

Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit homologer 4,4'-Di-n-alkyloxy-azoxybenzole im nematischen Phasenbereich

G. Heppke und F. Schneider

Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Iwan-N.-Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 30 a, 316–322 [1975]; eingegangen am 14. Januar 1975)

Investigation of the Electric Conductivity of Homologous 4,4'-Di-n-alkoxyazoxybenzenes in their Nematic Phase

The effect of temperature and concentration of the added electrolyte tetrabutylammonium-picrate on the electric conductivity of homologous 4,4'-di-n-alkoxyazoxybenzenes (C_1 to C_8) in their nematic phase is investigated. In general an increase of the alkyl chain length results in a decrease of the ratio of anisotropy $\kappa_{||}/\kappa_{\perp}$. At the lowest temperature of the nematic phase values between 1,6 (C_2) and 0,45 (C_8) are obtained. This behaviour can be explained by the formation of cybotactic groups with a smectic structure. Increasing the electrolyte concentration reduces the ratio of anisotropy for short alkyl chains, whereas for long chains the ratio rapidly increases.

Einleitung

Nematische Phasen weisen eine bevorzugte Parallelorientierung der Moleküllängsachsen auf. Durch röntgenographische Untersuchungen^{1–3} konnten bei einigen nematischen flüssigen Kristallen zusätzlich kleine Bereiche mit smektischer Schichtenstruktur nachgewiesen werden. Durch die Ausbildung derartiger cybotaktischer Gruppen lassen sich viele Vorwandelungserscheinungen in nematischen flüssigen Kristallen beim Übergang zur smektischen Phase erklären⁴.

Die verschiedenartigen Strukturen nematischer und smektischer flüssiger Kristalle führen zu erheblichen Unterschieden in der elektrischen Leitfähigkeit. In nematischen flüssigen Kristallen tritt im allgemeinen der größere Leitfähigkeitswert parallel zum Direktor auf, d. h. das Anisotropieverhältnis $V = \kappa_{||}/\kappa_{\perp}$ der elektrischen Leitfähigkeiten parallel und senkrecht zum Direktor ist größer als 1^{5,6}. Dagegen führt in smektischen flüssigen Kristallen die Schichtenstruktur zu einer starken Verminderung der Parallelleitfähigkeit, so daß Anisotropieverhältnisse unter dem Wert 1 beobachtet werden^{7,8}.

Rondelez⁹ fand bei einigen nematischen flüssigen Kristallen, die sich bei niedrigen Temperaturen in eine smektische Phase C umwandeln, ein anomales Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit, das sich durch das Auftreten cybotaktischer Gruppen erklären läßt: Bei der p-n-Octyloxy-benzoesäure und beim N-(4'-n-Dodecyloxybenzyliden)-2-chlor-1,4-phenylendiamin durchläuft das Anisotropieverhältnis ein Maximum, während für normale nematische

Phasen entsprechend der Zunahme des Ordnungsgrades eine stetige Erhöhung mit abnehmender Temperatur zu erwarten ist. Beim 4,4'-Di-n-heptyloxy-azoxybenzol (HEPTOAB) liegt das Anisotropieverhältnis im gesamten nematischen Bereich unter dem Wert $V = 1$ und sinkt monoton bei Annäherung an den Umwandlungspunkt zur smektischen Phase ab. Die entsprechende Hexylverbindung (HEXOAB) zeigt ebenfalls ein anomales Leitfähigkeitsverhalten¹⁰, wobei Anisotropieverhältnisse sowohl unterhalb als auch oberhalb des Wertes $V = 1$ auftreten. Die Verbindung mit der kürzesten Alkylkette innerhalb der homologen Reihe der Alkyloxy-azoxybenzole, p-Azoxyanisol (METHOAB), zeigt dagegen das typisch nematische Leitfähigkeitsverhalten^{5,9}.

Auch die bisher bekannten Untersuchungen der Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses von der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten ergaben ein sehr unterschiedliches Verhalten der nematischen Phasen: Beim N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin (MBBA) ist das Anisotropieverhältnis über einen großen Konzentrationsbereich weitgehend konstant⁶, während beim HEXOAB eine starke Zunahme¹⁰ des Anisotropieverhältnisses mit der Konzentration beobachtet wird.

Die angeführten experimentellen Ergebnisse lassen einen Zusammenhang des Leitfähigkeitsverhaltens mit der Ausbildung cybotaktischer Gruppen vermuten; jedoch sind die untersuchten Verbindungen aufgrund ihrer Verschiedenartigkeit nur schlecht miteinander zu vergleichen. In dieser Arbeit soll daher die elektrische Leitfähigkeit der homologen 4,4'-Di-n-alkyloxy-azoxybenzole (C_1 bis C_8) in Abhän-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

gigkeit von der Temperatur und der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten Tetrabutylammonium-pikrat (TBAP) untersucht werden.

