

Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte in einem nematischen flüssigen Kristall

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. 31a, 611–614 [1976]; eingegangen am 12. April 1976)

Anisotropy of the Electric Conductivity of Several Electrolytes in a Nematic Liquid Crystal

The electric conductivity of twelve electrolytes dissolved in a nematic liquid crystal is investigated. The anisotropy ratio of the electric conductivity varies between 1.23 and 1.68 at room temperature, the highest values being caused by elongated ions. For some of the electrolytes the temperature dependence of the anisotropy ratio indicates the presence of cybotactic groups in the nematic phase.

Die elektrische Leitfähigkeit flüssiger Kristalle ist aufgrund der in ihnen vorliegenden besonderen Molekülanordnung eine anisotrope Größe. In nematischen Phasen beobachtet man im allgemeinen die größere Leitfähigkeit parallel zur Richtung der langen Molekülachsen, d. h. parallel zum Direktor. Es ist zu erwarten, daß die Leitfähigkeitsanisotropie in einem nematischen flüssigen Kristall im wesentlichen von der Formanisotropie der am Ladungstransport beteiligten Ionen abhängt¹ und dementsprechend langgestreckte Ionen, die weitgehend parallel zum Direktor ausgerichtet werden, die höchste Anisotropie der Leitfähigkeit bewirken. Allerdings gibt es für diese Vorstellung kaum experimentelle Hinweise, da bei den bisher durchgeführten Untersuchungen^{2–4} meist Elektrolyte mit kugel- oder scheibenförmigen Ionen verwendet wurden und daher in der gleichen nematischen Phase nur geringe Unterschiede in der Anisotropie zu beobachten waren. Auffällig ist jedoch, daß die Eigenleitfähigkeit nematischer Phasen stets ein sehr viel höheres Anisotropieverhältnis aufwies⁵. Dieses steht in Einklang mit der obigen Vorstellung, wenn man annimmt, daß die die Eigenleitfähigkeit hervorrufenden Ionen aus Molekülen des flüssigen Kristalls entstanden sind⁶ und daher eine langgestreckte Form besitzen.

Zusätzliche Effekte ergeben sich durch den Einfluß der dielektrischen Relaxation^{7–9} in den zumeist wenig polaren flüssigen Kristallen, die bei kleinem Ionenradius zu einer erheblichen Verringerung der Beweglichkeit der Ionen gegenüber dem aufgrund des Stokes'schen Reibungsgesetzes erwarteten Wert

führt. Weiterhin dürfte es in der Umgebung der Ionen zu einer starken Störung der Ausrichtung der nematischen Phase kommen¹. Diese beiden durch die elektrische Ladung der Ionen verursachten Effekte sollten in erster Näherung von der Bewegungsrichtung der Ionen unabhängig sein und daher zu einer Verminderung der Anisotropie führen.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Leitfähigkeitsanisotropie sollen einen ersten Überblick über den Einfluß der Ionenform und -größe geben. Derartige Messungen sind auch im Hinblick auf die Verwendung von Flüssigkristall-Elektrolyt-Systemen in elektrooptischen Zellen, die nach dem Prinzip der dynamischen Streuung arbeiten, von Interesse. Um dabei möglichst niedrige Schwellspannung und hohen Kontrast bei geringem Stromverbrauch zu erzielen, werden Systeme mit hohen Anisotropieverhältnissen angestrebt⁴.

Für die Untersuchung standen die zwölf in Tab. 1 aufgeführten, vierfach substituierten Ammonium-

Tab. 1. Bei den Messungen verwendete Elektrolyte.

Nr.	Elektrolyt
1	ohne
2	Tetramethylammoniumpikrat
3, 3'	Tetrapropylammoniumpikrat
4	Tetrapentylammoniumpikrat
5	Tetramethylammoniumperchlorat
6	Tetraäthylammoniumperchlorat
7	Tetrapropylammoniumperchlorat
8	Tetrabutylammoniumperchlorat
9	Digestinperchlorat
10	Digestintetraphenylborat
11	Dimethylditetradecylammoniumtetraphenylborat
12	Trimethylhexadecylammoniumbromid
13	Digestin-p-hexyloxybenzoat
Digestin:	Dimethyläthyl-dodecylammonium

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. G. Heppke, Institut für Anorg. und Analyt. Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12.



