

# Ein Verfahren zur Untersuchung von Phasenumwandlungen flüssiger Kristalle durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen

G. Heppke und F. Schneider

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin  
und Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Gesamthochschule Siegen

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1640–1647 [1975]; eingegangen am 8. Oktober 1975)

## *Investigation of Phase Transitions in Liquid Crystals by Means of Electrical Conductivity Measurements*

A procedure for determining the transition temperatures of liquid crystals is described which is based on observation of the electrical conductivity as a function of temperature. It is found in particular that plotting the function  $\text{d} \lg \kappa / \text{d}T$  against the temperature gives a resolution and a sensitivity comparable to that of thermal methods of analysis (DTA and DSC). Dynamic orientation effects of the liquid crystals in the sample cell which usually lead to an increase in sensitivity are discussed. The phase diagram of the system 4,4'-di-n-pentyloxy-azoxybenzene/4,4'-di-n-heptyloxy-azoxybenzene determined using the electrical conductivity method is presented.

### 1. Einleitung

Thermotrope flüssige Kristalle können eine Reihe verschiedener Phasen ausbilden, die sich in der Art ihrer Molekülanordnung unterscheiden. Außer den nematischen und cholesterischen Phasen sind heute vier Typen smektischer flüssiger Kristalle (A, C, B und H) strukturell gut bekannt<sup>1,2</sup>, und es werden darüber hinaus noch einige weitere Modifikationen diskutiert<sup>3</sup>. Einige Verbindungen, wie beispielsweise N-(p-n-Pentyloxybenzyliden)-p-n-hexylanilin<sup>4</sup>, weisen so sieben unterschiedliche flüssige Phasen auf. Die Bestimmung der Temperaturbereiche der einzelnen Phasen ist daher von grundlegendem Interesse für die Untersuchung flüssiger Kristalle.

Als klassisches Verfahren zur Ermittlung der Phasenbereiche wird vielfach die Beobachtung unter dem Polarisationsmikroskop angewendet<sup>5</sup>. Hierbei können neben den Umwandlungstemperaturen auch häufig aus den auftretenden Texturen die Phasentypen bestimmt werden. Die thermischen Analysenverfahren Differentialthermoanalyse (DTA) und Differentialscanningkalorimetrie (DSC) bieten den Vorteil einer automatischen Registrierung der Umwandlungstemperaturen und gestatten zudem die Ermittlung der Umwandlungsenthalpien. Eine Bestimmung der betreffenden Phasentypen ist über eine zusätzliche Untersuchung der Mischbarkeit mit bereits klassifizierten Phasen möglich<sup>6</sup>. Häufig sind auch die Umwandlungsenthalpien so gering, daß bei den thermischen Analysenverfahren der Nachweis einer Phasenumwandlung und die Ermittlung der entsprechenden Umwandlungstemperatur erschwert wird. In derartigen Fällen sollte es von Vorteil sein, die Beobach-

tung anderer Substanzeigenschaften zur Untersuchung heranzuziehen.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an verschiedenen flüssigen Kristallen haben gezeigt<sup>7–9</sup>, daß die Phasenumwandlungen meist von erheblichen Leitfähigkeitsänderungen begleitet werden. Es lag daher nahe, ein darauf beruhendes Verfahren zur Untersuchung von Phasenumwandlungen zu entwickeln. Die verhältnismäßig leicht durchzuführende Registrierung der Werte der Leitfähigkeit selbst, wie sie bereits mehrfach bei anderen Systemen in Kombination mit der Aufnahme von DTA-Kurven durchgeführt wurde<sup>10,11</sup>, ist wegen der großen Änderung der Leitfähigkeit innerhalb der Phasenbereiche für diesen Zweck allerdings ungünstig. Eine Verbesserung sollte sich hier durch die Registrierung des Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit erreichen lassen. Dieser weist innerhalb der Mesophasenbereiche eine nahezu lineare Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur auf, wobei sich die Steigungen von Phase zu Phase ändern und bei den Umwandlungstemperaturen oft noch Verschiebungen der Kurven auftreten. Zusätzlich zu den Phasenbereichen lassen sich aus einer derartigen Aufzeichnung leicht die Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit bestimmen. Da bei flüssigen Kristallen der Wert der elektrischen Leitfähigkeit von der Orientierung der Moleküle zum elektrischen Meßfeld abhängt, müssen im allgemeinen zusätzliche Orientierungseffekte in Betracht gezogen werden, die je nach Phasentyp die Leitfähigkeitskurven beim Aufheizen und Abkühlen unterschiedlich beeinflussen können.



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.

Eine erhebliche Steigerung der Nachweisempfindlichkeit von Phasenumwandlungen sollte durch eine zusätzliche Differentiation der logarithmischen Leitfähigkeitskurven möglich sein. Wegen der bei den Phasenumwandlungen im allgemeinen auftretenden großen Leitfähigkeitsänderungen kann erwartet werden, daß die sich dann ergebenden differentiellen Leitfähigkeitskurven in ihrer Form den DTA- bzw. DSC-Kurven ähnlich sind.

