

CHROM. 12,559

## LÖSEVERHALTEN KRISTALLIN-FLÜSSIGER PHASEN IN DER KAPILLARGASCHROMATOGRAPHIE

### II. LÖSEEIGENSCHAFTEN SMEKTISCHER A-, B- UND C-MODIFIKATIONEN

KARLHEINZ SEIFERT

*Institut für Biochemie der Pflanzen der Akademie der Wissenschaften der D.D.R., 402 Halle/Saale (D.D.R.)*

und

GÜNTER KRAUS\*

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

(Eingegangen am 15. August 1979; geänderte Fassung eingegangen am 21. November 1979)

---

#### SUMMARY

*Solution behaviour of liquid crystal phases in capillary gas chromatography. II. Solution properties of smectic A-, B- and C-modifications*

The solution behaviour of smectic A-, B- and C-modifications has been investigated by capillary gas chromatography. When the crystalline liquid order of the phases smectic B, C and A decreases the solubilities increase. At the transition temperatures the partial molar free excess enthalpy differences can be correlated to the heats of transition. The thermodynamic data determined by gas chromatography confirm the system of thermotropic liquid crystal phases.

---

#### EINLEITUNG

Die Verwendung kristallin-flüssiger Schmelzen als Solvenzien in der Gaschromatographie beschränkte sich vorwiegend auf nematische Flüssigkristalle<sup>1</sup>. Aufgrund des hohen Ordnungsgrades der smektischen Modifikationen erscheinen Übergänge zwischen nematisch und smektisch sowie die smektischen Bereiche selbst besonders interessant.

Nach Untersuchungen an nematischen Verbindungen<sup>2</sup> wurde das Löseverhalten der Modifikationen smektisch A, B und C untersucht.

---

\* Korrespondenz autor.

## THEORIE

Smektische Modifikationen werden vorwiegend durch eine Schichtstruktur bestimmt, die aus parallel zueinander gelagerten Molekülachsen und aus der Bindung der Molekülschwerpunkte an bestimmte Ebenen resultiert. Eine Klassifikation des smektischen Zustandes konnte mit Hilfe von Röntgenbeugungsanalysen, der Bestimmung von Mischbarkeitsbeziehungen in binären Systemen, mikroskopischen Texturbetrachtungen und durch Untersuchung des Temperaturganges der Umwandlung an homologen Reihen erreicht werden.

Nach Sackmann und Demus<sup>3</sup> kennt man die smektischen Zustände A, B, C, D, E, F und G, bei denen die Tieftemperaturmodifikationen (E, F und G) gegenüber den Hochtemperaturmodifikationen eine höhere Ordnung aufweisen<sup>4</sup>. Die smektische A-Modifikation besitzt eine Ordnung der Moleküle in Schichten, in denen sie statistisch verteilt sind. Smektische C-Modifikationen lassen im Röntgendiagramm keine Unterschiede zu smektisch A erkennen. Während der Neigungswinkel der Moleküle im smektischen A-Gebiet mit 0° angegeben wird, werden für smektisch C Winkel von 30–45° angegeben<sup>5–7</sup>. Die smektische B-Modifikation unterscheidet sich jedoch wesentlich von A und C. Die Moleküle haben in den Schichten eine hexagonale Anordnung<sup>8</sup>.

Die Umwandlungsenthalpien für den Übergang smektisch B–smektisch C liegen in einem Bereich von 1–2 kcal/mol, für die Umwandlung smektisch C–smektisch A zwischen 0.02 und 0.2 kcal/mol.

Partielle molare Lösungsenthalpien ( $\Delta\bar{H}_2$ ) werden aus dem Anstieg der Geraden  $\ln V_g^0$  gegen  $1/T$

$$\frac{d \ln V_g^0}{d 1/T} = \frac{\Delta\bar{H}_2}{R}$$

berechnet.

Für die partielle molare freie Exzessenthalpie ( $\bar{G}_2^E$ ) bei der Temperatur  $T$  gilt:

$$\bar{G}_2^E = RT \ln f_2.$$

Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ( $f_2$ ) sind mit dem spezifischen Retentionsvolumen  $V_g^0$  durch

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

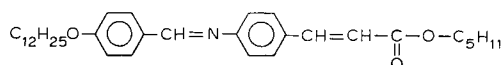
verknüpft, wobei  $M_1$  die Molmasse der Trennflüssigkeit und  $p_2^0$  der Sättigungsdampfdruck des Substrates in Torr bei der Trennsäulentemperatur sind.

Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik ist eine molekulare Interpretation der Aktivitätskoeffizienten und der partiellen molaren Lösungsenthalpien möglich. Bei einer grossen Änderung der Translationsenergie beim Lösevorgang verkleinert sich der Aktivitätskoeffizient und vergrössert sich die Löslichkeit, ein grosser Rotations-Schwingungsenergieverlust bewirkt einen hohen Aktivitätskoeffizienten und eine geringere Löslichkeit.

## EXPERIMENTELLES

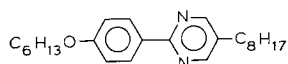
*Solvenzien*

Das Löseverhalten wurde an folgenden Verbindungen untersucht:  
4-(4-Dodecyloxy-benzylidenamino)-zimtsäure-*n*-amylester (DOBAZA)



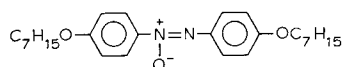
$$73.9 - \text{sm B} - 95 - \text{sm C} - 106.7 - \text{sm A} - 134.3 - \text{I}$$

$$\Delta H_u \quad 6.68 \quad 1.31 \quad 0.14 \quad 2.01$$

5-*n*-Octyl-2-(4-*n*-hexyloxy-phenyl)-pyrimidin (OHOPP)

$$27.5 - \text{sm C} - 44.5 - \text{sm A} - 57.2 - \text{N} - 65 - \text{I}$$

$$\Delta H_u \quad 6.88 \quad 0.09 \quad 0.43$$

4,4'-Bis-*n*-heptyloxy-azoxybenzol (BHOAB)

$$74.4 - \text{sm C} - 95.4 - \text{N} - 124.2 - \text{I}$$

$$\Delta H_u \quad 9.77 \quad 0.38 \quad 0.24$$

(Temperaturangaben in °C und Umwandlungsenthalpien in kcal/mol).

Die Phasen wurden in Glaskapillaren von 0.3 mm Durchmesser und Längen von 8–12 m vermessen. Eine gleichmässige Belegung konnte durch eine Epoxidharzvorbehandlung<sup>9</sup> der Kapillaren erreicht werden.

*Substrate*

Die spezifischen Retentionsvolumina folgender Verbindungen wurden gemessen: *o*-, *m*- und *p*-Isomere von Xylol, Chlortoluol, Bromtoluol und Dichlorbenzol, von Toluol, Äthylbenzol, Cumol und Benzaldehyd, von *n*-Hexanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon und von *n*-Octan, *n*-Nonan, *n*-Decan, *n*-Dodecan.

*Apparatives*

Die Untersuchungen wurden mit einem modifizierten Gaschromatographen GCHF 18.3 des VEB Chromatron Berlin mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Argon als Trägergas durchgeführt. Die Säulentemperatur wurde mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.2^\circ$  gemessen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Sowohl in den Bereichen smektisch A, B, C und nematisch als auch den isotropen Bereichen der Solvenzien wurden von 23 Substraten bei verschiedenen Tem-

peraturen spezifische Retentionsvolumina bestimmt, aus denen Aktivitätskoeffizienten, partielle molare Lösungsenthalpien, Exzessenthalpien, partielle molare Lösungsentropien und Exzessentropien berechnet wurden.

Die diskontinuierlichen Änderungen der Aktivitätskoeffizienten bei dem Umwandlungstemperaturen smektisch B–smektisch C, smektisch C–smektisch A, smektisch A–nematisch und nematisch–isotrop spiegeln die diskontinuierlichen Veränderungen der Wechselwirkungen zwischen Substrat und Solvens wider. In den Tabellen I–III sind die Differenzen der partiellen molaren freien Exzessenthalpien ( $\Delta\bar{G}_2^E$ ) einiger Substrate bei den Umwandlungstemperaturen für DOBAZA, OHOPP und BHOAB angegeben.

