

Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit homologer N-(4-n-Alkyloxybenzyliden)-4'-n-butyraniline im nematischen und smektischen Phasenbereich

G. Heppke, F. Schneider und A. Sterzl

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

(Z. Naturforsch. 31 a, 1700–1706 [1976]; eingegangen am 27. Oktober 1976)

Investigation of the Electrical Conductivity of Homologous N-(4-n-alkoxybenzylidene)-4'-n-butyranilines in the Nematic and Smectic Phases

The electrical conductivity of the first eight homologous N-(4-n-alkoxybenzylidene)-4'-n-butyranilines is investigated in the isotropic, nematic and smectic phases using the electrolyte tetrabutylammonium picrate. The anisotropy ratio of the electrical conductivity shows pretransition behaviour in the nematic phases close to the transition to the smectic phases. This behaviour becomes more distinct with increasing alkyl chain length of the liquid crystals. In the nematic phase of 40·4 an anisotropy ratio of $V=0.55$ is determined at the lowest electrolyte concentration. Values of about $V=0.05$ were found in the smectic phases of several homologues. In the nematic phase, an increase of the electrolyte concentration effects an increase of the anisotropy ratio. This effect is systematically enhanced with increasing alkyl chain length.

1. Einleitung

Die in nematischen Phasen vorliegende bevorzugte Parallelorientierung der Moleküllängsachsen führt zu einer Anisotropie vieler Substanzeigenschaften, wie beispielsweise der elektrischen Leitfähigkeit. Smektische Phasen weisen darüber hinaus eine Schichtenstruktur der Molekülschwerpunkte auf, die im allgemeinen bewirkt, daß die Beweglichkeit ungeladener und geladener Teilchen in Richtung der Schichtnormalen geringer als parallel zu den Schichten ist^{1–10}. Wenn, wie bei den smektischen A- und C-Phasen, keine Ordnung der Molekülschwerpunkte innerhalb der Schichten vorliegt, sollte sich parallel zu den Ebenen etwa die gleiche Beweglichkeit wie in nematischen Phasen ergeben. Erst der Aufbau einer Ordnung der Molekülschwerpunkte innerhalb der Schichten, wie z. B. in den B- und H-Phasen, sollte zu einer Verminderung der Beweglichkeit in den Schichten führen. Während die Ergebnisse der wenigen bisher an smektischen Phasen durchgeführten Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit den obigen Vorstellungen entsprechen^{5, 7, 9}, wurde bei Messungen der Diffusionskoeffizienten gefunden, daß diese beim Übergang von der nematischen in die smektische Phase senkrecht zu den Schichten konstant bleiben, parallel dazu aber ansteigen^{2, 8, 9}. Zur weiteren Klärung des Verhaltens der Ionenbeweg-

lichkeit schien es daher wünschenswert, die elektrische Leitfähigkeit einer größeren Anzahl smektischer Phasen systematisch zu untersuchen.

Bei kürzlich durchgeführten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der nematischen Phasen homologer Alkyloxy-azoxybenzole⁷ hatte sich gezeigt, daß bei einem definierten Zusatz von Ladungsträgern die von Rondelez^{11, 12} gefundenen Vorumwandlungerscheinungen systematisch mit zunehmender Alkylkettenlänge ansteigen und nicht prinzipiell davon abhängen, ob der flüssige Kristall eine smektische Phase ausbildet. Diese Ergebnisse sollten an einer weiteren homologen Reihe überprüft werden, wobei auch die bisher nicht geklärte Frage zu untersuchen war, inwieweit die Vorumwandlungerscheinungen vom Typ der von den Verbindungen gebildeten smektischen Phasen abhängen.

Als geeignete flüssige Kristalle boten sich die Alkyloxybenzyliden-butyraniline ($n0\cdot4$) an, deren Mesophasen von Smith und Gardlund^{13–15} ausführlich beschrieben und zum großen Teil klassifiziert worden sind. Die Verbindungen dieser Reihe weisen bis zur Alkylkettenlänge $n = 7$ eine nematische Phase auf, und die länger-kettigen Verbindungen ($n \geq 4$) bilden außerdem mehrere smektische Phasen aus. Abgesehen von der beim 30·4 beobachteten monotropen smektischen Phase, die nicht genau klassifiziert werden konnte¹³, sind die auf die nematische Phase folgenden smektischen Phasen vom Typ A. Insofern unterscheiden sich diese Verbindungen, insbesondere im Hinblick auf die zu erwartenden Vor-

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Heppke, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin.