Im folgenden soll über den Aufbau einer entsprechenden Meßapparatur sowie über erste Anwendungen des Verfahrens anhand einiger Beispiele berichtet werden.

## 2. Aufbau der Meßapparatur

Mit der hier beschriebenen Meßapparatur kann die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Probe auf folgende Weise registriert werden:

- Der Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der reziproken Temperatur und
- die erste Ableitung des Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit nach der Temperatur als Funktion der Temperatur. Bei einer linearen Änderung der Probestemperatur kann dieses Signal aus der ersten Ableitung nach der Zeit gewonnen werden.

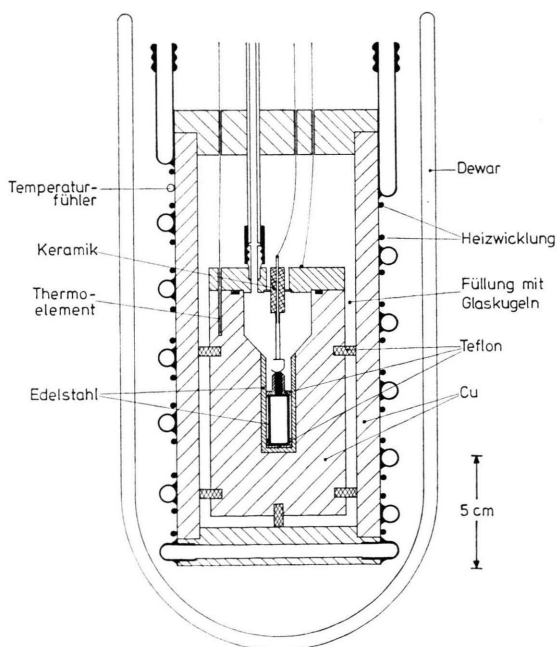


Abb. 1. Meßzelle.

Zur Temperierung befindet sich die Leitfähigkeitszelle im Innern eines Kupferzylinders (Abb. 1), der zur Wärmeisolation von einem Dewargefäß umgeben ist und dessen Temperatur durch die von einem Programmgeber (Haake Thermosistor) gesteuerte Wärmeabgabe einer Heizwicklung zeitlich linear geregelt wird. Die für eine Temperaturniedrigung notwendige Kühlung wird durch Verdampfung von flüssigem Stickstoff erreicht, der durch eine um den Kupferzylinder gelötete Kupferrohrspirale gesaugt wird.

Die Wärmeübertragung auf den die eigentliche Meßzelle bildenden Kupferblock erfolgt durch Glaskugeln, wobei bei einer Temperaturänderung von 0,8 K/min eine Temperaturdifferenz von etwa 15 K zwischen dem Zylinder und dem Block auftritt. Dadurch wird im Kupferblock auf einfache Weise eine gute Temperaturhomogenität erreicht, und Kurzzeitschwankungen der Temperaturregelung werden von der Meßzelle ferngehalten.

Die eine Elektrode der Meßzelle wird durch einen in den inneren Kupferblock gepreßten Edelstahlzylinder gebildet, dessen Innendurchmesser 11 mm beträgt und in den als Gegenelektrode ein mit Abstandsteilen aus Teflon versehener Hohlzylinder mit 10 mm Außendurchmesser eingeführt wird. Die Zelle kann nach dem Füllen evakuiert werden, wobei das freie Volumen im oberen Teil der Zelle das insbesondere bei smektischen Phasen auftretende Übersäumen in die Vakuumapparatur verhindert. Anschließend wird die Zelle mit getrocknetem Stickstoff gefüllt.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 2) wird die Wechselspannung (1 V, im allgemeinen 30 Hz) des Oszillators eines Lock-in-Verstärkers (PAR 126) nach Abtrennung von Gleichspannungsanteilen und Impedanzwandlung an die Zelle und einen in Reihe geschalteten Vergleichswiderstand (JRL DR 100, 1  $\Omega$  bis 1 M $\Omega$ ) gelegt. Die am Vergleichswiderstand abfallende Spannung, die durch eine geeignete Wahl des Vergleichswiderstandes höchstens 20 mV beträgt, wird mit dem Lock-in-Verstärker phasenempfindlich gleichgerichtet und verstärkt. Nach Logarithmierung durch einen Operationsverstärker (Analog Devices 755) wird sie dem y-Kanal des Schreibers I zugeführt, der somit ein dem Logarithmus der Leitfähigkeit proportionales Signal registriert.

Weiterhin wird die Ausgangsspannung des Logarithmierers mit einem RC-Glied, das aus einem Kondensator (2,2  $\mu$ F) und dem umschaltbaren Eingangswiderstand (meist 10 M $\Omega$ ) eines Elektrometerverstärkers (Keithley 610 C) gebildet wird, differenziert und dem Schreiber II zugeführt.