TABELLE I

DIFFERENZEN DER PARTIELLEN MOLAREN FREIEN EXZESSENTHALPIEN BEI DEN UMWANDLUNGSTEMPERATUREN AN DOBAZA IN cal/mol

Substrat	$\Delta\bar{G}_2, sm. C-sm. B$	$\Delta\bar{G}_2, sm. A-sm. C$	$\Delta\bar{G}_2, is.-sm. A$
<i>o</i> -Xylol	–309	+30	–592
<i>m</i> -Xylol	–316	+38	–585
<i>p</i> -Xylol	–367	+30	–525
<i>o</i> -Chlortoluol	–331	+14	–600
<i>m</i> -Chlortoluol	–331	+15	–624
<i>p</i> -Chlortoluol	–338	+23	–537
<i>p</i> -Bromtoluol	–434	± 0	–515
<i>o</i> -Dichlorbenzol	–353	+23	–595
<i>m</i> -Dichlorbenzol	–353	+30	–602
<i>p</i> -Dichlorbenzol	–426	+ 7	–512
<i>n</i> -Nonan	–301	+45	–505
<i>n</i> -Dodecan	–397	± 0	–554
Durchschnittswert	–355	+21	–561

TABELLE II

DIFFERENZEN DER PARTIELLEN MOLAREN FREIEN EXZESSENTHALPIEN BEI DEN UMWANDLUNGSTEMPERATUREN AN OHOPP IN cal/mol

Substrat	$\Delta\bar{G}_2, sm. A-sm. C$	$\Delta\bar{G}_2, is.-sm. A$
<i>o</i> -Xylol	± 0	–375
<i>m</i> -Xylol	+12	–390
<i>p</i> -Xylol	+ 6	–328
<i>o</i> -Chlortoluol	–13	–443
<i>m</i> -Chlortoluol	± 0	–430
<i>p</i> -Chlortoluol	± 0	–370
<i>o</i> -Bromtoluol	+19	–430
<i>p</i> -Bromtoluol	+13	–396
<i>o</i> -Dichlorbenzol	+19	–409
<i>m</i> -Dichlorbenzol	+13	–443
<i>p</i> -Dichlorbenzol	+25	–382
<i>n</i> -Decan	± 0	–563
Durchschnittswert	+10	–412

TABELLE III

DIFFERENZEN DER PARTIELLEN MOLAREN FREIEN EXZESSENTHALPIEN BEI DEN UMWANDLUNGSTEMPERATUREN AN BHOAB IN cal/mol

Substrat	$\Delta\bar{G}_2, \text{nem.} \rightarrow \text{sm. C}$	$\Delta\bar{G}_2, \text{is.} \rightarrow \text{nem.}$
<i>o</i> -Xylol	-154	-134
<i>m</i> -Xylol	-146	-174
<i>p</i> -Xylol	-161	-135
<i>o</i> -Chlortoluol	-161	-139
<i>o</i> -Bromtoluol	-154	-126
<i>p</i> -Bromtoluol	-183	-110
<i>o</i> -Dichlorbenzol	-161	-102
<i>m</i> -Dichlorbenzol	-168	-63
<i>p</i> -Dichlorbenzol	-198	-126
<i>n</i> -Nonan	-139	-150
<i>n</i> -Decan	-168	-134
<i>n</i> -Dodecan	-205	-150
Durchschnittswert	-166	-129

Wie aus Tabelle I und Fig. 1 hervorgeht, entspricht der grossen Umwandlungsenthalpie smektisch B-smektisch C von 1.31 kcal/mol bei DOBAZA die relativ