Experimentelles

Die Verbindungen der Reihe der 4,4'-Di-n-alkyloxy-azoxybenzole (METHOAB, ÄTHOAB...) mit Alkylkettenlängen von C_1 bis C_7 wurden von den Firmen Kodak und Merck bezogen. 4,4'-Di-n-octyloxy-azoxybenzol (OCTOAB) wurde aus 4-n-Octyloxy-nitrobenzol durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid nach dem von Dewar und Goldberg¹¹ angegebenen Verfahren dargestellt. Alle Verbindungen wurden, gegebenenfalls auch mehrfach, aus Äthanol umkristallisiert. Die Klärpunkte stimmten mit Literaturwerten¹² auf etwa 0,5 K überein. Der Elektrolyt Tetrabutylammonium-pikrat (TBAP) stand aus früheren Untersuchungen zur Verfügung.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde in einer Zelle mit Molybdänelektroden (0,1 cm Abstand; 3 cm² Elektrodenfläche) nach einer bereits beschriebenen Methode ermittelt⁸. Die Frequenz der an der Zelle liegenden Wechselspannung von 1 V betrug je nach der Größe der vorliegenden Leitfähigkeit 30 oder 300 Hz. Die Ausrichtung der flüssigen Kristalle erfolgte durch einen drehbaren Elektromagneten, dessen Feldstärke 12 kG betrug.

Die Leitfähigkeitszelle wurde vor Beginn jeder Meßreihe evakuiert, wobei die Zelltemperatur etwas über dem Klärpunkt des flüssigen Kristalls lag. Danach wurde die Zelle mit getrocknetem Stickstoff unter geringem Überdruck gefüllt.

Ergebnisse

Bei den Messungen wurde die elektrische Leitfähigkeit parallel und senkrecht zum Direktor jeweils bei drei verschiedenen Konzentrationen des Elektrolyten TBAP in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Der untersuchte Temperaturbereich zwischen dem Klärpunkt¹³ und dem Erstarrungspunkt bzw. dem Umwandlungspunkt zur smektischen Phase C umfaßte je nach Verbindung 8 K bis 50 K.

In Abb. 1 sind die Meßwerte für die jeweils niedrigste Konzentration an TBAP in logarithmischer Darstellung über der reziproken Temperatur aufgetragen. Obwohl die Elektrolytkonzentrationen nur wenig voneinander abweichen, unterscheiden sich die Leitfähigkeiten der einzelnen Verbindungen um fast zwei Zehnerpotenzen. Viskositätsuntersuchungen an den Verbindungen der homologen Reihe sind unse-

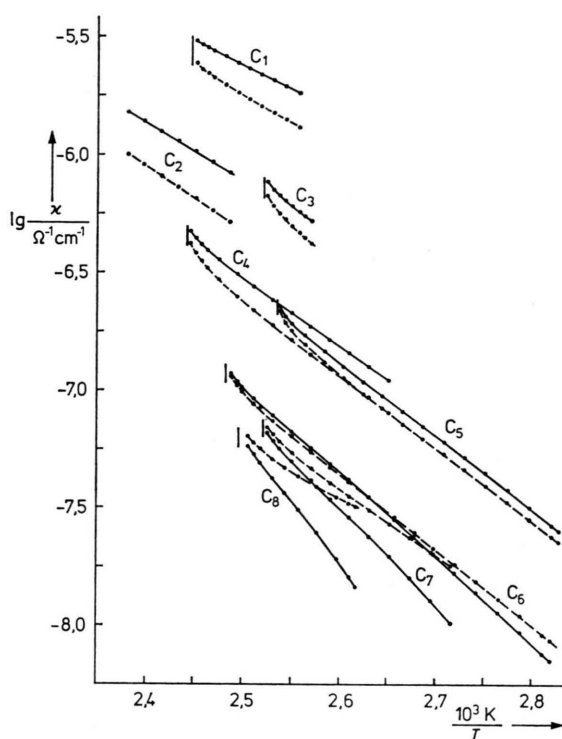


Abb. 1. Logarithmus der Parallelleitfähigkeit (—) und der Senkrechtleitfähigkeit (---) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur bei der niedrigsten Konzentration des Elektrolyten TBAP (C_1 : 3,5; C_2 : 3,9; C_3 : 4,0; C_4 : 4,0; C_5 : 5,0; C_6 : 3,7; C_7 : 3,3; C_8 : $4,5 \cdot 10^{-4}$ mol kg⁻¹). Die Klärpunkte der einzelnen Verbindungen sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

rer Kenntnis nach bisher nicht durchgeführt worden. Vermutlich erhöht sich jedoch die Viskosität vom METHOAB zum OCTOAB nicht so stark, daß die beobachtete Leitfähigkeitsänderung allein darauf zurückzuführen ist. Vielmehr dürfte dieser Effekt auf eine Zunahme der Ionenassoziation¹⁴ zurückzuführen sein, die infolge der Verringerung der Dielektrizitätskonstante von ca. 5,7 ($T = T_{NI}$) beim METHOAB bis auf 3,9 beim HEPTOAB¹⁵⁻¹⁷ zu erwarten ist.