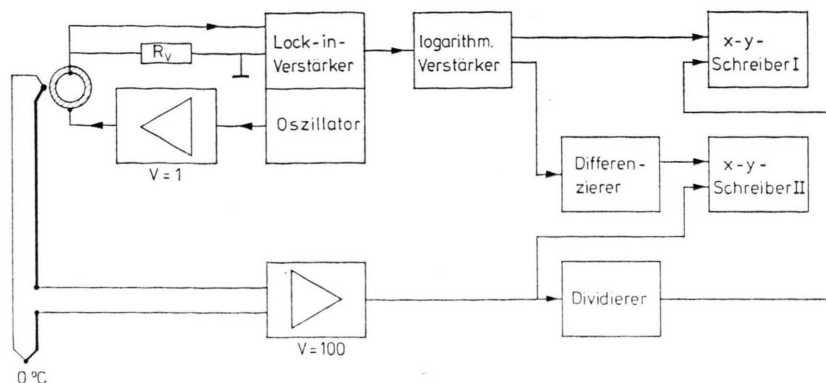


Abb. 2. Blockschaltbild der elektrischen Meßanordnung.

Zur Temperaturmessung dient ein Thermoelement (Philips Thermocoax), dessen Thermospannung mit einem Differenzvoltmeter (HP 740 B) gemessen wird. Die 100fach verstärkte Thermospannung wird dem x-Kanal des Schreibers II direkt zugeführt. Der x-Kanal des Schreibers I wird durch eine zur reziproken absoluten Temperatur proportionale Spannung gesteuert, die aus der verstärkten Thermospannung mit Hilfe eines Addierers und eines nachgeschalteten Dividierers (Analog Devices AD 530) gebildet wird.

### 3. Verwendete Substanzen

Die verwendeten Substanzen sind entweder kommerziell bezogen (Merk, Eastman Kodak) oder nach bekannten Verfahren dargestellt worden. Alle Substanzen wurden vor den Messungen umkristallisiert oder destilliert. Die Schmelz- und Klärpunkte stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten im allgemeinen gut überein. Der Schmelzpunkt des 4,4'-Di-n-pentyloxy-azoxybenzols (Eastman Kodak), der je nach Methode zu etwa 80–81,5 °C ermittelt wurde, entspricht zwar dem Tabellenwert von Kast<sup>12</sup>, liegt aber deutlich über dem von Arnold<sup>13</sup> angegebenen Wert. Nachträglich wurde gaschromatographisch eine Verunreinigung festgestellt, bei der es sich nach massenspektroskopischen Untersuchungen um die analoge Azoverbindung, deren Schmelzpunkt bei 113 °C liegt, handeln dürfte. Vermutlich liegt hier ein ähnliches Verhalten wie bei der Mischung von 4,4'-Di-äthoxy-azoxybenzol und der entsprechenden Azoverbindung vor, bei der sich der Schmelzpunkt nahezu linear mit dem Molenbruch ändert<sup>14, 15</sup>.

Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wird den flüssigen Kristallen etwa 0,03 bis 0,1% Tetra-butylammoniumpikrat (TBAP) zugesetzt.

### 4. Anwendungsbeispiele

Die Ergebnisse der an verschiedenen flüssigen Kristallen durchgeführten Messungen zeigen, daß

sich in vielen Fällen schon aus der Registrierung des Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur (Schreiber I) gut die einzelnen Phasenbereiche bestimmen lassen.

Als erstes Beispiel dazu soll das Leitfähigkeitsdiagramm des N-(p-Methoxybenzyliden)-p-n-butylanilins (MBBA) betrachtet werden (Abb. 3). Im isotropen Phasenbereich liegen die Leitfähigkeitswerte sehr gut auf einer Geraden, aus deren Steigung sich in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen<sup>7</sup> eine Aktivierungsenergie von 6,7 kcal/mol ergibt. Die Umwandlung in den nematischen Phasenbereich wird durch einen deutlichen Leitfähigkeitsabfall angezeigt, dessen mittlere Lage aus beiden Aufnahmerichtungen eine Klärpunkttemperatur von 45,4 °C ergibt, die gut mit Beobachtungen unter einem Heiztischmikroskop übereinstimmt.

Im Gegensatz zur Umwandlung isotrop – nematisch, bei der sich die isotrope Phase nicht unterkühlen läßt, findet man bei der Umwandlung eines flüssigen Kristalls in die feste Phase im allgemeinen eine ausgeprägte Unterkühlung. So mußte die nematische Phase des MBBA erst auf ca. 0 °C abgekühlt werden, um eine Kristallisation zu erreichen. Die Leitfähigkeitswerte der auskristallisierten Proben sind bei allen untersuchten Proben nur schlecht reproduzierbar. Es treten vielfach nichtlogarithmische Abhängigkeiten und starke Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf auf, die vermutlich auf einem schlechten Kontakt zwischen Substanz und Elektroden beruhen, der durch die bei der Kristallisation und Abkühlung der Probe erfolgende Volumenverminderung entstehen kann. Beim Schmelzen beobachtet man stets einen starken Leitfähigkeitsanstieg, der eine gut reproduzierbare Bestimmung des Schmelzpunkts zuläßt. Für die untersuchte MBBA-Probe be-

