66
<i>o</i> -Dichlorbenzol	-10.30	-31.03	- 7.50	-21.60	-10.20	-25.92
<i>m</i> -Dichlorbenzol	-10.20	-30.79	- 7.03	-20.40	- 9.70	-24.97
<i>p</i> -Dichlorbenzol	-10.30	-31.20	- 7.50	-21.60	-10.20	-25.94
Toluol	- 7.42	-22.84	- 5.71	-16.90	- 7.84	-20.35
Äthylbenzol	- 8.16	-25.50	- 5.71	-17.30	- 8.52	-22.57
Cumol	- 8.85	-27.96	- 5.73	-17.80	- 8.62	-23.00
Benzaldehyd	- 9.77	-27.20	- 7.36	-17.60	-10.25	-26.30
<i>n</i> -Octan	- 7.90	-25.96	- 5.50	-18.35	- 7.40	-20.31
<i>n</i> -Nonan	- 8.90	-29.78	- 6.20	-20.20	- 8.80	-24.53
<i>n</i> -Decan	- 9.90	-32.70	- 6.83	-22.75	- 9.40	-26.58
<i>n</i> -Dodecan	-11.88	-39.32	- 8.71	-28.50	-11.20	-31.80
<i>n</i> -Hexanol	-11.33	-35.94	- 7.49	-22.00	- 9.66	-25.95
Cyclohexanon	- 8.13	-25.30	- 5.09	-16.30	- 7.83	-20.30

TABELLE VI

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN C<sub>7</sub> PHASE

Substrat	Nematisch (bei 60 °C)		Nematisch (bei 76 °C)		Isotrop (bei 106 °C)	
	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
<i>o</i> -Xylol	- 8.80	- 27.24	- 8.02	- 23.48	- 9.50	- 24.03
<i>m</i> -Xylol	- 8.87	- 27.26	- 8.16	- 23.88	- 9.50	- 24.37
<i>p</i> -Xylol	- 8.85	- 27.00	- 8.25	- 23.86	- 9.50	- 25.29
<i>o</i> -Chlortoluol	- 9.52	- 29.55	- 8.19	- 23.46	- 9.50	- 24.11
<i>m</i> -Chlortoluol	- 9.42	- 28.56	- 8.10	- 23.67	- 9.53	- 25.02
<i>p</i> -Chlortoluol	- 9.56	- 28.90	- 8.62	- 24.70	- 9.53	- 24.69
<i>o</i> -Bromtoluol	- 9.80	- 29.75	- 9.00	- 25.70	- 9.70	- 25.10
<i>m</i> -Bromtoluol	- 9.96	- 29.50	- 8.70	- 25.50	- 9.98	- 25.80
<i>p</i> -Bromtoluol	- 10.50	- 31.62	- 9.40	- 27.00	- 10.20	- 26.24
<i>o</i> -Dichlorbenzol	- 10.30	- 30.80	- 9.43	- 26.60	- 10.20	- 25.65
<i>m</i> -Dichlorbenzol	- 9.81	- 29.44	- 8.77	- 24.90	- 9.78	- 24.71
<i>p</i> -Dichlorbenzol	- 9.95	- 29.85	- 9.43	- 26.68	- 9.88	- 24.96
Toluol	- 7.79	- 23.76	- 7.30	- 21.40	- 8.00	- 20.71
Äthylbenzol	- 8.51	- 26.28	- 7.65	- 22.49	- 8.60	- 22.48
Cumol	- 8.95	- 27.98	- 7.98	- 23.86	- 8.71	- 23.04
Benzaldehyd	- 9.82	- 27.32	- 8.57	- 21.12	- 9.95	- 25.48
<i>n</i> -Octan	- 8.05	- 26.68	- 7.57	- 24.10	- 7.35	- 19.71
<i>n</i> -Nonan	- 9.27	- 30.65	- 8.55	- 27.10	- 9.00	- 24.83
<i>n</i> -Decan	- 10.20	- 33.44	- 9.10	- 29.08	- 9.40	- 26.21
<i>n</i> -Dodecan	- 12.20	- 40.00	- 10.50	- 33.10	- 11.80	- 33.13
<i>n</i> -Hexanol	- 11.70	- 37.13	- 9.75	- 28.63	- 10.30	- 27.92
Cyclohexanon	- 8.15	- 24.60	- 7.16	- 21.23	- 8.32	- 21.53