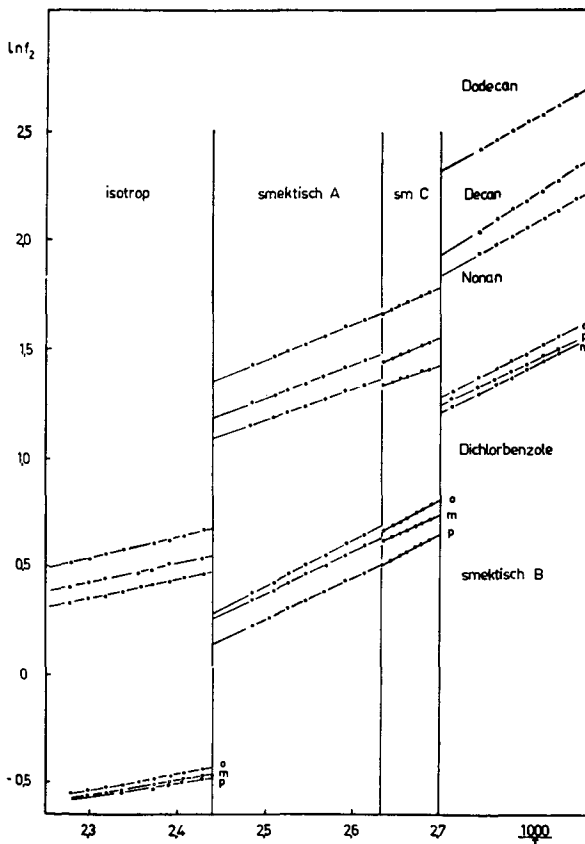


Fig. 1. Aktivitätskoeffizienten von *n*-Alkanen und der Dichlorbenzol-Isomere gegen  $1000/T$  an DOBAZA.

grossen Änderungen der partiellen molaren freien Exzessenthalpien. Die Übergänge smektisch C–smektisch A und smektisch A–isotrop werden von einer Umwandlungsenthalpie von 0.14 kcal/mol bzw. 2.01 kcal/mol begleitet. Analog dazu verhalten sich die Differenzen der partiellen molaren freien Exzessenthalpien.

Die für DOBAZA angestellten Betrachtungen gelten in gleicher Weise für OHOPP und BHOAB, wie den Tabellen II und III und den Fig. 2 und 3 zu entnehmen ist.

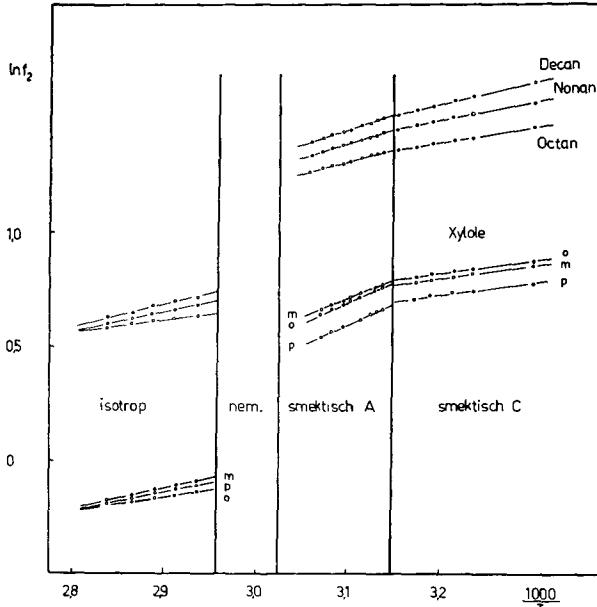


Fig. 2. Aktivitätskoeffizienten von *n*-Alkanen und der Xylol-Isomere gegen  $1000/T$  an OHOPP.

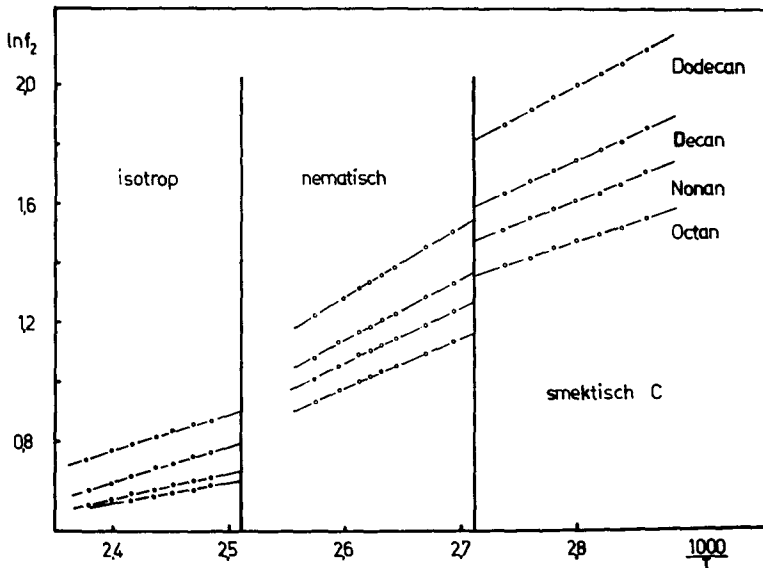


Fig. 3. Aktivitätskoeffizienten von *n*-Alkanen gegen  $1000/T$  an BHOAB.