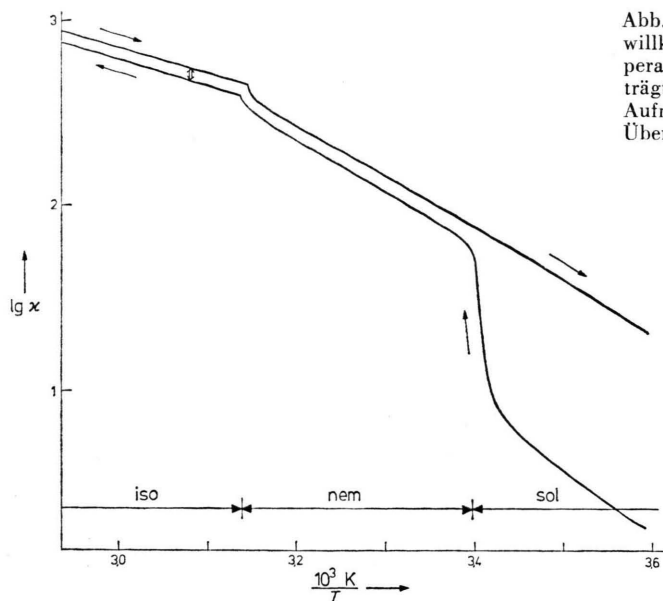


Abb. 3. Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa$  in willkürlichen Einheiten als Funktion der reziproken Temperatur für MBBA mit 0,1% TBAP. Die Leitfähigkeit beträgt am Klärpunkt etwa  $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Die für beide Aufnahmerichtungen wiedergegebenen Kurven sind der Übersichtlichkeit wegen um den durch den Pfeil gekennzeichneten Betrag gegeneinander versetzt.

trägt die auf diese Weise ermittelte Schmelztemperatur  $21,1^\circ \text{C}$ .

Wie Abb. 3 zeigt, besitzt die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit im nematischen Phasenbereich einen gegenüber der isotropen Phase nahezu doppelt so großen Wert, der im Mittel etwa  $12,7 \text{ kcal/mol}$  beträgt. Weiterhin wird eine geringe Krümmung der Leitfähigkeitskurven beobachtet. Diese Ergebnisse stimmen mit kürzlich durchgeführten Untersuchungen<sup>9</sup> an magnetfeldorientierten Proben überein.

Es fällt auf, daß für die nematische Phase im Gegensatz zur isotropen Phase die Leitfähigkeitskurven in beiden Aufnahmerichtungen etwas voneinander abweichen. Zur Erklärung dieses Effekts muß in Betracht gezogen werden, daß bei dem hier verwendeten Verfahren die Orientierung der Moleküle nicht durch ein äußeres Feld festgelegt ist, sondern vor allem durch die ins Innere der Probe hineinreichende Ausrichtung an den Elektroden bestimmt wird. Vermutlich wird, insbesondere durch die Zugabe des quartären Ammoniumsalzes, eine homöotrope Orientierung der Moleküle bezüglich der Zellelektroden begünstigt, wodurch sich beim MBBA im Vergleich zu einer nicht ausgerichteten Probe höhere Leitfähigkeitswerte ergeben<sup>7</sup>. Beim Abkühlen aus der isotropen Phase baut sich offensichtlich infolge des relativ großen Elektrodenabstands von  $0,05 \text{ cm}$  diese durch den Randeffect bevorzugte homöotrope Orientierung nur langsam auf,

so daß die Steigung der Leitfähigkeitskurve verringert wird. Während des Aufheizens der Probe dürfte sich der flüssige Kristall beim Erreichen des Klärpunktes weitgehend homöotrop orientiert haben, so daß wegen der höheren Leitfähigkeit im nematischen Phasenbereich ein kleinerer Leitfähigkeitssprung bei der Umwandlung in die isotrope Phase im Vergleich zur Abkühlungskurve resultiert.

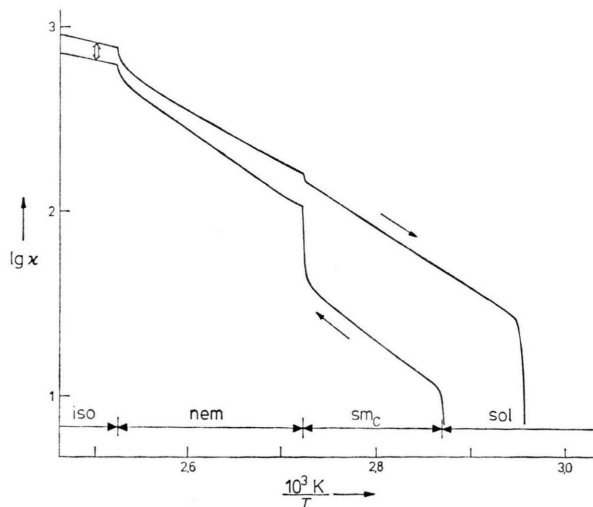


Abb. 4. Logarithmisches Leitfähigkeitsdiagramm des 4,4'-Di-n-heptyloxy-azoxybenzols mit 0,04% TBAP. Die Leitfähigkeit beträgt am Klärpunkt  $4 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Die Phasenumwandlungen liegen bei folgenden Temperaturen: sol  $74,8^\circ \text{C}$  smc  $94,3^\circ \text{C}$  nem  $124,3^\circ \text{C}$  iso.