TABELLE VII

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN C<sub>8</sub> PHASE

Substrat	Nematisch (bei 60 °C)		Nematisch (bei 76 °C)		Isotrop (bei 106 °C)	
	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
<i>o</i> -Xylol	- 8.34	- 25.69	- 7.27	- 21.28	- 8.60	- 22.47
<i>m</i> -Xylol	- 8.15	- 25.30	- 7.42	- 21.80	- 8.22	- 21.00
<i>p</i> -Xylol	- 8.35	- 25.58	- 7.78	- 22.55	- 8.39	- 21.34
<i>o</i> -Chlortoluol	- 8.84	- 26.90	- 8.00	- 23.20	- 8.60	- 22.04
<i>m</i> -Chlortoluol	- 8.94	- 27.30	- 8.00	- 23.45	- 8.94	- 23.46
<i>p</i> -Chlortoluol	- 9.23	- 28.08	- 8.26	- 23.73	- 9.13	- 23.29
<i>o</i> -Bromtoluol	- 9.49	- 29.00	- 8.70	- 25.36	- 9.22	- 23.82
<i>m</i> -Bromtoluol	- 9.45	- 28.60	- 8.58	- 24.90	- 9.50	- 24.60
<i>p</i> -Bromtoluol	- 10.11	- 30.66	- 8.89	- 25.50	- 9.69	- 24.82
<i>o</i> -Dichlorbenzol	- 10.16	- 30.52	- 8.97	- 25.51	- 9.62	- 24.19
<i>m</i> -Dichlorbenzol	- 9.59	- 28.90	- 8.53	- 24.28	- 9.42	- 23.85
<i>p</i> -Dichlorbenzol	- 9.83	- 29.68	- 8.61	- 23.60	- 9.35	- 24.96
Toluol	- 7.22	- 22.20	- 6.71	- 19.47	- 7.92	- 20.52
Äthylbenzol	- 8.02	- 24.94	- 7.23	- 21.35	- 7.90	- 20.43
Cumol	- 8.40	- 26.63	- 7.47	- 22.45	- 8.14	- 21.62
Benzaldehyd	- 9.66	- 27.05	- 8.45	- 20.80	- 9.50	- 24.78
<i>n</i> -Octan	- 7.86	- 26.16	- 6.24	- 20.25	- 8.75	- 23.87
<i>n</i> -Nonan	- 8.94	- 29.72	- 7.93	- 25.25	- 9.07	- 24.95
<i>n</i> -Decan	- 9.85	- 33.48	- 8.61	- 27.37	- 9.60	- 26.81
<i>n</i> -Dodecan	- 12.30	- 40.12	- 10.63	- 33.38	- 11.00	- 30.88
<i>n</i> -Hexanol	- 12.17	- 33.60	- 9.75	- 28.40	- 9.52	- 25.73
Cyclohexanon	- 7.40	- 23.40	- 6.95	- 21.00	- 8.08	- 21.07