Übereinstimmend mit anderen Eigenschaftswerten wie Umwandlungsenthalpien oder Dichteänderungen sind die Änderungen der partiellen molaren freien Exzessenthalpien sehr klein bei der Übergangstemperatur smektisch C–smektisch A. Das ist verständlich, weil sich nur der Neigungswinkel der Moleküle in den beiden smektischen Schichten unterscheidet.

Wird die Anordnung der Lösungsmittelmoleküle in Schichten aufgehoben und bleibt die Parallellagerung einziges Ordnungsmerkmal, so kommt es zu einer Erhöhung der Löslichkeit, wie am Übergang smektisch C–nematisch von BHOAB zu erkennen ist.

Eine starke Vergrößerung der Löslichkeit wird auch bei den Übergängen smektisch–isotrop oder nematisch–isotrop beobachtet.

Von smektisch B über smektisch C, smektisch A und nematisch findet ein stufenweiser Ordnungsabbau bis schliesslich zum isotropen Zustand statt. Da sich die nicht-mesomorphen Substrate besser in isotropen als in anisotropen Flüssigkeiten lösen, wird die Zunahme der Löslichkeit bei einem Ordnungsabbau mit steigender Temperatur verständlich.

Die gaschromatographischen Daten bestätigen die durch Mischbarkeitsbeziehungen gefundene Systematik der kristallin-flüssigen Zustände.

Die Unterschiede der partiellen molaren Lösungsenthalpien eines Substrates an smektisch B, C und A von DOBAZA sind gering (Tabelle IV), was auf die grosse

TABELLE IV

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN DOBAZA  
 $\Delta\bar{H}_2$ -Werte in kcal/mol;  $\Delta\bar{S}_2$ -Werte in cal/mol·°K.

Substrat	Smektisch B (bei 76 °C)		Smektisch C (bei 100 °C)		Smektisch A (bei 126 °C)		Isotrop (bei 140 °C)	
	$\Delta\bar{H}_2$	$\Delta\bar{S}_2$	$\Delta\bar{H}_2$	$\Delta\bar{S}_2$	$\Delta\bar{H}_2$	$\Delta\bar{S}_2$	$\Delta\bar{H}_2$	$\Delta\bar{S}_2$
<i>o</i> -Xylol	-5.12	-18.00	-5.65	-16.35	-5.74	-14.56	-8.06	-18.17
<i>m</i> -Xylol	-5.00	-17.65	-5.70	-16.42	-5.73	-14.43	-7.95	-17.89
<i>p</i> -Xylol	-5.95	-20.03	-5.65	-16.22	-5.77	-14.41	-7.96	-17.81
<i>o</i> -Chlortoluol	-6.64	-22.15	-6.32	-18.33	-6.42	-17.14	-8.09	-19.87
<i>m</i> -Chlortoluol	-6.58	-22.65	-6.09	-18.50	-6.34	-17.31	-8.48	-19.96
<i>p</i> -Chlortoluol	-6.52	-23.00	-5.83	-17.00	-6.45	-17.28	-8.55	-20.12
<i>o</i> -Bromtoluol	-7.15	-24.00	-6.74	-19.97	-6.60	-17.18	-9.00	-20.11
<i>m</i> -Bromtoluol	-7.37	-24.60	-6.50	-20.30	-6.48	-17.32	-9.05	-21.15
<i>p</i> -Bromtoluol	-7.23	-24.05	-6.39	-18.70	-6.87	-17.62	-9.05	-21.32
<i>o</i> -Dichlorbenzol	-6.89	-23.15	-6.30	-18.40	-6.52	-16.57	-9.03	-20.61
<i>m</i> -Dichlorbenzol	-6.74	-22.63	-6.66	-19.26	-6.54	-16.57	-8.75	-19.95
<i>p</i> -Dichlorbenzol	-7.03	-23.40	-6.08	-17.40	-6.60	-16.52	-8.91	-20.24
Toluol	-4.62	-15.96	-5.07	-14.78	-5.18	-13.64	-6.51	-14.71
Äthylbenzol	-4.75	-16.90	-5.57	-16.59	-5.57	-15.40	-7.31	-17.25
Cumol	-4.90	-18.00	-6.86	-20.42	-6.32	-16.83	-7.67	-18.19
Benzaldehyd	-6.70	-19.70	-5.38	-16.80	-5.65	-14.91	-8.52	-19.52
<i>n</i> -Octam	-4.58	-17.35	-6.80	-20.70	-6.61	-17.20	-7.60	-18.03
<i>n</i> -Nonan	-5.71	-20.93	-7.03	-21.02	-6.93	-18.52	-7.88	-18.84
<i>n</i> -Decan	-6.59	-23.83	-7.50	-23.30	-7.84	-21.39	-8.82	-21.83
<i>n</i> -Dodecan	-8.97	-31.22	-9.31	-28.66	-9.62	-26.31	-10.40	-26.53
<i>n</i> -Hexanol	-7.34	-25.20	-6.36	-20.40	-6.66	-18.20	-8.21	-19.45
Cyclohexanon	-4.70	-18.70	-5.42	-17.20	-4.87	-13.41	-8.08	-18.72
Cyclohexanol	-5.24	-21.60	-6.27	-20.92	-5.98	-16.91	-8.15	-19.62