Derartige Orientierungsphänomene sind bei Beteiligung smektischer Phasen meist noch stärker ausgeprägt. Ein Beispiel dafür ist das in Abb. 4 dargestellte Leitfähigkeitsdiagramm des 4,4'-Di-n-heptyloxy-azoxybenzols (HEPTOAB), das eine nematische Phase und eine smektische Phase vom Typ C aufweist. Im smektischen Phasenbereich des HEPTOAB werden beim Aufheizen Leitfähigkeitswerte beobachtet, die etwa dreimal kleiner als beim Abkühlen sind. Demgegenüber ist die Abweichung der beiden Leitfähigkeitskurven in der nematischen Phase gering, so daß auch ein entsprechend großer Unterschied des Leitfähigkeitssprunges bei der Phasenumwandlung smektisch-nematisch resultiert.

Von Messungen an magnetfeldorientierten Proben ist bekannt, daß die elektrische Leitfähigkeit parallel zur Ausrichtungsachse in beiden flüssig-kristallinen Phasen des HEPTOAB stets kleinere Werte aufweist als die Senkrechtleitfähigkeit<sup>16, 17</sup>. Weiterhin ist anzunehmen, daß die Kurve der Senkrechtleitfähigkeit wie bei dem homologen 4,4'-Di-n-octyloxy-azoxybenzol nahezu glatt über die Phasenumwandlung hinwegläuft<sup>17</sup>, während die Parallelleitfähigkeit beim Übergang von der nematischen in die smektische Phase etwa auf die Hälfte absinkt. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit der hier beim Abkühlen erhaltenen Leitfähigkeitskurve zeigt, daß offensichtlich eine weitgehende Senkrechtausrichtung der Moleküle zum elektrischen Meßfeld vorliegt, d. h. eine Orientierung parallel zu den Zellelektroden. Die zeitliche Verzögerung, mit der sich diese durch Randeffekte bewirkte Orientierung auf das gesamte Probenvolumen ausbreiten wird, macht ähnlich wie beim MBBA die im Vergleich zum Aufheizen geringere Steigung der Abkühlungskurve im nematischen Phasenbereich verständlich.

Zur Erklärung der geringen Werte der elektrischen Leitfähigkeit im smektischen Phasenbereich beim Aufheizen muß angenommen werden, daß durch den Kristallisationsvorgang eine weitgehend isotrope Verteilung der Molekülorientierungen entsteht, die wegen der hohen Viskosität auch im smektischen Phasenbereich erhalten bleibt. Im Vergleich zur Abkühlungskurve ist daher im smektischen Phasenbereich eine kleinere Leitfähigkeit und ein erheblich größerer Leitfähigkeitssprung am Umwandlungspunkt zur nematischen Phase zu erwarten.

Eine wesentliche Steigerung der Nachweisempfindlichkeit für Phasenübergänge durch die Leitfähigkeitsmethode läßt sich durch Aufzeichnung des diffe-

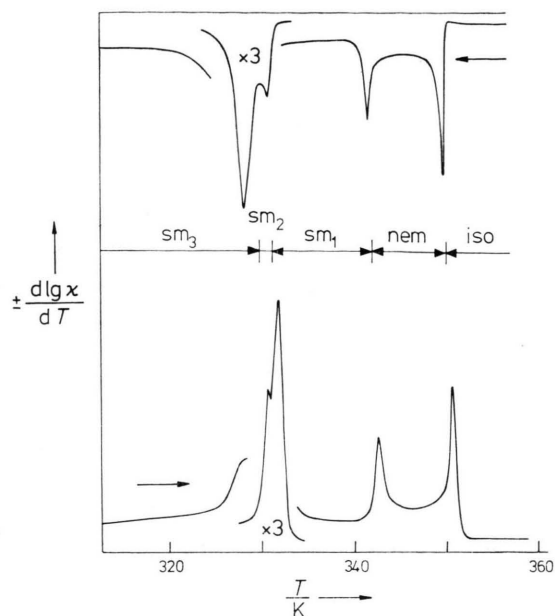


Abb. 5. Differentielles Leitfähigkeitsdiagramm des N-(p-n-Hexyloxybenzyliden)-p-n-butylanilin.

renzierten Signals (Schreiber II) erreichen. Wie das in Abb. 5 wiedergegebene Beispiel des N-(p-n-Hexyloxybenzyliden)-p-n-butylanilin (60·4) zeigt, können auf diese Weise alle innerhalb eines Temperaturintervalls von 20 K liegenden Übergänge zwischen den fünf flüssigen Phasen dieser Verbindung beobachtet werden. Bei der smektischen Phase  $sm_2$  ist der Temperaturbereich von 1,8 K so gering, daß die Signale bei der verwendeten Registriergeschwindigkeit nicht mehr klar getrennt werden. Ähnlich wie bei den thermoanalytischen Verfahren sind die Signale in beiden Aufnahmerichtungen gegeneinander verschoben. Die Signale setzen aber (vgl. die Abb. 5 und 6) jeweils recht scharf bei der gleichen Temperatur ein, so daß die Umwandlungstemperaturen mit einer Unsicherheit von etwa 0,2 K bestimmt werden können. Auf diese Weise ergeben sich für das 60·4 folgende Umwandlungstemperaturen

sol ? °C     $sm_3$  56,4 °C     $sm_2$  58,2 °C     $sm_1$  68,8 °C  
nem 76,4 °C    iso

die gut mit den von Smith et al.<sup>18</sup> angegebenen Werten übereinstimmen:

sol 10 °C     $sm_3$  55,4 °C     $sm_2$  58,2 °C     $sm_1$  69,2 °C  
nem 77,0 °C    iso.