In der Nähe des Klärpunktes beobachtet man eine erhebliche Krümmung der Leitfähigkeitskurven, die der in diesem Temperaturbereich auftretenden starken Änderung des Ordnungsgrades entspricht. Bei den Verbindungen mit kurzer Alkylkette (C_1 bis C_5) erniedrigt sich dann der Logarithmus der Leitfähigkeit linear mit der reziproken Temperatur. Beim HEXOAB und HEPTOAB beobachtet man dieses Verhalten nur für die Senkrechtleitfähigkeit, während die Aktivierungsenergie der Parallelleit-

fähigkeit bei niedrigen Temperaturen zunimmt, so daß die Leitfähigkeitskurven wieder stärker gekrümmt sind. OCTOAB verhält sich ähnlich; jedoch ist der nematische Temperaturbereich zu klein, um genauere Aussagen machen zu können. Die Aktivierungsenergien der Paralleleitfähigkeit zeigen eine stetige Zunahme mit der Länge der Alkylkette, während bei der Senkrechtleitfähigkeit vom HEXOAB an eine starke Verminderung der Aktivierungsenergie auftritt.

Bei den Verbindungen mit kurzer Alkylkette (C_1 bis C_5) tritt die größere Leitfähigkeit, wie üblicherweise bei nematischen Phasen, parallel zum Direktor auf. Dagegen ist beim HEPTOAB und OCTOAB die Paralleleitfähigkeit wie bei smektischen Phasen kleiner als die Senkrechtleitfähigkeit. Dieses Verhalten läßt sich besser an der in Abb. 2 gewählten Dar-

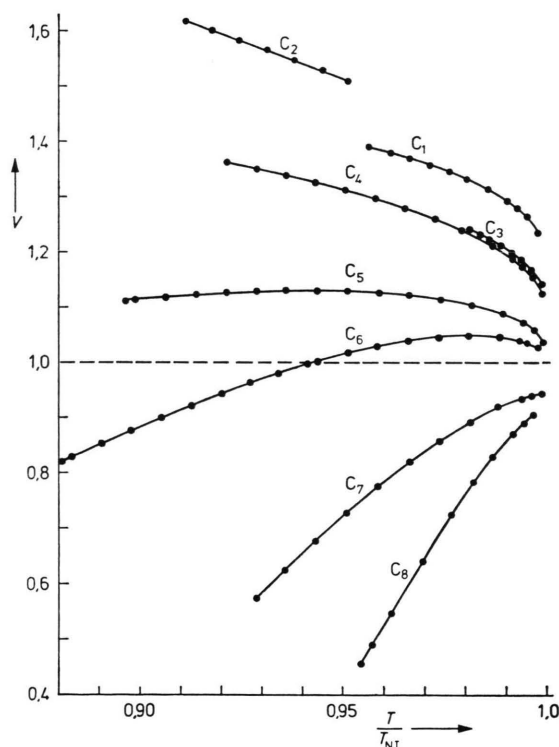


Abb. 2. Anisotropieverhältnis $V = \kappa_{||}/\kappa_{\perp}$ in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T/T_{NI} bei der niedrigsten Elektrolytkonzentration (vgl. Abbildung 1).

stellung erkennen, bei der das Anisotropieverhältnis $V = \kappa_{||}/\kappa_{\perp}$ der Leitfähigkeiten parallel und senkrecht zum Direktor in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T/T_{NI} (T_{NI} = Klärpunkttemperatur) aufgetragen ist. Die untersuchten Verbindungen weisen eine bemerkenswert große Variation des Anisotro-

pieverhältnisses auf, die von 1,6 beim ÄTHOAB bis 0,45 beim OCTOAB reicht, dem geringsten Wert, der bisher in einer nematischen Phase beobachtet wurde.

Die Leitfähigkeitsanisotropie des HEPTOAB wurde bereits mit ähnlichem Ergebnis von Rondelez⁹ gemessen und auf das Auftreten cybotaktischer Gruppen mit smektischer Struktur zurückgeführt. Die hier vorliegenden Messungen zeigen, daß Anomalien im Leitfähigkeitsverhalten nicht nur bei Verbindungen auftreten, bei denen smektische Phasen nachweisbar sind (C_6 , C_7 und C_8), sondern mit abnehmender Kettenlänge ein kontinuierlicher Übergang zu den Verbindungen mit typisch nematischem Verhalten vorhanden ist. Dem monotonen Gang der Leitfähigkeitsanisotropie mit der Kettenlänge ist eine schwache Periodizität derart überlagert, daß die Anisotropiewerte der Verbindungen mit geradzahli- ger Kettenlänge vergleichsweise höher liegen und beispielsweise PROPOAB und BUTOAB fast gleiche Anisotropieverhältnisse aufweisen. Möglicherweise besteht ein enger Zusammenhang der beobachteten Periodizität mit dem Alternieren der Klärpunkttemperaturen.