Ähnlichkeit der seitlichen Anordnung der Moleküle in den smektischen Ebenen der 3 Modifikationen zurückgeführt werden kann.

Bemerkenswert sind jedoch die verschiedenen Trends der  $\Delta\bar{H}_2$ -Werte von disubstituierten Benzolisomeren an smektisch C und A und der daraus resultierende kleinere Rotations-Schwingungsenergieverlust des *p*-Isomeren gegenüber *o*- und *m*-Isomeren im smektischen C-Bereich.

Bei der Phase OHOPP waren die partiellen molaren Lösungsenthalpien der Substrate (Tabelle V) bei smektisch C grösser als bei smektisch A. Danach müssten die Verluste an Rotationen und Schwingungen eines Substrates beim Übergang aus der idealen Gasphase in die smektische C-Phase grösser sein als beim Übergang in die smektische A-Phase.

TABELLE V

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN OHOPP  
 $\Delta\bar{H}_2$ -Werte in kcal/mol;  $\Delta\bar{S}_2$ -Werte in cal/mol·°K.

Substrat	Smektisch C (bei 40 °C)		Smektisch A (bei 50 °C)		Isotrop (bei 76 °C)	
	$\Delta\bar{H}_2$	$\Delta\bar{S}_2$	$\Delta\bar{H}_2$	$\Delta\bar{S}_2$	$\Delta\bar{H}_2$	$\Delta\bar{S}_2$
<i>o</i> -Xylol	-8.83	-29.18	-6.40	-20.91	- 8.63	-24.18
<i>m</i> -Xylol	-8.63	-28.80	-6.94	-22.51	- 8.11	-22.83
<i>p</i> -Xylol	-8.38	-27.44	-6.59	-21.12	- 8.05	-22.47
<i>o</i> -Chlortoluol	-8.82	-29.31	-7.67	-24.77	- 9.24	-25.74
<i>m</i> -Chlortoluol	-8.82	-30.30	-7.36	-24.20	- 9.03	-25.35
<i>p</i> -Chlortoluol	-8.54	-29.10	-7.23	-23.72	- 9.31	-26.14
<i>o</i> -Bromtoluol	-9.18	-30.02	-7.59	-24.61	- 9.98	-27.96
<i>m</i> -Bromtoluol	-9.11	-30.77	-7.62	-25.40	- 9.81	-27.62
<i>p</i> -Bromtoluol	-8.51	-27.33	-8.34	-26.72	-10.16	-28.36
<i>o</i> -Dichlorbenzol	-8.41	-27.40	-7.77	-24.90	- 9.98	-27.77
<i>m</i> -Dichlorbenzol	-7.91	-26.15	-7.59	-24.50	- 9.71	-26.09
<i>p</i> -Dichlorbenzol	-7.51	-24.90	-7.28	-23.71	- 9.89	-27.34
Toluol	-6.81	-22.50	-6.19	-20.03	- 7.25	-20.16
Äthylbenzol	-8.39	-27.66	-6.90	-22.55	- 7.91	-22.23
Cumol	-8.75	-29.10	-7.54	-24.75	- 8.23	-23.42
Benzaldehyd	-8.23	-27.00	-6.85	-21.30	- 9.31	-23.73
<i>n</i> -Octan	-8.32	-28.61	-7.61	-25.78	- 8.18	-24.42
<i>n</i> -Nonan	-9.36	-32.12	-8.31	-28.18	- 8.82	-26.38
<i>n</i> -Decan	-9.55	-32.60	-9.27	-31.25	- 9.58	-28.37
<i>n</i> -Hexanol	-9.30	-33.60	-8.27	-29.72	-10.37	-29.97
Cyclohexanon	-7.13	-25.07	-5.43	-19.42	- 7.68	-21.35
Cyclohexanol	-8.85	-33.55	-6.46	-22.61	- 9.03	-25.95