TABELLE VIII

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN C<sub>6</sub> PHASE

Substrat	Nematisch (bei 60 °C)		Nematisch (76 °C)		Isotrop (bei 106 °C)	
	$\Delta \bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta \bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·°K <sup>-1</sup> )	$\Delta \bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta \bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·°K <sup>-1</sup> )	$\Delta \bar{H}_2$ (kcal/mol)	$\Delta \bar{S}_2$ (cal·mol <sup>-1</sup> ·°K <sup>-1</sup> )
<i>o</i> -Xylol	- 7.91	-24.42	- 6.87	-20.00	- 8.86	-22.55
<i>m</i> -Xylol	- 7.59	-23.58	- 6.74	-19.70	- 8.69	-22.12
<i>p</i> -Xylol	- 8.02	-24.60	- 7.17	-20.75	- 8.67	-21.96
<i>o</i> -Chlortoluol	- 8.49	-25.90	- 7.49	-21.45	- 9.22	-23.48
<i>m</i> -Chlortoluol	- 8.44	-25.65	- 7.56	-21.67	- 9.35	-24.44
<i>p</i> -Chlortoluol	- 8.57	-26.00	- 8.05	-22.93	- 9.59	-24.43
<i>o</i> -Bromtoluol	- 9.13	-27.93	- 7.76	-22.46	- 9.89	-25.46
<i>m</i> -Bromtoluol	- 9.10	-27.45	- 7.78	-22.43	- 9.94	-26.23
<i>p</i> -Bromtoluol	- 9.50	-28.84	- 8.35	-23.90	-10.29	-26.44
<i>o</i> -Dichlorbenzol	-10.70	-32.04	- 8.69	-24.62	-10.20	-25.83
<i>m</i> -Dichlorbenzol	- 9.10	-27.48	- 8.08	-22.90	- 9.68	-24.41
<i>p</i> -Dichlorbenzol	- 9.27	-27.99	- 8.28	-23.50	-10.00	-25.29
Toluol	- 7.15	-21.93	- 5.63	-16.26	- 7.95	-20.43
Äthylbenzol	- 7.70	-24.00	- 6.46	-19.05	- 8.28	-21.52
Cumol	- 7.92	-25.07	- 6.64	-19.95	- 8.83	-23.24
Benzaldehyd	- 8.92	-24.77	- 8.30	-20.30	- 9.94	-25.48
<i>n</i> -Octan	- 7.85	-26.00	- 6.52	-20.48	- 8.46	-22.57
<i>n</i> -Nonan	- 8.71	-28.96	- 7.40	-23.50	- 9.08	-24.75
<i>n</i> -Decan	- 9.65	-31.78	- 8.37	-26.54	- 9.86	-27.28
<i>n</i> -Dodecan	-11.76	-38.48	- 9.84	-31.01	-11.41	-31.48
<i>n</i> -Hexanol	-11.05	-35.06	- 8.90	-26.10	-10.40	-28.00
Cyclohexanon	- 6.91	-21.80	- 6.77	-19.20	- 8.41	-21.86

*Bromtoluole*

Bromtoluole ergeben in den nematischen Bereichen grössere  $\Delta \bar{H}_2$ - und grössere  $f_2$ -Werte gegenüber den Chlortoluolen. Da sich die Polaritäten der Chlor- und Bromtoluole kaum unterscheiden, können etwa gleiche  $\Delta E_{\text{trans}}$ -Werte vorausgesetzt werden. Das grössere Halogenatom bewirkt wahrscheinlich einen höheren Rotationsenergieverlust.

In den isotropen Gebieten sollten die Unterschiede im Rotationsenergieverlust zwischen Chlor- und Bromtoluolen geringer werden, da ganz allgemein das Löseverhalten in den isotropen Flüssigkeiten in erster Linie durch die  $\Delta E_{\text{trans}}$ -Beiträge zur partiellen molaren Lösungsenthalpie bestimmt wird. Deshalb nehmen in den isotropen Bereichen die Differenzen zwischen den Aktivitätskoeffizienten der *o*-, *m*-, *p*-Isomeren des Chlor- und Bromtoluols stark ab.

*Dichlorbenzole*

Bei den ersten beiden Gliedern der homologen Reihe hat bei den Dichlorbenzolen das *p*-Isomere den grössten  $\Delta \bar{H}_2$ - und einen etwas kleineren  $f_2$ -Wert als das *o*-Isomere. Obwohl *o*-Dichlorbenzol ein grösseres Dipolmoment besitzt, sind die Wechselwirkungen zwischen dem *p*-Isomeren und den nematischen Schmelzen stärker. Hieran erkennt man sehr deutlich die Bevorzugung des *p*-Isomeren beim Lösevorgang. Mit zunehmenden

der Kettenlänge der Flügelgruppe werden die stereochemischen Anforderungen an das Substrat geringer. Deshalb zeigt ab Phase  $C_5$  das polare *o*-Isomere die grössere partielle molare Lösungsenthalpie und den kleineren Aktivitätskoeffizienten. Entsprechend seiner Polarität sollte das *m*- dem *o*-Dichlorbenzol folgen. Dies wird jedoch nicht beobachtet, weil wahrscheinlich die Dispersionswechselwirkungen des *p*-Isomeren mit den nematischen Schmelzen grösser sind.

#### *Toluol, Äthylbenzol und Cumol*

Die  $\Delta H_2$ - und  $f_2$ -Werte von Toluol, Äthylbenzol und Cumol zeigen folgenden Verlauf: Cumol > Äthylbenzol > Toluol, was sowohl für die nematischen und isotropen Bereiche gilt, wobei Cumol wegen seiner grösseren Polarisierbarkeit wahrscheinlich den grösseren  $\Delta E_{trans}$ -Wert hat. Da es das grössere Molekül ist, müsste es auch den höheren  $\Delta E_{int}$ -Wert aufweisen. Aus den angegebenen Trends der partiellen molaren Lösungsenthalpien und Aktivitätskoeffizienten folgt, dass die Unterschiede im Löseverhalten von Cumol, Äthylbenzol und Toluol primär durch den Rotations-Schwingungsenergieverlust bestimmt werden.