Das Verhalten der Leitfähigkeitsanisotropie konnte in einem Temperaturintervall von ca. 1 K um den Klärpunkt nicht untersucht werden, da die Probe in diesem Bereich zweiphasig vorlag. Aus der Krümmung der Kurven beim HEPTOAB und OCTOAB ist jedoch zu erkennen, daß die Leitfähigkeitsanisotropie bei diesen Verbindungen selbst unmittelbar unterhalb des Klärpunktes bereits kleiner als 1 ist.

Abbildung 3 zeigt, daß das Anisotropieverhältnis nicht nur von der Temperatur und vom flüssigen Kristall, sondern auch stark von der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten abhängt. Am Umwandlungspunkt zur smektischen Phase vergrößert sich das Anisotropieverhältnis im HEPTOAB und OCTOAB um etwa 0,2 Einheiten bei einer Konzentrationserhöhung von $4 \cdot 10^{-4}$ auf $6 \cdot 10^{-3}$ mol kg⁻¹. Die Konzentrationsänderung bewirkt im gesamten Temperaturbereich eine nahezu parallele Verschiebung der Kurven, die sich also nicht etwa asymptotisch dem Wert $V = 1$ nähern, wie besonders deutlich aus der Anisotropiekurve des HEPTOAB bei der höchsten Konzentration hervorgeht.

Die Verbindungen mit kürzerer Alkylkettenlänge bis herab zum BUTOAB (Abb. 4) zeigen ein ähnliches Verhalten, so daß sich diese Konzentrations-

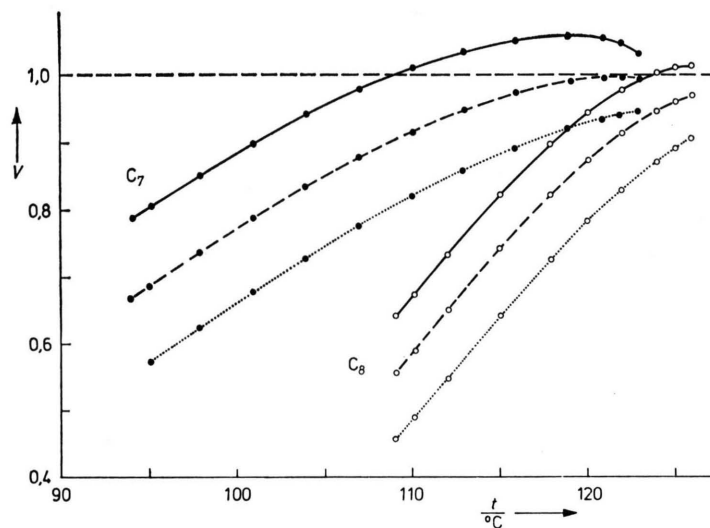


Abb. 3. Anisotropieverhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur mit hoher (—), mittlerer (---) und niedriger (····) Konzentration an TBAP (C_7 : 3,3; 22,9; $64,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$; C_8 : 4,5; 24,3; $59,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$).

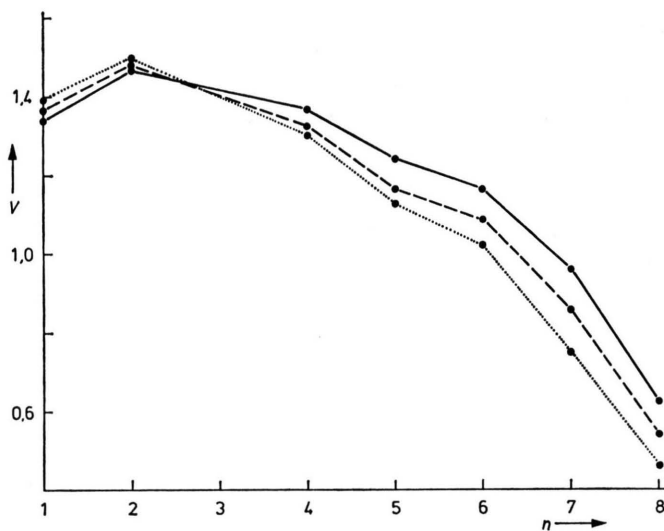


Abb. 5. Anisotropieverhältnis bei einer reduzierten Temperatur von $T/T_{NI} = 0,955$ für hohe (—), mittlere (---) und niedrige (····) Elektrolytkonzentration in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n .