Ein analoges Verhalten wird bei smektisch C und nematisch von BHOAB beobachtet (Tabelle VI).

Beim Übergang aus der idealen Gasphase in eine smektische C-Phase müsste ein Substratmolekül einen höheren Rotations-Schwingungsenergieverlust haben als beim Übergang in eine nematische Flüssigkeit, worauf die höheren partiellen molaren



TABELLE VI

PARTIELLE MOLARE LÖSUNGSENTHALPIEN UND LÖSUNGSENTROPIEN AN BHOAB

 $\Delta\bar{H}_2$ -Werte in kcal/mol;  $\Delta\bar{S}_2$ -Werte in cal/mol $\cdot$ °K.

Substrat	Smektisch C (bei 80 °C)		Nematisch (bei 100 °C)		Isotrop (bei 126 °C)	
	$\Delta\bar{H}_2$	$\Delta\bar{S}_2$	$\Delta\bar{H}_2$	$\Delta\bar{S}_2$	$\Delta\bar{H}_2$	$\Delta\bar{S}_2$
<i>o</i> -Xylol	-6.97	-21.36	-5.37	-15.10	-7.24	-17.62
<i>m</i> -Xylol	-6.93	-21.25	-5.41	-15.25	-7.11	-17.34
<i>p</i> -Xylol	-6.67	-20.30	-5.57	-15.50	-7.19	-17.40
<i>o</i> -Chlortoluol	-7.52	-22.67	-5.80	-16.30	-7.93	-20.09
<i>m</i> -Chlortoluol	-7.44	-23.70	-5.67	-16.60	-7.96	-20.11
<i>p</i> -Chlortoluol	-7.11	-22.69	-5.88	-16.40	-8.10	-21.24
<i>o</i> -Bromtoluol	-8.17	-24.70	-6.07	-17.50	-8.32	-20.35
<i>m</i> -Bromtoluol	-7.99	-24.37	-6.02	-17.71	-8.63	-21.36
<i>p</i> -Bromtoluol	-7.73	-23.40	-6.29	-17.80	-8.87	-21.97
<i>o</i> -Dichlorbenzol	-8.05	-24.25	-6.22	-17.41	-8.73	-21.38
<i>m</i> -Dichlorbenzol	-7.81	-23.37	-5.76	-16.30	-8.31	-20.29
<i>p</i> -Dichlorbenzol	-7.41	-21.83	-5.82	-16.30	-8.43	-20.55
Toluol	-6.17	-18.76	-4.70	-13.27	-6.88	-17.08
Äthylbenzol	-6.88	-20.96	-5.30	-15.37	-7.47	-18.64
Cumol	-7.27	-22.64	-5.60	-16.50	-7.53	-19.02
Benzaldehyd	-7.30	-19.42	-5.36	-16.00	-8.19	-20.00
<i>n</i> -Octan	-6.31	-21.39	-5.26	-16.25	-6.89	-18.40
<i>n</i> -Nonan	-7.22	-23.72	-6.01	-18.35	-7.32	-19.42
<i>n</i> -Decan	-7.91	-25.79	-6.88	-21.18	-8.60	-22.85
<i>n</i> -Dodecan	-9.45	-30.65	-8.41	-25.86	-10.22	-27.35
<i>n</i> -Hexanol	-7.53	-24.32	-5.38	-17.50	-8.07	-20.71
Cyclohexanon	-6.13	-20.85	-4.45	-13.71	-7.32	-18.06
Cyclohexanol	-7.15	-25.37	-4.74	-15.72	-7.37	-19.27