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.

pikrate, -perchlorate, -tetraphenylborate, -bromide und -hexyloxybenzoate zur Verfügung. Als flüssiger Kristall wurde eine kommerziell erhältliche Mischung (Merck ZLI 599) Schiffischer Basen und aromatischer Ester ohne weitere Reinigung verwendet. Diese nematische Phase weist einen Temperaturbereich von 0 °C bis 61 °C auf und besitzt eine negative dielektrische Anisotropie ($\epsilon_a = -0,55$; $\bar{\epsilon} = 5,75$; gemessen mit 1 kHz bei 20 °C)¹⁰, so daß sie für dynamische Streuzellen eingesetzt werden kann. Die Konzentration der zugesetzten Elektrolyte betrug mit Ausnahme der Messung 3', bei der eine 10fach höhere Konzentration verwendet wurde, einheitlich 0,01 Gewichtsprozent. Die verwendete Meßmethode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ist bereits in früheren Arbeiten^{2, 11} beschrieben worden.

In den Abb. 1 und 2 sind die Leitfähigkeiten parallel ($\kappa_{||}$) und senkrecht (κ_{\perp}) zum Direktor logarithmisch über der reziproken Temperatur dargestellt. Der „reine“ flüssige Kristall weist bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ auf. Der Zusatz von Tetramethylammoniumperchlorat

(Nr. 5) erhöht die Leitfähigkeit nur geringfügig, so daß anzunehmen ist, daß dieser Elektrolyt sehr stark assoziiert ist. Entsprechend der Bjerrum-schen Theorie¹² verringert sich die Assoziation mit zunehmendem Ionenradius, wodurch der erhebliche Leitfähigkeitsanstieg mit zunehmender Kationen-größe in der Reihe der Perchlorate (Nr. 5–9), der bei Messungen mit gleicher Elektrolytnormalität sogar noch größer ausfallen würde, erklärt werden kann. Die Leitfähigkeitszunahme dürfte dabei durch eine Abnahme des Einflusses der dielektrischen Relaxation auf die Kationenbeweglichkeit noch zusätzlich verstärkt werden.

Abgesehen von Tetramethylammoniumperchlorat (Nr. 5) erhöhen alle anderen Elektrolyte die Leitfähigkeit um mehr als eine Zehnerpotenz, so daß die gemessenen Leitfähigkeiten und deren Anisotropie auf die zugesetzten Elektrolyte zurückzuführen sind. Besonders hohe Leitfähigkeitswerte lassen sich mit den aus Pikrat- und Tetraphenylboratanionen und größeren Kationen gebildeten Elektrolyten Nr. 3, 4, 10 und 11 erzielen. Wie das Beispiel des Tetrapropylammoniumpikrats (Nr. 3) zeigt, können bei die-