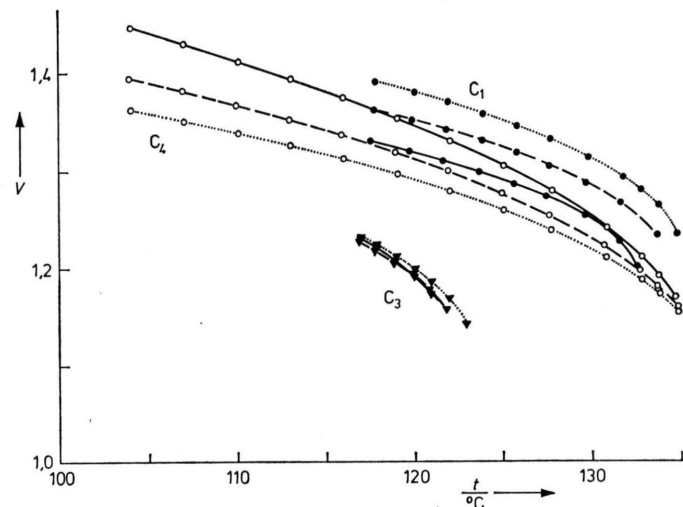


Abb. 4. Anisotropieverhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen (vgl. Abb. 3) an TBAP (C_1 : 3,5; 20,6; $64,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$; C_3 : 4,0; 21,7; $58,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$; C_4 : 4,0; 21,2; $54,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$).

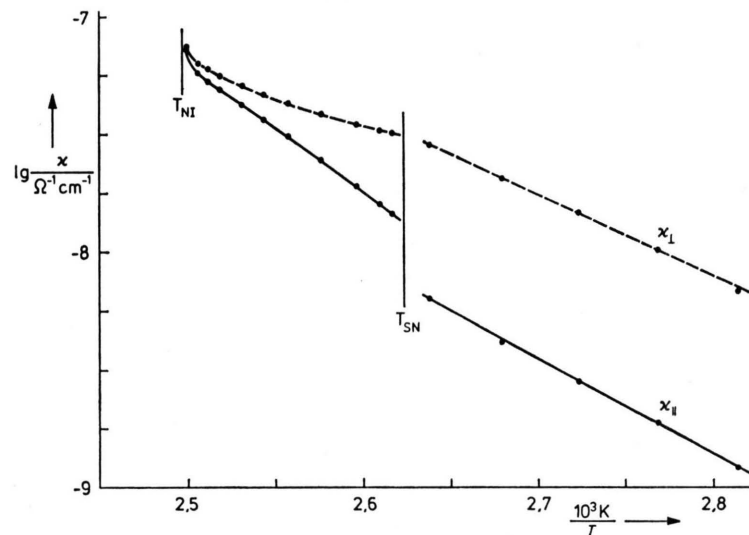


Abb. 6. Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeiten $\kappa_{||}$ und κ_{\perp} in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur in der nematischen und smektischen Phase von OCTOAB bei einer Elektrolytkonzentration von $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$.

abhängigkeit nicht nur auf die Verbindungen beschränkt, bei denen eine smektische Phase zu beobachten ist. Im Gegensatz zu dem beim MBBA⁶ gefundenen Verhalten weisen auch METHOAB und ÄTHOAB eine erhebliche Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeitsanisotropie auf, die jedoch mit einer Abnahme der Anisotropie bei steigender Konzentration verbunden ist. Beim PROPOAB kompensieren sich diese gegenläufigen Effekte gerade, so daß fast keine Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten ist.

Die beobachteten Effekte lassen sich sicher nicht auf eine Klärpunktverschiebung zurückführen, die bei allen Verbindungen weniger als 1 K beträgt. Besonders deutlich ist das beim PENTOAB und dem schon früher untersuchten HEXOAB¹⁰ zu erkennen, bei denen die Anisotropieverhältnisse Maxima verschiedener Höhe durchlaufen und daher auch durch eine größere Verschiebung der Temperaturskala nicht zur Deckung zu bringen sind. Ebenso wenig kann die Eigenleitfähigkeit der flüssigen Kristalle Ursache der beobachteten Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten sein. Wie eine Untersuchung bei den Verbindungen C₁, C₃, C₆ und C₈ ergibt, erhöht selbst der geringste verwendete Elektrolytzusatz die Leitfähigkeit um mehr als das 20fache.

Eine nähere Untersuchung zeigt, daß das Anisotropieverhältnis ein weitgehend lineares Verhalten bei der Auftragung über der Quadratwurzel aus der mittleren Leitfähigkeit $\kappa_{\text{iso}} = (\kappa_{\parallel} + 2\kappa_{\perp})/3$ im untersuchten Konzentrationsintervall aufweist. Unter der Annahme, daß diese Abhängigkeit auch bei geringeren Leitfähigkeiten bzw. Konzentrationen gilt, würde sich bei Extrapolation auf verschwindende Leitfähigkeit gegenüber der kleinsten untersuchten Konzentration noch eine Änderung um 50% des hier beobachteten Hubes ergeben. Beim OCTOAB wäre dementsprechend am Umwandlungspunkt zur smektischen Phase ein minimaler Anisotropiewert von etwa 0,3 zu erwarten.