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.

umwandlungerscheinungen, von den bereits früher untersuchten Alkyloxy-azoxybenzolen⁷, die smektische C-Phasen ausbilden.

2. Experimentelles

Die Darstellung der untersuchten N-(4-n-Alkyloxybenzyliden)-4'-n-butyraniline (10·4 bis 80·4) erfolgte durch Kondensation der entsprechenden 4-n-Alkyloxybenzaldehyde mit 4-n-Butylanilin bei 80 °C ohne Lösungsmittel. Nach Entfernung des entstandenen Wassers bei 100 °C im Wasserstrahlpumpenvakuum wurden die flüssigen Kristalle im Ölpumpenvakuum destilliert. Die Verbindungen, bei denen der Klärpunkt wesentlich niedriger als in der Literatur angegeben lag, wurden durch Umkristallisation aus Äthanol gereinigt. Die Umwandlungstemperaturen der verwendeten flüssigen Kristalle sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. Umwandlungstemperaturen der verwendeten N-(4-n-Alkyloxybenzyliden)-4'-n-butyraniline ($n0\cdot4$).

10·4	K 20,9	N 46,5 I			
20·4	K 35,3	N 79,3 I			
30·4	K 41,1	(S ₁ 23,5)	N 58,7 I		
40·4	K 8,0	S ₃ 41,3	S _B 45,5	S _A 45,9	N 75,0 I
50·4	K 12,0	S _B 51,9	S _A 52,2	N 69,0 I	
60·4	K 10,0	S ₃ 55,1	S _B 58,5	S _A 68,9	N 76,9 I
70·4	K 32,2	S _B 63,2	S _C 65,0	S _A 74,1	N 76,3 I
80·4	K 39,5	S ₃ 61,0	S _B 66,8	S _A 80,5 I	

Schmelzpunkte nach Literaturangaben^{14, 15}.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde in jedem der acht reinen flüssigen Kristalle und mit Zusatz des Elektrolyten Tetrabutylammoniumpikrat (TBAP) in drei verschiedenen Konzentrationen (ca. $2,1 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) bestimmt. TBAP stand von früheren Messungen zur Verfügung.

Die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Wechselspannung von 1 V bei Frequenzen von 3 bis 300 Hz in einer thermostatisierten Leitfähigkeitszelle mit Molybdänelektroden (Fläche 3 cm², Abstand 0,1 cm) durchgeführt. Zur Ausrichtung der flüssigen Kristalle diente ein drehbarer Elektromagnet mit einer maximalen Feldstärke von 12 kG. Weitere Einzelheiten der Meßapparatur sind in früheren Arbeiten^{5, 16} beschrieben.

Nach dem Füllen der Leitfähigkeitszelle wurde diese zur Entfernung von Sauerstoff und Feuchtigkeitsspuren evakuiert und über die Klärpunkttemperatur des flüssigen Kristalls erwärmt. Während der eigentlichen Messungen standen die Proben unter getrocknetem Stickstoff. Trotz dieser Maßnahmen

stieg, offensichtlich bedingt durch die Zersetzung der flüssigen Kristalle, die Leitfähigkeit langsam an. Die Leitfähigkeitsänderungen wurden bei den Messungen im isotropen und nematischen Phasenbereich nicht weiter korrigiert, da die bei den vergleichsweise schnell durchführbaren Messungen auftretenden Fehler gering waren.