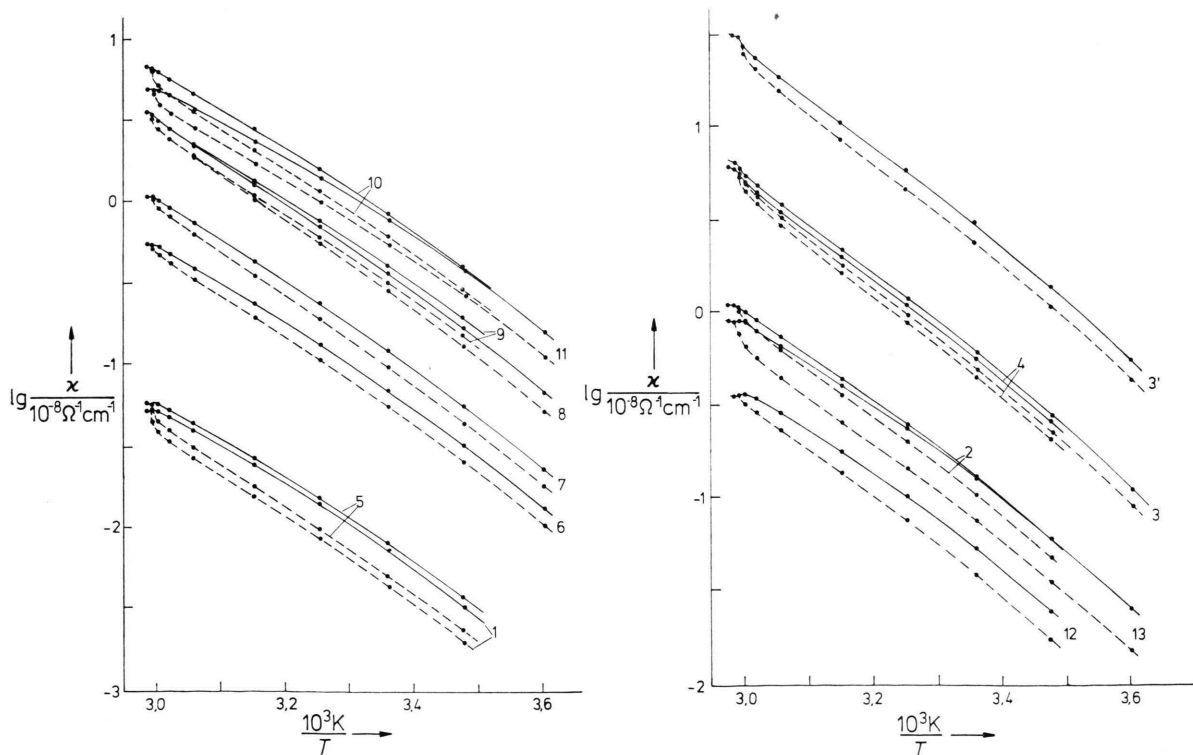


Abb. 1 und 2. Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit parallel (—) und senkrecht (---) zum Direktor in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Die in der nematischen Phase ZLI 599 gelösten Elektrolyte sind durch die in Tab. 1 erläuterten Zahlen gekennzeichnet.