In Abb. 5 ist das Anisotropieverhältnis bei der gleichen reduzierten Temperatur $T/T_{\text{NI}} = 0,955$ in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge aufgetragen. Die drei untersuchten Konzentrationen sind bei den Verbindungen etwa gleich, so daß der Hub ein Maß für die Konzentrationsabhängigkeit darstellt. Die Kurven schneiden sich etwa beim PROPOAB, von

dem kein Meßwert bestimmt werden konnte, da der nematische Temperaturbereich nicht bis zur reduzierten Temperatur von 0,955 reicht, dessen Anisotropie aber innerhalb des Meßbereichs konzentrationsunabhängig ist (vgl. Abbildung 4). Das Anisotropieverhältnis fällt bei großen Alkylkettenlängen steil ab, so daß bereits zwischen C₉ und C₁₀ der Wert Null zu erwarten wäre. Tatsächlich weisen diese Verbindungen auch nur noch sehr kleine nematische Phasenbereiche auf und sind bei der reduzierten Temperatur 0,955 schon smektisch¹².

Abbildung 6 zeigt das Leitfähigkeitsverhalten des OCTOAB beim Übergang von der nematischen in die smektische Phase. Da sich die Ausrichtung der smektischen Phase durch Drehen der Magnetfeldrichtung nicht ändern ließ, wurden die Leitfähigkeitswerte bei festgehaltener paralleler bzw. senkrechter Magnetfeldrichtung jeweils im gesamten Temperaturintervall gemessen. Die Kurve der Senkrechtleitfähigkeitswerte des nematischen Bereiches setzt sich in fast gleicher Höhe im smektischen Bereich fort, während bei der Parallelorientierung beim Übergang in die smektische Phase eine Erniedrigung auf die Hälfte auftritt. Im Gegensatz zum nematischen Bereich ergeben sich in der smektischen Phase weitgehend lineare Abhängigkeiten, wobei die Parallelleitfähigkeit eine etwas größere Aktivierungsenergie aufweist. Das Anisotropieverhältnis fällt dementsprechend von 0,22 auf 0,18 am Erstarrungspunkt ab. Das unterschiedliche Verhalten der Parallel- und Senkrechtleitfähigkeit bei der Umwandlung der nematischen in die smektische Phase, wie es ähnlich auch beim HEPTOAB auftritt und ebenfalls früher beim N-(p-Äthoxybenzyliden)-3-amino-6-n-butylpyridin⁸ gefunden wurde, steht in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die Ausbildung der smektischen Schichtenstruktur im wesentlichen die Parallelleitfähigkeit erniedrigt, während für die Senkrechtleitfähigkeit nur geringe Effekte zu erwarten sind.

Wie bereits früher beim HEPTOAB¹⁸ wurde auch beim OCTOAB gefunden, daß sich in der smektischen Phase bei einer Drehung der Magnetfeldrichtung die elektrische Leitfähigkeit um einige Prozent ändert. Dieses Verhalten läßt sich durch das Vorliegen einer smektischen Phase C erklären, bei der der Direktor nicht mit der Schichtnormalen zusammenfällt und noch auf einem durch den Tiltwinkel bestimmten Kegelmantel beweglich ist.

Diskussion

Die durchgeführten Untersuchungen ergeben, daß beim METHOAB, der Verbindung mit der kürzesten Alkylkette, das Anisotropieverhältnis die Eigenschaft $V > 1$, $\partial V / \partial T < 0$ und $\partial V / \partial c < 0$ aufweist, während bei der langkettigsten Verbindung OCTOAB $V < 1$, $\partial V / \partial T > 0$ und $\partial V / \partial c > 0$ beobachtet wird. Zwischen diesen Extremfällen vollzieht sich ein kontinuierlicher Übergang innerhalb der homologen Reihe der Alkyloxy-azoxybenzole.

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Anisotropieverhältnisses der Verbindungen läßt sich durch die Ausbildung cybotaktischer Gruppen verstehen. Mit zunehmender Moleküllänge wird das Auftreten smektischer Phasen begünstigt. Offenbar erhöht sich damit die Tendenz zur Ausbildung cybotaktischer Gruppen, so daß es zu dem oben beschriebenen Leitfähigkeitsverhalten kommt. Die Untersuchungen zeigen, daß der smektische Charakter der Verbindungen die elektrische Leitfähigkeit noch weit oberhalb des Umwandlungspunktes zur smektischen Phase beeinflußt und daher auch an Verbindungen mit kurzer Alkylkette nachgewiesen werden kann.