Der Schmelzpunkt der Verbindung konnte hier nicht bestimmt werden, da die Probe bei einer Tempera-

tur von  $-35^{\circ}\text{C}$  selbst nach längerer Zeit nicht auskristallisierte.

Die auftretenden Signallbreiten von etwa 0,5 K dürften zum größten Teil auf der Umwandlungsgeschwindigkeit und der Temperaturinhomogenität der Probe beruhen, während der Einfluß des Differenziergliedes auf die Signallbreite bei den hier verwendeten Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten von 0,8 K pro min nur ca. 0,2 K beträgt. Sofern nicht probenbedingte Vorumwandlungserscheinungen vorliegen, sollte sich eine gesteigerte Auflösung durch eine noch geringere Aufnahmegeschwindigkeit und durch eine Verkleinerung der Meßzelle erreichen lassen. Trotz derartiger Maßnahmen wird die differenzierte Kurve zwischen den einzelnen Signalen im allgemeinen nicht auf den gleichen Wert zurückgehen, da, wie die in Abb. 3 und Abb. 4 wiedergegebenen Beispiele zeigen, die elektrische Leitfähigkeit in den einzelnen Phasen durchaus unterschiedliche Aktivierungsenergien aufweisen kann. Dieser Effekt läßt sich mit der Änderung der Nulllinie bei DTA- bzw. DSC-Kurven von Proben vergleichen, deren spezifische Wärmen in den einzelnen Phasen starke Unterschiede aufweisen.

Mit Hilfe der differentiellen Aufzeichnung der Leitfähigkeit kann auch die Phasenumwandlung nematisch-smektisch des N-(p-Cyanobenzyliden)-p-n-octyloxyanilin (CBOOA), die zweiter oder zumindest nahezu zweiter Art ist<sup>19</sup>, noch gut nachgewiesen werden (Abbildung 6). Bei diesem flüssigen Kristall

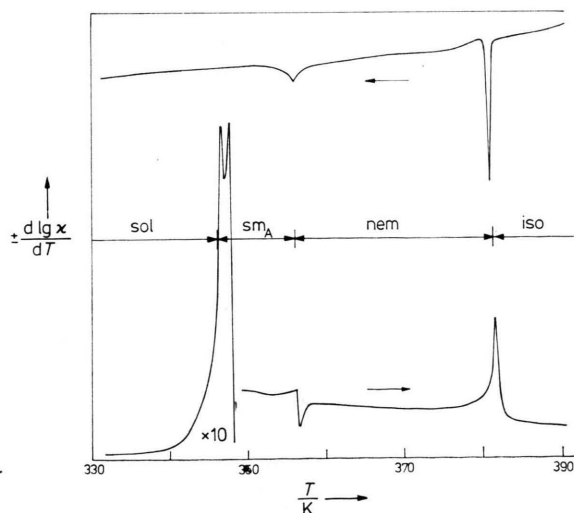


Abb. 6. Differentielles Leitfähigkeitsdiagramm des N-(p-Cyanobenzyliden)-p-n-octyloxyanilin. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen betragen: sol  $73,6^{\circ}\text{C}$   $sm_A$   $81,8^{\circ}\text{C}$  nem  $108,1^{\circ}\text{C}$  iso.

ist nicht nur der Enthalpieeffekt gering<sup>20</sup>, sondern auch die an magnetfeldorientierten Proben gemessenen Kurven der elektrischen Parallel- und Senkrechtleitfähigkeit gehen fast mit gleichbleibender Steigung durch den Temperaturbereich der Phasenumwandlung, wobei die Parallelleitfähigkeit einen etwa 20% größeren Wert aufweist<sup>21</sup>. Das hier verwendete differentielle Verfahren ergibt dennoch vergleichsweise scharfe Signale, die nicht durch die eigentlich zu erwartenden Vorumwandlungserscheinungen verbreitert sind. Vermutlich wirkt sich ein dynamischer Orientierungseffekt, wie er aufgrund des Unterschiedes der in beiden Aufnahmerrichtungen gewonnenen Signale anzunehmen ist, günstig auf die Empfindlichkeit und Schärfe der Signale aus.