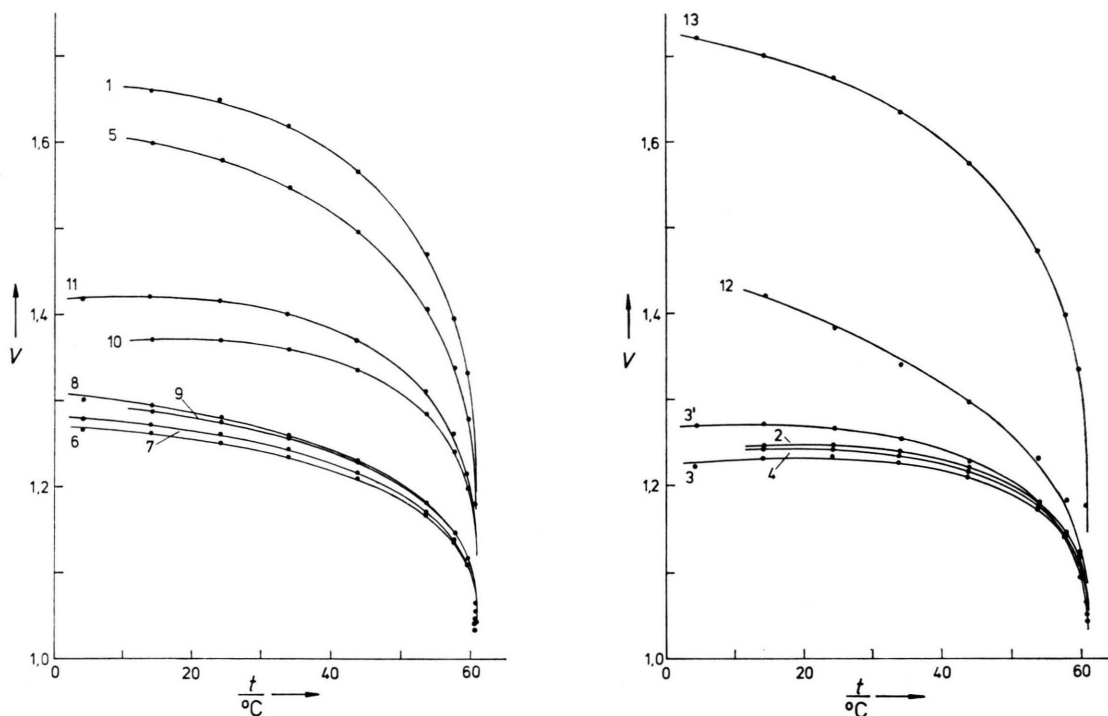


Abb. 3 und 4. Anisotropieverhältnis $V = \kappa_{||} / \kappa_{\perp}$ der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Elektrolyte. Die eingezeichneten Ausgleichskurven sind von der Form $V = a + b \sqrt{61 - t} + c(61 - t)$.

sen Elektrolyten auch wesentlich konzentriertere Lösungen hergestellt werden. Allerdings steigt die Leitfähigkeit (vgl. Nr. 3 und 3') aufgrund der Ionenassoziation bei hohen Elektrolytkonzentrationen nicht mehr proportional zu dieser an.

Die für die Untersuchung verwendeten Elektrolyte ergeben, wie aus den Abb. 3 und 4 hervorgeht, eine bemerkenswert große Variation des Anisotropieverhältnisses der Leitfähigkeit $V = \kappa_{||} / \kappa_{\perp}$, für das bei Raumtemperatur Werte zwischen $V = 1,23$ und $1,68$ gefunden werden. Dabei lassen sich entsprechend der Formanisotropie und Größe der Ionen drei Gruppen von Elektrolyten unterscheiden:

1. Die kleinsten Anisotropieverhältnisse von $V = 1,2$ bis $1,3$ bei Raumtemperatur weisen die Elektrolytlösungen mit kugelförmigen Kationen und Pikrat- bzw. Perchloratanionen auf. Die zu beobachtende leichte Erhöhung mit zunehmender Kationengröße ist vermutlich auf eine Verringerung des Relaxations- und Umordnungseffekts der nematischen Phasen in der Ionenumgebung zurückzuführen. In engem Zusammenhang damit dürfte auch die Vergrößerung der Leitfähigkeitsanisotropie des Tetrapropylammoniumpikrats bei

der 10fach erhöhten Konzentration (Nr. 3') stehen. Darüberhinaus ist bei Konzentrationen von 0,1 Gewichtsprozent in Lösungsmitteln mit geringen Dielektrizitätskonstanten eine Assoziation zu größeren Aggregaten, wie beispielsweise Tripelionen, zu erwarten, die entweder aufgrund der veränderten Formanisotropie oder Größe ein anderes Anisotropieverhältnis bewirken².

2. Mittlere Anisotropieverhältnisse von etwa $V = 1,4$ weisen die Elektrolyte Nr. 10–12 mit langgestreckten Kationen und kugelförmigen Anionen auf.

3. Die größte Leitfähigkeitsanisotropie von $V = 1,68$ bei Raumtemperatur beobachtet man in Übereinstimmung mit den Erwartungen beim Digestin-p-hexyloxybenzoat (Nr. 13), dessen Anion und Kation eine langgestreckte Form aufweisen. Die Anisotropiekurve liegt bei diesem Elektrolyt sogar noch über der entsprechenden Kurve der Eigenleitfähigkeit (Nr. 1). Dagegen läßt sich die bei der Messung Nr. 5 beobachtete hohe Leitfähigkeitsanisotropie weitgehend durch die Eigenleitfähigkeit des flüssigen Kristalls selbst erklären, da beim Zusatz dieses Elektrolyten nur

eine geringe Leitfähigkeitssteigerung eintritt (vgl. Abbildung 1).