Das Leitfähigkeitsverhalten weist keine Divergenz in der Nähe des Umwandlungspunktes auf und dürfte daher nicht wie andere physikalische Größen mit divergierenden Eigenschaften durch eine Theorie der kontinuierlichen Übergänge⁴ in einfacher Weise zu beschreiben sein. Wahrscheinlich hat die die Größe der cybotaktischen Gruppen beschreibende Kohärenzlänge nur einen untergeordneten Einfluß auf das Leitfähigkeitsverhalten, da die Beweglichkeit im wesentlichen von der Nahordnung des flüssigen Kristalls um das Ion abhängen dürfte.

Im folgenden wollen wir ein qualitatives Modell für das Leitfähigkeitsverhalten in nematischen flüssigen Kristallen mit cybotaktischen Gruppen angeben, das zumindest einige der beobachteten Effekte verständlich macht. Ausgangspunkt ist die Vorstellung, daß für den vorliegenden Verbindungstyp bei idealer smektischer Schichtenstruktur sich im flüssigen Kristall aliphatische und aromatische Schichten abwechseln, in denen stark unterschiedliche Ionenkonzentrationen vorliegen. Diese Annahme unterschiedlicher Ionenkonzentrationen dürfte zumindest für makroskopische Bereiche zutreffen, wie folgendes Ergebnis am System n-Heptan-Azoxybenzol zeigt. Da die beiden Verbindungen oberhalb des

Schmelzpunktes des verwendeten Azoxybenzols miteinander mischbar sind, kann der Verteilungskoeffizient des Elektrolyten TBAP allerdings nicht direkt bestimmt werden, sondern nur indirekt über die Löslichkeit. Bei einer Temperatur von 80 °C beträgt die Löslichkeit von TBAP in n-Heptan weniger als 10 mg l⁻¹, in Azoxybenzol dagegen mehr als 100 g l⁻¹. Die geringe Dielektrizitätskonstante des n-Heptan, die auch die geringe Löslichkeit des TBAP verursachen dürfte, vermindert darüber hinaus auch noch die Ionenkonzentration durch eine starke Assoziation. In makroskopischen Schichten kann daher die Leitfähigkeit einer n-Heptan- gegenüber einer Azoxybenzolschicht vollständig vernachlässigt werden. Eine derartig geschichtete Probe würde parallel zu der Schichtnormalen keine Leitfähigkeit aufweisen, während senkrecht dazu im wesentlichen die Leitfähigkeit des Azoxybenzols zu beobachten sein würde.

Diese Vorstellung wird nun auf den mikroskopischen Maßstab der cybotaktischen Gruppen übertragen. Die nicht vollständige smektische Ordnung¹⁹ in der Umgebung der Ionen wird ähnlich wie in der smektischen Phase durch eine Dichtewelle²⁰ der Molekülschwerpunkte in z-Richtung

$$\varrho(z) = \varrho^0 (1 + A \sin 2\pi z/d) \quad (1)$$

beschrieben. Diese Dichtewelle mit der Periode des Schichtabstandes d bewirkt eine entsprechende Variation der Dielektrizitätskonstante und damit eine periodische Leitfähigkeitsänderung. Bei Vernachlässigung höherer Glieder einer Fourier-Entwicklung folgt:

$$\kappa(z) = \kappa^0 (1 + B \sin 2\pi z/d) \quad (2)$$

Die Größe B hängt einerseits von der Amplitude A der Dichtewelle und andererseits vom Anteil der Alkylkette an der Moleküllänge sowie von der Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit ab. Eine Mittelung in z-Richtung über den Widerstand und senkrecht dazu über die Leitfähigkeit liefert die folgenden Ausdrücke für die Parallel- und Senkrechtleitfähigkeit:

$$\kappa_{||} = \kappa_{||}^0 \sqrt{1 - B^2}, \quad \kappa_{\perp} = \kappa_{\perp}^0 \quad (3)$$

Die Werte von $\kappa_{||}^0$ und κ_{\perp}^0 hängen ihrerseits noch von der Amplitude A der Dichtewelle ab. Wird diese Amplitude erhöht, so ergibt sich wegen des näherungsweise exponentiellen Zusammenhanges zwischen Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit eine zusätzliche Vergrößerung der κ^0 -Werte. Möglicherweise ist die aus Abb. 1 ersichtliche Krümmung

in den Kurven für die Senkrechtleitfähigkeit des HEPTOAB und OCTOAB auf einen derartigen Effekt zurückzuführen.

Das Anisotropieverhältnis $V^0 = \kappa_{||}^0 / \kappa_{\perp}^0$ sollte im wesentlichen unabhängig von A sein und mit dem Anisotropieverhältnis der entsprechenden nematischen Phase übereinstimmen. Die sich aus Gl. (3) ergebende Beziehung

$$V = V^0 \sqrt{1 - B^2} \quad (4)$$

beschreibt qualitativ das in Abb. 2 dargestellte Temperaturverhalten. Bei den Verbindungen mit kurzen Alkylketten dürfte die Amplitude der Dichtewelle und damit die Größe B so klein sein, daß das Anisotropieverhältnis nur durch das „nematische“ Anisotropieverhältnis V^0 bestimmt wird. Die bei den langkettigen Verbindungen auftretende starke Abnahme des Anisotropieverhältnisses ergibt sich Gl. (4) zufolge aus der Zunahme der smektischen Ordnung und der damit bewirkten Erhöhung der Größe B .