In einem letzten Beispiel soll über die Ermittlung eines Zustandsdiagramms mit der elektrischen Leitfähigkeitsmethode berichtet werden. Die Komponenten des untersuchten binären Mischsystems sind 4,4'-Di-n-pentyloxy-azoxybenzol (PENTOAB), das nur eine nematische Phase ausbildet, und 4,4'-Di-n-heptyloxy-azoxybenzol (HEPTOAB), das außer einer nematischen auch eine smektische Phase C aufweist. Nach den Untersuchungen von Demus et al.<sup>22</sup> an anderen Verbindungen aus der gleichen homologen Reihe ist zu erwarten, daß aufgrund des vorliegenden Unterschiedes der Alkylkettenlängen eine Mischkristallbildung unterbleibt und ein Eutektikum auftritt. Bei einer thermischen Analyse (DTA bzw. DSC) ergeben sich in einem solchen Fall im allgemeinen beim Aufheizen zwei, wenn auch meistens unscharfe Signale, die den Beginn des Schmelzvorganges bei der eutektischen Temperatur und das endgültige Verschwinden des Festkörpers anzeigen. Bemerkenswerterweise erhält man auch mit der elek-

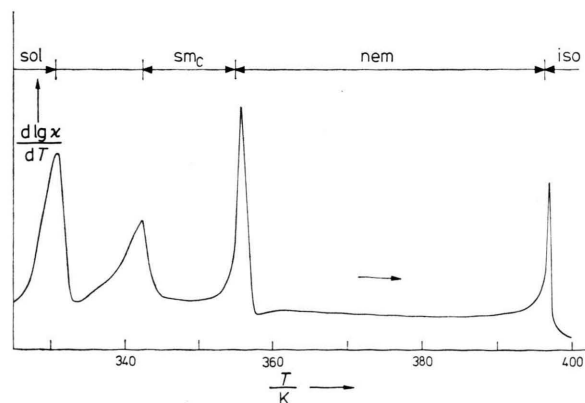


Abb. 7. Differentielles Leitfähigkeitsdiagramm einer HEPTOAB-PENTOAB-Mischung mit dem Molenbruch  $x_{\text{HEPTOAB}} = 0,78$ .

trischen Leitfähigkeitsmethode ähnliche Kurven. Die in Abb. 7 wiedergegebene differentielle Leitfähigkeitskurve einer PENTOAB-HEPTOAB-Mischung mit dem Molenbruch  $x_{\text{HEPTOAB}} = 0,78$  zeigt beim Aufheizen ausgehend vom festen Zustand zwei Signale, aus denen sich die Temperatur des Eutektikums und der Liquiduskurve der Mischung ermitteln lassen.

Die Signale der Umwandlung smektisch-nematisch bzw. nematisch-isotrop sind wie auch für die anderen untersuchten Mischungen nur wenig breiter als bei den reinen Komponenten. Ein heterogenes Phasengebiet, das hier allerdings nur sehr schmal sein dürfte<sup>23</sup>, konnte mit dem beschriebenen Verfahren nicht nachgewiesen werden.

Das ermittelte Phasendiagramm ist in Abb. 8 dargestellt, wobei zur Zuordnung der einzelnen Pha-

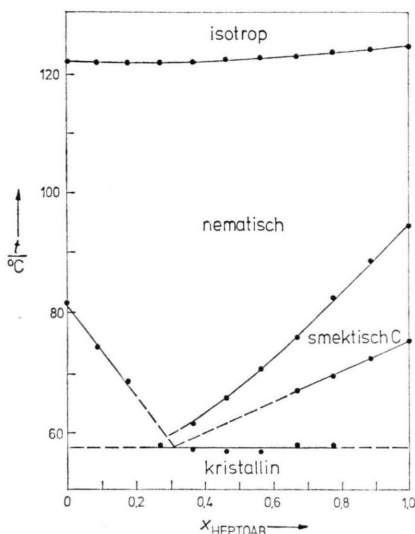


Abb. 8. Zustandsdiagramm des Mischsystems HEPTOAB-PENTOAB. Als Abszisse ist der Molenbruch des HEPTOAB aufgetragen.

sen die Abfolge der Phasen bei den beiden reinen Komponenten herangezogen wurde. Die Umwandlungskurve nematisch-isotrop zeigt nur eine geringe Durchbiegung und verläuft damit ähnlich wie bei Mischungen von anderen Verbindungen aus der Reihe der 4,4'-Di-n-alkyloxy-azoxybenzole, deren Klärpunkte sich nur wenig unterscheiden<sup>22</sup>.

Die genaue Bestimmung der Umwandlungstemperaturen fest-flüssig kristallin wurde durch die Breite der Signale, die zumindest teilweise auf dem kontinuierlichen Schmelzvorgang beruht, erschwert. Die weitgehend konstante Lage des ersten Signals beim Schmelzvorgang läßt jedoch auf ein Eutektikum

schließen, das bei einer Temperatur von etwa 58 °C liegt. Die Liquiduskurve konnte nur in den Randbereichen mit jeweils hohen Anteilen der einen Komponente ermittelt werden. Eine lineare Extrapolation läßt für das Eutektikum einen HEPTOAB-Molenbruch von  $x = 0,31$  abschätzen. Dagegen errechnet man nach der Schröder-van Laar-Beziehung<sup>24, 25</sup> aus den von Arnold<sup>13</sup> angegebenen Werten für die Schmelzenthalpien das Eutektikum bei  $x = 0,37$  und  $t = 52$  °C. Möglicherweise ist die in Abschnitt 3 erwähnte Verunreinigung des PENTOAB Ursache dieser Abweichung.