Die Messungen im smektischen Phasenbereich erstreckten sich dagegen über erheblich größere Zeiten. Einerseits mußte bei der Einstellung einer neuen Temperatur sehr viel länger bis zur Einstellung eines konstanten Leitfähigkeitswertes gewartet werden, und andererseits erforderte die Bestimmung der Leitfähigkeitsanisotropie mindestens zwei Meßreihen, da eine Ausrichtung der flüssigen Kristalle durch das Magnetfeld im smektischen Phasenbereich nicht möglich ist. Zur Ausrichtung mußten daher die Proben in den nematischen bzw. beim 80·4 in den isotropen Probenbereich erwärmt und wieder abgekühlt werden. Um die Leitfähigkeitsänderungen zwischen den oft mehrere Stunden auseinanderliegenden Messungen der Parallel- und Senkrechtleitfähigkeit, insbesondere für die Ermittlung der Anisotropieverhältnisse, berücksichtigen zu können, wurde in einer dritten Meßreihe die Bestimmung der Parallelleitfähigkeit wiederholt. Die beiden Meßwerte für die Parallelleitfähigkeit wurden geometrisch (Mittelwert der Logarithmen) gemittelt, da beobachtet wurde, daß die Leitfähigkeit sich näherungsweise exponentiell mit der Zeit änderte.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Leitfähigkeit der acht flüssigen Kristalle wurde im Temperaturbereich zwischen 10 und 90 °C untersucht, in dem, von den Schmelzpunkten abgesehen, alle Phasenumwandlungen (vgl. Tab. 1) liegen. Die „Eigenleitfähigkeit“ betrug im isotropen Phasenbereich bei 90 °C zwischen 10^{-9} und $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Schon mit der kleinsten der drei verwendeten TBAP-Konzentrationen ($2,1 \cdot 10^{-4}$ mol/kg) erhöhte sich die Leitfähigkeit im isotropen und nematischen Phasenbereich um 1,5 bis 2 Zehnerpotenzen, so daß die entsprechenden Meßwerte nicht von der „Eigenleitfähigkeit“ des flüssigen Kristalls beeinflusst werden. In den smektischen Phasenbereichen war die Leitfähigkeitserhöhung deutlich geringer, lag jedoch nur beim 40·4 und 70·4 etwas unterhalb des Faktors 10.

In den Abb. 1 und 2 sind die elektrischen Leitfähigkeiten parallel (κ_{\parallel}) und senkrecht (κ_{\perp}) zum Direktor für die jeweils geringste Elektrolytkonzentration logarithmisch über der reziproken Tempera-

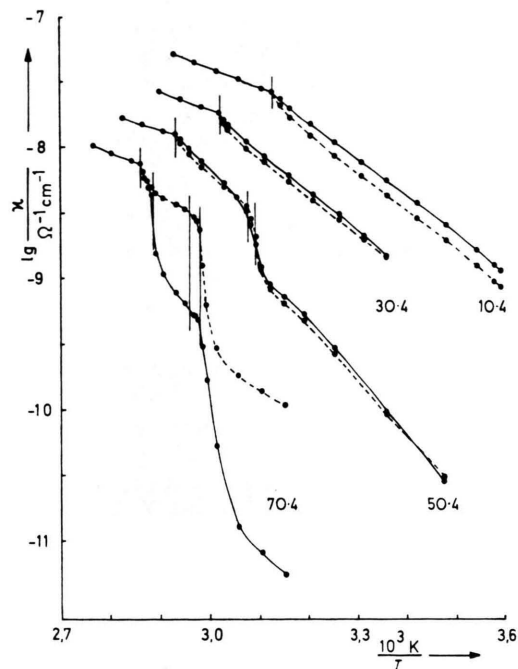


Abb. 1.

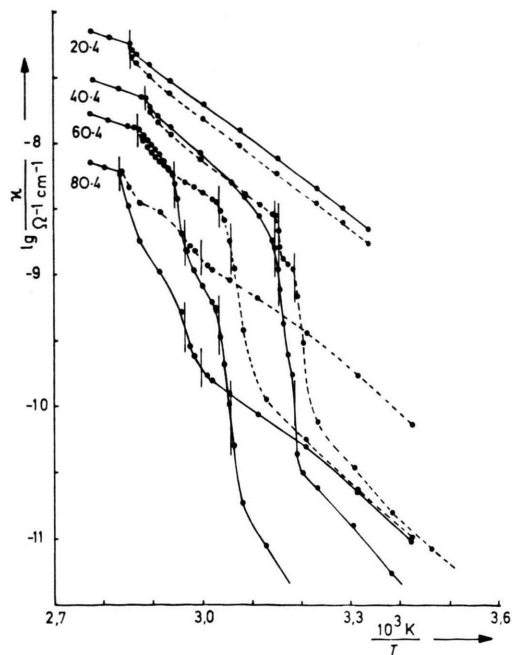


Abb. 2.

Abb. 1 und 2. Logarithmen der elektrischen Leitfähigkeit κ parallel (—) und senkrecht (---) zum Direktor in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur bei einer Elektrolytkonzentration von etwa $2,1 \cdot 10^{-4}$ mol/kg. Die Phasenumwandlungspunkte sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

tur aufgetragen. Trotz nahezu gleicher Elektrolytkonzentration ergibt sich eine systematische Erniedrigung der Leitfähigkeit mit der Alkylkettenlänge im isotropen Phasenbereich. Dieses dürfte wie bei der früher untersuchten Reihe der Di-n-alkyloxy-azoxybenzole⁷ seine Ursache in der Abnahme der Dielektrizitätskonstante und der damit verbundenen Zunahme der Ionenassoziation haben.