Das hier vorgeschlagene Modell stellt einen qualitativen Zusammenhang zwischen der Anisotropie der Leitfähigkeit und der Amplitude der Dichtewelle her, ähnlich wie er auch von Brochard²¹ aufgrund anderer Voraussetzungen angegeben wurde. Bei genauerer Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Amplitude der Dichtewelle dürfte es lohnend sein, das Modell im Hinblick auf eine quantitative Aussage weiter zu entwickeln.

Zur beobachteten Konzentrationsabhängigkeit des Anisotropieverhältnisses könnten prinzipiell eine Zerstörung der nematischen bzw. smektischen Ordnung oder die interionische Wechselwirkung beitragen. Eine Diskussion dieser Effekte führte bisher zu keinem eindeutigen Ergebnis, nicht zuletzt des-

wegen, weil die bekannten Leitfähigkeitsmodelle¹⁴ von Boyd-Zwanzig und Debye-Hückel-Onsager bisher noch nicht auf anisotrope Flüssigkeiten mit Schichtenstruktur übertragen worden sind. Unabhängig von einer theoretischen Erklärung soll in weiteren Untersuchungen geprüft werden, wie sich die Moleküleigenschaften, wie beispielsweise die Anisotropie der Dielektrizitätskonstante, auf das Leitfähigkeitsverhalten auswirken.

Abschließend ist festzustellen, daß die beobachteten Effekte nicht auf das vorliegende System beschränkt sind. So ergab sich bei Verwendung des Elektrolyten Tetrabutylammoniumperchlorat beim HEXOAB eine ähnliche Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Anisotropieverhältnisses. Allerdings konnten wegen der geringen Löslichkeit nicht so hohe Konzentrationen wie mit TBAP untersucht werden.

Erste Messungen an der homologen Reihe der Alkyloxybenzyliden-butylaniline mit TBAP als Elektrolyten ergaben²², daß in dieser Verbindungsreihe ganz analoge Verhältnisse vorliegen: Bei der C₃-Verbindung durchläuft das Anisotropieverhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum und vergrößert sich bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration. Am MBBA wurde dagegen bis zu den auch in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen eine weitgehende Konstanz des Anisotropieverhältnisses gefunden. Vermutlich tritt hier wie beim PROPOAB, das etwa gleiche Gesamtlänge der Alkylketten aufweist, gerade eine Kompensation zweier gegenläufiger Effekte auf.

Wir danken Herrn Prof. W. Helfrich für viele Diskussionen und Frl. I. Ketelsen für ihre Hilfe bei der Anfertigung der Abbildungen.

¹ A. de Vries, Acta Cryst. A **25**, s 135 [1969].

² A. de Vries, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **10**, 31 [1970].

³ A. de Vries, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **10**, 219 [1970].

⁴ P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford 1974.

⁵ T. Svedberg, Ann. Physik **44**, 1121 [1914].

⁶ G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **75**, 1231 [1971].

⁷ E. F. Carr, Phys. Rev. Letters **24**, 807 [1970].

⁸ G. Heppke, W. E. Montserrat Benavent u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **29a**, 728 [1974].

⁹ F. Rondelez, Solid State Comm. **11**, 1675 [1972].

¹⁰ G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **29a**, 1523 [1974].

¹¹ M. J. S. Dewar u. R. S. Goldberg, Tetrahedron Letters **24**, 2717 [1966].

¹² H. Arnold, Z. physik. Chem. Leipzig **226**, 146 [1964].

¹³ Beim ÄTHOAB konnte die Leitfähigkeit nicht bis zum Klärpunkt von 168 °C bestimmt werden, da aus experimentellen Gründen eine Temperierung nur bis 150 °C möglich war.

¹⁴ I. Barthel, Ang. Chem. **80**, 253 [1968].

¹⁵ W. Maier u. G. Meier, Z. Naturforsch. **16a**, 470 [1961].

¹⁶ W. Maier u. G. Meier, Z. Naturforsch. **16a**, 1200 [1961].

¹⁷ W. H. de Jeu u. Th. W. Lathouwers, Z. Naturforsch. **29a**, 905 [1974].

¹⁸ G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **981**, 78 [1974].

¹⁹ Eine gegebenenfalls auftretende Neigung der Schichten gegenüber dem Direktor wird nicht berücksichtigt.

²⁰ W. L. McMillan, Phys. Rev. A **4**, 1238 [1971].

²¹ F. Brochard, J. Physique **34**, 411 [1973].

²² G. Heppke, F. Schneider u. A. Sterzl, in Vorbereitung.