Lösungsenthalpien und die grösseren Aktivitätskoeffizienten im smektischen C-Bereich hinweisen.

Nach den Reihenfolgen der partiellen molaren Lösungsenthalpien (Tabellen IV–VI) haben in den smektischen C-Bereichen der untersuchten Phasen die *p*-Isomeren stets die kleinsten partiellen molaren Lösungsenthalpien gegenüber *o*- und *m*-Isomeren. Aufgrund der ebenfalls meist kleineren Aktivitätskoeffizienten der *p*-Isomeren sollte ihr Rotations-Schwingungsverlust kleiner sein als der von *o*- und *m*-Isomeren. Die smektischen A-Phasen werden nicht durch eine so strenge Reihenfolge der  $\Delta\bar{H}_2$ -Werte von disubstituierten Benzolisomeren charakterisiert wie smektisch C, wobei die Aktivitätskoeffizienten der *p*-Isomeren auch häufig den kleinsten Wert haben. In seinen Löseeigenschaften liegt smektisch A zwischen smektisch C und nematisch, wobei eine grosse Ähnlichkeit zwischen smektisch A und nematisch zu erkennen ist.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Zwischen den einzelnen smektischen Modifikationen ergaben sich deutliche Unterschiede im Löseverhalten. Die Umwandlung smektisch B–smektisch C ist mit

einer starken Zunahme der Löslichkeit verbunden. Der höhere Ordnungsgrad von smektisch B ("hexagonales Gitter") bewirkt eine geringere Löslichkeit. Die sich nur durch den Neigungswinkel der Moleküle in den smektischen Schichten unterscheidenden Strukturen von smektisch C und A zeigen nur geringe Unterschiede im Löseverhalten. Der Übergang von smektisch C zur nematischen Struktur ist durch die Aufhebung der Anordnung der Moleküle in Schichten wiederum mit einer grossen Zunahme der Löslichkeit verbunden.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Das Löseverhalten von smektisch A, B und C-Modifikationen wurde unter Verwendung von Glaskapillaren gas chromatographisch untersucht. Entsprechend dem Ordnungsabbau von smektisch B über smektisch C zu smektisch A wurde eine Zunahme der Löslichkeit beobachtet. Die Differenzen der partiellen molaren freien Exzessenthalpien bei den Umwandlungstemperaturen verlaufen parallel zu den Umwandlungsenthalpien. Die mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmten thermodynamischen Daten bestätigen die durch Mischbarkeitsbeziehungen gefundene Systematik der kristallin-flüssigen Zustände.

#### LITERATUR

- 1 H. Kelker, *Advan. Liquid Cryst.*, 3 (1978) 237.
- 2 G. Kraus, K. Seifert und H. Schubert, *J. Chromatogr.*, 100 (1974) 101.
- 3 H. Sackmann und D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 21 (1973) 293.
- 4 D. Demus und L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verl. für Grundstoffind., Leipzig, 1978.
- 5 T. R. Taylor, S. L. Arora und J. L. Ferguson, *Phys. Rev. Lett.*, 25 (1970) 722.
- 6 T. R. Taylor, J. L. Ferguson und S. L. Arora, *Phys. Rev. Lett.*, 24 (1970) 359.
- 7 E. Gelerinter und G. C. Fryburg, *Appl. Phys. Lett.*, 18 (1971) 84.
- 8 A. M. Levelut und M. Lambert, *Compt. Rend.*, 272 (B) (1971) 1018.
- 9 E. Liebnitz und G. Struppe, *Handbuch der Gaschromatographie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 2. Aufl., 1970, S. 581.