#### *Benzaldehyd*

Die  $\Delta H_2$ -Werte von Benzaldehyd sind in den anisotropen und isotropen Bereichen stets grösser als die von Toluol, dagegen sind die  $f_2$ -Werte von Benzaldehyd in den isotropen Gebieten kleiner gegenüber denen von Toluol. Für die nematischen Bereiche der Phasen  $C_2$  bis  $C_4$  gilt: Toluol > Benzaldehyd und der Phasen  $C_5$  bis  $C_6$ : Benzaldehyd > Toluol.

Das polare Benzaldehydmolekül weist in den nematischen Schmelzen  $C_2$  bis  $C_4$  und in den isotropen Flüssigkeiten die grösseren Wechselwirkungen mit dem Solvens auf. Der grössere Aktivitätskoeffizient von Benzaldehyd gegenüber Toluol in den nematischen Bereichen von  $C_5$  bis  $C_6$  könnte auf einen geringeren Rotationsenergieverlust des kleineren Toluolmoleküls beim Übergang aus der idealen Gasphase in die nematischen Schmelzen hinweisen, deren Moleküle längere Alkanketten und damit eine grössere Flexibilität haben.

#### *n-Alkane*

Die partiellen molaren Lösungsenthalpien und Aktivitätskoeffizienten der *n*-Alkane zeigen in den anisotropen und isotropen Bereichen folgendes Verhalten: Dodecan > Decan > Nonan > Octan.

Das Dodecanmolekül hat die grössere molekulare Polarisierbarkeit und sollte somit die grösseren Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zeigen, also den höchsten  $\Delta E_{trans}$ -Wert besitzen. Wegen seiner Grösse und der Vielzahl von Rotationen und Schwingungen in der Gasphase müsste es auch den stärkeren Rotations-Schwingungsenergieverlust beim Übergang ins Solvens aufweisen. Aus der angegebenen Reihenfolge der  $\Delta H_2$ - und  $f_2$ -Werte folgt, dass der  $\Delta E_{int}$ -Wert in erster Linie das Löseverhalten der *n*-Alkane bestimmt.

#### *n-Hexanol*

Extrapoliert man die Aktivitätskoeffizienten der *n*-Alkane bei einer bestimmten Temperatur auf *n*-Hexan und vergleicht mit *n*-Hexanol, so hat dies einen kleineren  $f_2$ -Wert. Der Grund hierfür ist sicherlich eine stärkere Wechselwirkung des *n*-Hexanols

mit dem Lösungsmittel wegen seiner höheren Polarität und Polarisierbarkeit. Der Translationsenergieeffekt bestimmt die Unterschiede im Löseverhalten von *n*-Hexanol und *n*-Alkanen.

### *Cyclohexanon*

Cyclohexanon hat noch kleinere  $\Delta H_2$ - und  $f_2$ -Werte als *n*-Hexanol. Wegen seiner grösseren Flexibilität und Moleküllänge muss *n*-Hexanol einen höheren  $\Delta E_{\text{int.}}$ -Wert gegenüber Cyclohexanon haben.

### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die partiellen molaren Lösungsenthalpien und Lösungsentropien aller Substrate zeigten an der homologen Reihe der Oximester ein deutliches Alternieren, das zur Klärpunktsoszillation invers verlief. Die Verbindungen mit gerader Kohlenstoffzahl in der betrachteten Flügelgruppe hatten bei höherer Klärpunktstemperatur die kleineren  $\Delta H_2$ - und  $\Delta S_2$ -Werte.

Interessanterweise wurden im nematischen Bereich der Phasen C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> zwei verschiedene partielle molare Lösungsenthalpien und Lösungsentropien beobachtet.

Es zeigte sich ferner, dass nematische Phasen durch eine bestimmte Reihenfolge der Aktivitätskoeffizienten und partiellen molaren Lösungsenthalpien von Xyloien, Chlortoluolen und Bromtoluolen gekennzeichnet sind, unabhängig vom Substanztyp der kristallinen Flüssigkeit.