Das Alternieren der Klärpunkte, die bei den Verbindungen mit geradzahligem Alkylkettenlänge bei höheren Temperaturen liegen als bei den mit ungeradzahligem Kettenlänge, wird von einem entsprechenden Alternieren der Größe der Leitfähigkeit im nematischen Phasenbereich begleitet. So stimmen die mittleren Leitfähigkeitswerte für 20·4 und 30·4 und ebenso für 40·4 und 50·4 bei gleicher Temperatur nahezu überein.

Die Umwandlungen der isotropen in die nematischen Phasen sind sowohl mit einer deutlichen Verminderung der Leitfähigkeit als auch einer Erhöhung der Aktivierungsenergie verbunden. Frühere Messungen¹⁶ am 10·4 mit dem sehr ähnlichen Elektrolyten Tetrapropylammoniumpikrat haben gezeigt, daß am Klärpunkt eine Erhöhung der Assoziationskonstante auftritt, deren Ursache allerdings ungeklärt ist. Mit einer derartigen Zunahme der Assoziation ließe sich die hier bei allen Verbindungen auftretende Leitfähigkeitsverminderung erklären. Für diese Ursache spricht auch, daß ohne Elektrolytzusatz die Leitfähigkeit am Umwandlungspunkt eher konstant bleibt und die Parallelleitfähigkeit bei einigen der untersuchten Verbindungen (10·4, 50·4 und 60·4) sogar ansteigt.

Dagegen wurde sowohl im isotropen wie auch nematischen Phasenbereich des 10·4 keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Assoziation gefunden¹⁶, so daß die hier bei allen Messungen mit Elektrolytzusatz gefundene Verdopplung der Aktivierungsenergie im nematischen gegenüber dem isotropen Phasenbereich (Abb. 3) vom Verhalten der Ionenbeweglichkeit herrühren dürfte.

In der isotropen Phase des 10·4 ergibt sich eine Aktivierungsenergie von ca. 7 kcal/mol. Von der gleichen Größe ist auch die Aktivierungsenergie für die Viskosität, die von Gähwiler¹⁷ zu etwa 8 kcal/mol bestimmt wurde. Diese Übereinstimmung zeigt, daß in diesem Bereich die Waldensche Regel der Konstanz des Produkts von Viskosität und Äquivalentleitfähigkeit ihre Gültigkeit behält. Dagegen kann im nematischen Phasenbereich bei beliebiger Kom-

bination der fünf Viskositätskoeffizienten keine Konstanz des Waldenschen Produkts erreicht werden. Ähnliche Diskrepanzen wurden auch am 4,4'-Dimethoxy-azoxybenzol (PAA) festgestellt¹⁸.

Möglicherweise läßt sich das unterschiedliche Verhalten der Ionenbeweglichkeit in der isotropen und nematischen Phase durch den Einfluß der dielektrischen Relaxation erklären¹⁹⁻²¹, der bei Lösungsmitteln mit so geringer Dielektrizitätskonstante wie

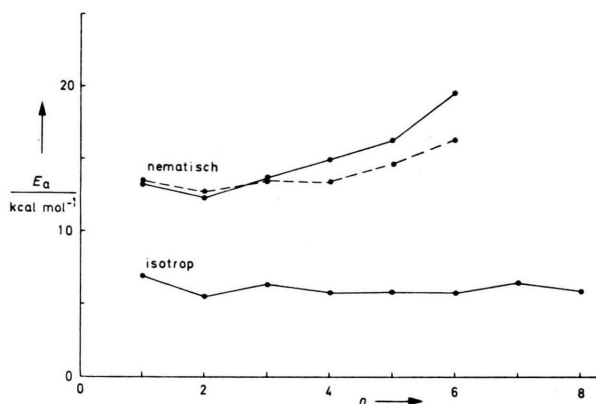


Abb. 3. Aktivierungsenergie E_a der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n im isotropen und nematischen Phasenbereich für die Leitfähigkeiten $\kappa_{||}$ (—) und κ_{\perp} (---).

bei den untersuchten Azomethinen ($\epsilon \approx 5$) erheblich sein dürfte. Beispielsweise beträgt das Waldensche Produkt schon in der isotropen Phase des 10·4 nur 40% des in Lösungsmitteln mit höherer Dielektrizitätskonstante gefundenen Wertes¹⁶. Man muß zur Erklärung der in den nematischen Phasen gefundenen hohen Aktivierungsenergien annehmen, daß sich der Einfluß der dielektrischen Relaxation mit zunehmendem Ordnungsgrad noch erheblich verstärkt. Einen Hinweis darauf geben auch Untersuchungen an stärker polaren Flüssigkristallen wie N-(4-Äthoxybenzyliden)-4'-aminobenzonitril und der kommerziellen Mischung ZLI 684 (Versuchsprodukt der Fa. Merck), bei denen erheblich kleinere Unterschiede der Aktivierungsenergien zu beobachten sind²².