Nur schlecht in dieses Schema läßt sich das Digestinperchlorat (Nr. 9) einordnen, bei dem man aufgrund des langgestreckten Kations ein Anisotropieverhältnis mittlerer Größe erwarten würde, während experimentell nur ein kleiner Wert, vergleichbar mit den Anisotropieverhältnissen der Tetraalkylammoniumperchlorate Nr. 6–8, gefunden wird. Ob diese Abweichung allein durch eine im Vergleich zum Digestinkation sehr viel höhere Beweglichkeit des Perchloratanions bewirkt wird, muß der Klärung durch weitere Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die hier ermittelten Anisotropiekurven (Abb. 3 und 4) unterscheiden sich jedoch nicht nur durch einen konstanten Faktor, sondern auch im Kurvenverlauf. So durchlaufen die Anisotropiewerte bei den Pikraten und den Tetraphenylboraten im untersuchten Temperaturbereich ein Maximum, und es ist anzunehmen, daß bei noch tieferen Temperaturen die Leitfähigkeitsanisotropie weiter abnimmt, obwohl sich der Ordnungsgrad wie bei allen nematischen Phasen weiter erhöhen wird. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Verbindungen der Reihe der Di-alkyloxy-azoxybenzole^{13, 14} und der Alkyloxy-benzylidenbutylaniline¹⁵, wobei innerhalb der homologen Reihen mit zunehmender Alkylkettenlänge, d. h. zunehmender Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen, eine starke Verminderung des Anisotropieverhältnisses zu beobachten ist, für das am Umwand-

lungspunkt zur smektischen Phase bei den langkettigsten Verbindungen Werte unter $V = 0,5$ erreicht werden. Dieses Verhalten läßt sich auf das Auftreten cybotaktischer Gruppen mit smektischer Struktur in der nematischen Phase zurückführen¹⁶. Offensichtlich werden auch in der nematischen Mischung ZLI 599 derartige Nahordnungsstrukturen ausgebildet. Die darauf beruhende Leitfähigkeitsanomalie hängt, wie die hier erhaltenen Ergebnisse zeigen, auch von der Art der betreffenden Ionen ab, wobei die Formanisotropie und Größe der Ionen keine entscheidende Rolle zu spielen scheint. Im Gegensatz zum Perchloration weisen das Pikrat- und das Tetraphenylboration ein ausgedehntes π -Elektronensystem auf, dessen Wechselwirkung mit den π -Elektronen der Benzolkerne der Flüssigkristallmoleküle möglicherweise für das abweichende Verhalten dieser Ionen verantwortlich sein kann.

Es ist zu erwarten, daß das unterschiedliche Verhalten der Elektrolyte bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsanisotropie bei nematischen Phasen mit stark ausgeprägter smektogener Tendenz noch deutlicher hervortritt. Eine besonders starke Änderung des Anisotropieverhältnisses dürfte zu beobachten sein, wenn die Größe der Ionen vergleichbar mit dem Abstand der smektischen Schichten wird. Dieses Problem soll in einer weiteren Untersuchung behandelt werden.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Frau Dedek für die Anfertigung der Abbildungen.

¹ P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1974.

² G. Heppke u. F. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* **75**, 1231 [1971].

³ G. Heppke u. F. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* **76**, 1107 [1972].

⁴ R. Chang, *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Vol. II (Herausgeber J. F. Johnson u. R. S. Porter), Plenum Press, New York 1974, S. 367.

⁵ D. Diguët, F. Rondelez u. G. Durand, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **271 B**, 954 [1970].

⁶ A. Denat, B. Gosse u. J. P. Gosse, *J. Chim. Phys.* **70**, 319 u. 327 [1973].

⁷ R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* **35**, 1281 [1961].

⁸ R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **52**, 3625 [1970].

⁹ R. Fernandez-Prini u. G. Atkinson, *J. Phys. Chem.* **75**, 239 [1971].

¹⁰ L. Pohl, Fa. E. Merck, private Mitteilung.

¹¹ G. Heppke, W. E. Montserrat Benavent u. F. Schneider, *Z. Naturforsch.* **29 a**, 728 [1974].

¹² G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

¹³ G. Heppke u. F. Schneider, *Z. Naturforsch.* **30 a**, 316 [1975].

¹⁴ A. Mircea-Roussel u. F. Rondelez, *J. Chem. Phys.* **63**, 2311 [1975].

¹⁵ G. Heppke, F. Schneider u. A. Sterzl, in Vorbereitung.

¹⁶ F. Rondelez, *Solid State Comm.* **11**, 1675 [1972].