### DANK

Die Autoren danken den Herren Prof. Dr. H. Sackmann und Dr. habil. D. Demus (Halle) für Diskussionen sowie Herrn Dr. W. Weissflog (Halle) für die Überlassung der Oximester.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Verwendung von Trennkapillaren für die Untersuchung des Löseverhaltens einer homologen Reihe kristallin-flüssiger 4-*n*-Pentyl-acetophenon-(O-4-*n*-alkoxybenzoyloxime) erwies sich als sehr günstig. Als Substrate eingesetzte disubstituierte isomere Benzole konnten an relativ kurzen Säulen von 8-27 m Länge vollständig getrennt werden.

Die invers zur Klärpunktsoszillation verlaufende Alternation der partiellen molaren Lösungsenthalpien und Lösungsentropien wurde mit Hilfe der Maier-Saupe-Theorie erklärt. Die *p*-Isomeren zeigten in den nematischen Bereichen meist die grössere partielle molare Lösungsenthalpie und den kleineren Aktivitätskoeffizienten. Wegen der Form, Polarisierbarkeit und Polarität haben sie gegenüber den *o*- und *m*-Isomeren den höheren Translationsenergieverlust.

### LITERATUR

- 1 G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, New York, 1962.
- 2 H. Kelker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67 (1963) 698.

- 3 H. Kelker, *Z. Anal. Chem.*, 198 (1963) 254.
- 4 H. Kelker, *Gas-Chromatographie*, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin, 1965, S. 271.
- 5 H. Kelker und H. Winterscheidt, *Z. Anal. Chem.*, 220 (1966) 1.
- 6 H. Kelker, B. Scheurle und H. Winterscheidt, *Anal. Chim. Acta*, 38 (1967) 17.
- 7 H. Kelker und E. V. Schivizhoffen, *Advan. Chromatogr.*, 6 (1968) 247.
- 8 H. Kelker und A. Verhelst, *J. Chromatogr. Sci.*, 7 (1969) 79.
- 9 H. Kelker, B. Scheurle, J. Sabel, J. Jainz und H. Winterscheidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 12 (1971) 113.
- 10 M. J. S. Dewar und J. P. Schroeder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5235.
- 11 M. J. S. Dewar und J. P. Schroeder, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3485.
- 12 M. J. S. Dewar, J. P. Schroeder und D. C. Schroeder, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 1692.
- 13 E. M. Barrall, R. S. Porter und J. F. Johnson, *J. Chromatogr.*, 21 (1966) 392.
- 14 P. J. Taylor, R. A. Culp, C. H. Lochmueller, L. B. Rogers und E. M. Barral, *Separ. Sci.*, 6 (6) (1971) 841.
- 15 D. G. Willey und G. E. Brown, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 99.
- 16 L. C. Chow und D. E. Martire, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1127.
- 17 L. C. Chow und D. E. Martire, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 2005.
- 18 L. C. Chow und D. E. Martire, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 14 (1971) 293.
- 19 G. Kraus, K. Seifert, H. Zschke und H. Schubert, *Z. Chem.*, 11 (1971) 22.
- 20 G. Kraus, K. Seifert und H. Schubert, *Z. Chem.*, 11 (1971) 429.
- 21 D. E. Martire und L. Z. Pollare, *Advan. Chromatogr.*, 1 (1966) 335.
- 22 W. Weissflog, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/S., 1972.
- 23 R. R. Dreisbach, *Advan. Chem. Ser.*, No. 15 (1955); No. 22 (1959); No. 29 (1961).
- 24 J. H. Perry (Editor), *Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1950.
- 25 W. Maier und A. Saupe, *Z. Naturforsch. A*, 12 (1957) 668.
- 26 W. Maier und A. Saupe, *Z. Naturforsch. A*, 14 (1959) 882.
- 27 W. Maier und A. Saupe, *Z. Naturforsch. A*, 15 (1960) 287.
- 28 H. Arnold, *Habilitationsschrift*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/S., 1963.
- 29 A. Nelles, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/S., 1963.
- 30 E. Bauer und J. Bernamont, *J. Phys. Radium*, 7 (1936) 19.
- 31 W. A. Hoyer und A. W. Nolle, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 803.
- 32 G. Busch, *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Brsg., 1956.
- 33 A. Saupe und W. Maier, *Z. Naturforsch. A*, 16 (1961) 816.
- 34 W. Maier und G. Englert, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 689.
- 35 W. Maier und G. Englert, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 12 (1957) 123.