Die bei den höheren Homologen der untersuchten Azomethine mit abnehmender Temperatur auftretenden smektischen A-Phasen führen, abgesehen vom 50·4, zu einer starken Verringerung der Parallelleitfähigkeit, während die Senkrechtleitfähigkeit weit

weniger absinkt und beim 60·4 und 70·4 sogar ohne eine größere Änderung über den Umwandlungspunkt hinweg läuft (Abbildung 1 und 2). Dies steht in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die Ausbildung der Schichtenstruktur in den smektischen A-Phasen vor allem die Parallelleitfähigkeit erniedrigen sollte.

Die Aktivierungsenergien in den smektischen Phasen ändern sich im Vergleich zu den nematischen Phasen dagegen kaum, ganz im Gegensatz zu früheren Beobachtungen am 3-[N-(4'-Äthoxybenzyliden)-amino]-6-n-butylpyridin⁵. Auch die Kurven für die „Eigenleitfähigkeit“ ergeben den prinzipiell gleichen Verlauf. Nur beim 40·4 steigt die Senkrechtleitfähigkeit beim Übergang von der nematischen zur smektischen A-Phase nochmals an. Ähnliche Effekte wurden auch von Mircea-Roussel et al.⁹ am 40·8, 60·8, 50·7 und 4,4'-Diheptyl-azoxybenzol (HEPTAB) beobachtet. Nach Dotierung des HEPTAB mit einem Elektrolyten verschwand auch dort der Leitfähigkeitsanstieg.

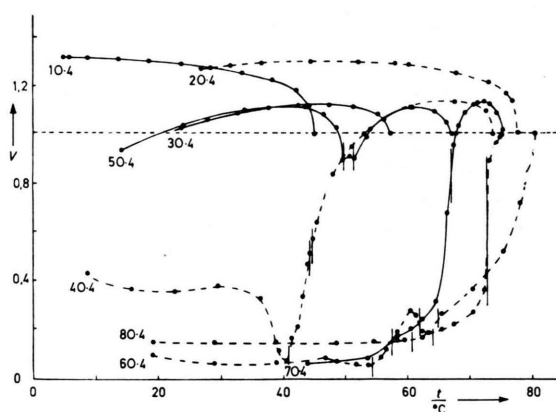


Abb. 4. Anisotropieverhältnis $V = \kappa_{||}/\kappa_{\perp}$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Elektrolytkonzentration von etwa $2,1 \cdot 10^{-4}$ mol/kg.

Die sich in den einzelnen Phasen ergebenden Anisotropieverhältnisse $V = \kappa_{||}/\kappa_{\perp}$ sind in Abb. 4 dargestellt. Beim Übergang von der nematischen in die smektische Phase verringern sich, abgesehen von 50·4, die Anisotropieverhältnisse erheblich. Die geringsten erreichten Anisotropieverhältnisse liegen im smektischen Phasenbereich beim 60·4 und 70·4 bei 0,05. Bezüglich der Genauigkeit dieser Angaben soll allerdings bemerkt werden, daß die Parallelleitfähigkeit dabei teilweise auf $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ab-

sinkt und damit an die Grenzen der Meßmethode kommt. Auffällig ist, daß beim 60·4, 70·4 und 80·4 trotz Zunahme der smektischen Ordnung beim weiteren Abkühlen das Anisotropieverhältnis konstant bleibt. Möglicherweise läßt sich dieses Verhalten auf das Einfrieren fehlgeordneter Bereiche zurückführen, die verhindern, daß das Anisotropieverhältnis einen bestimmten Wert unterschreitet. Möglicherweise hängt auch die Erhöhung der Anisotropieverhältnisse mit abnehmender Temperatur beim 40·4 und 50·4 mit der Ausbildung fehlgeordneter Bereiche durch die Phasenumwandlung beim Durchlaufen der verschiedenen smektischen Phasen zusammen.