Ausgangspunkt für die Untersuchung dieser Mischung waren Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an magnetfeldorientierten Proben der homologen Reihe der 4,4'-Di-n-alkyloxy-azoxybenzole<sup>17</sup>. Bei diesen Verbindungen wurde in den nematischen Phasenbereichen eine sich mit steigender Alkylkettenlänge vergrößernde Anomalie der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit gefunden, die auf eine Ausbildung cybotaktischer Gruppen mit smektischer Nahordnung in den nematischen Phasen hinweist. Parallel dazu erhöhen sich mit wachsender Kettenlänge die Umwandlungstemperaturen nematisch-smektisch C. Diese sind jedoch nur bis herab zur Hexyl-Verbindung bekannt, deren Umwandlungstemperatur bereits einige Grad unter dem Schmelzpunkt liegt. Aus Abb. 8 ist nun zu erkennen, daß nach genügender Unterkühlung auch beim PENTOAB eine smektische Phase auftreten dürfte. Eine Extrapolation der Umwandlungskurve nematisch-smektisch auf das reine PENTOAB ergibt eine Umwandlungstemperatur von etwa 50 °C.

## 5. Zusammenfassung

Die bisher untersuchten Beispiele zeigen, daß es mit der entwickelten elektrischen Leitfähigkeitsmethode, insbesondere bei Verwendung der differentiellen Aufzeichnung, möglich ist, Phasenumwandlungen flüssiger Kristalle mit guter Empfindlichkeit nachzuweisen. In der Meßzelle auftretende Orientierungseffekte können in Einzelfällen die Analyse unterstützen.

Die Verwendung der logarithmischen Aufzeichnung gestattet in einfacher Weise die Bestimmung der Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit. Inwieweit daraus und eventuell aus der Größe der bei den Phasenumwandlungen auftretenden Leitfähigkeits-sprünge Rückschlüsse auf den Typ der einzelnen Mesophasen gezogen werden können, muß weiteren

systematischen Untersuchungen vorbehalten bleiben. In Erweiterung der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methode kann auch der Einfluß eines Magnetfeldes zur Analyse herangezogen werden. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise nematische

Phasen erkennen, in denen cybotaktische Gruppen mit smektischer Nahordnung vorliegen<sup>17</sup>. Weiterhin dürfte anhand magnetfeldinduzierter Leitfähigkeitsänderungen<sup>16</sup> auch eine Identifizierung smektischer Phasen vom Typ C möglich sein.

- <sup>1</sup> A. Saupe, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. I, (Herausgeber G. W. Gray u. P. A. Winsor), Ellis Horwood, Chichester 1974, S. 18.
- <sup>2</sup> R. J. Meyer u. W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **9**, 899 [1974].
- <sup>3</sup> H. Sackmann u. D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21**, 239 [1973].
- <sup>4</sup> G. W. Smith u. Z. G. Gardlund, *J. Chem. Phys.* **59**, 3214 [1973].
- <sup>5</sup> M. G. Friedel, *Ann. Physique Paris* **18**, 273 [1922].
- <sup>6</sup> H. Sackmann, *Pure Appl. Chem.* **38**, 505 [1974].
- <sup>7</sup> G. Heppke u. F. Schneider, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **75**, 1231 [1971].
- <sup>8</sup> G. Heppke, W. E. Montserrat Benavent u. F. Schneider, *Z. Naturforsch.* **29 a**, 728 [1974].
- <sup>9</sup> G. Heppke, F. Schneider u. A. Sterzl, in Vorbereitung.
- <sup>10</sup> W. Wm. Wendtlandt, *Thermal Methods of Analysis*, John Wiley, New York 1974.
- <sup>11</sup> D. Schultze, *Differentialthermoanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- <sup>12</sup> W. Kast, *Landolt-Börnstein* Bd. II/2 a (6. Auflage).
- <sup>13</sup> H. Arnold, *Z. physik. Chem.* **226**, 146 [1964].
- <sup>14</sup> A. Prins, *Z. physik. Chem.* **67**, 689 [1909].
- <sup>15</sup> H. Arnold u. H. Sackmann, *Z. physik. Chem.* **213**, 145 [1960].
- <sup>16</sup> G. Heppke u. F. Schneider, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **78**, 981 [1974].
- <sup>17</sup> G. Heppke u. F. Schneider, *Z. Naturforsch.* **30 a**, 316 [1975].
- <sup>18</sup> G. W. Smith, Z. G. Gardlund u. R. J. Curtis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **19**, 327 [1973].
- <sup>19</sup> K. C. Chu u. W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **11**, 1059 [1975].
- <sup>20</sup> F. Hardouin, H. Gasparoux u. P. Delhaes, *J. Physique* **36**, C 1—127 [1975].
- <sup>21</sup> G. Heppke u. F. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>22</sup> D. Demus, Ch. Fietkau, R. Schubert u. H. Kehlen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **25**, 215 [1974].
- <sup>23</sup> J. S. Dave u. M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4616.
- <sup>24</sup> I. Schröder, *Z. physik. Chem.* **11**, 449 [1893].
- <sup>25</sup> J. J. van Laar, *Z. physik. Chem.* **63**, 216 [1908].