Das Anisotropieverhältnis der elektrischen Leitfähigkeit in den nematischen Phasen ist in Abb. 5 über der reduzierten Temperatur T/T_{NI} dargestellt. Wie bei der früher untersuchten Reihe der Alkyloxy-azoxybenzole⁷ tritt auch hier ein ausgeprägtes Vor-

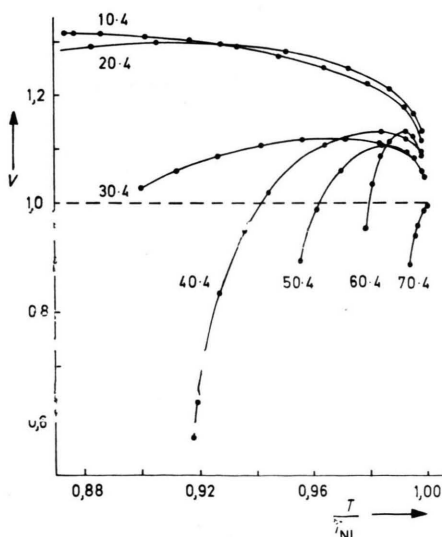


Abb. 5. Anisotropieverhältnis V in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T/T_{NI} bei einer Elektrolytkonzentration von etwa $2,1 \cdot 10^{-4}$ mol/kg im nematischen Phasenbereich.

umwandlungsverhalten auf. Es bewirkt, daß das Anisotropieverhältnis schon beim 20·4 mit abnehmender Temperatur nicht monoton ansteigt, sondern bei tiefen Temperaturen wieder abfällt. Vom 40·4 ab werden Werte unter eins erreicht, d. h. die Leitfähigkeitsanisotropie $\Delta\kappa = \kappa_{||} - \kappa_{\perp}$ wird negativ. Beim 70·4 trifft dieses sogar für den gesamten

nematischen Phasenbereich zu. Diese Anomalien der Leitfähigkeitsanisotropie können auf die Ausbildung cybotaktischer Gruppen mit smektischer Nahordnungsstruktur zurückgeführt werden¹¹. Wie bei der homologen Reihe der Alkyloxy-azoxybenzole ergibt sich im Gegensatz zu den Untersuchungen von Mircea-Roussel und Rondelez¹², die sich auf die „Eigenleitfähigkeit“ der Alkyloxy-azoxybenzole beziehen, daß die mit definiertem Elektrolytzusatz gewonnenen Anisotropiewerte mit zunehmender Alkylkettenlänge systematisch geringer werden, und zwar schon bei Homologen beginnend, die enantiotrop keine smektische Phase aufweisen.

Im Vergleich zu den Alkyloxy-azoxybenzolen, die smektische Phasen vom Typ C bilden, sind die Vorumwandlungserscheinungen hier auf einen kleineren Temperaturbereich beschränkt, wobei die Kurven aber steiler verlaufen, so daß beim 40·4 immerhin noch ein Anisotropiewert um $V = 0,55$ beobachtet wird. Die Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen ist bei den Azomethinen offensichtlich stärker ausgeprägt, so daß schon bei einer Alkylkettenlänge von insgesamt 7 C-Atomen (30·4) der Isotropiepunkt fast erreicht wird, während bei den Alkyloxy-azoxybenzolen dieses erst bei einer gesamten Alkylkettenlänge von 12 C-Atomen der Fall ist⁷. Übereinstimmend sind jedoch diese beiden Verbindungen die jeweils ersten Homologen ihrer Reihe, die monotrop eine smektische Phase ausbilden.

Ähnlich wie bei den längerkettigen Alkyloxy-azoxybenzolen⁷ wird auch bei den hier untersuchten Azomethinen eine Erhöhung des Anisotropieverhältnisses bei Vergrößerung der Elektrolytkonzentration beobachtet (Abbildung 6). Beim 10·4 (MBBA) ist dieser Effekt nur schwach ausgeprägt; die bei früheren Untersuchungen¹⁶ mit dem Elektrolyten Tetrapropylammoniumpikrat gefundene Konstanz ist vermutlich auf die abweichende Kationengröße zurückzuführen. Das MBBA läßt sich in seinem Leitfähigkeitsverhalten mit der C₃-Verbindung der Alkyloxy-azoxybenzole⁷ vergleichen. Bei beiden Verbindungen ist das Anisotropieverhältnis nahezu unabhängig von der Elektrolytkonzentration und für beide Verbindungen betragen die Werte bei einer reduzierten Temperatur von $T/T_{NI} = 0,95$ (für C₃ extrapoliert) etwa $V = 1,3$.

Möglicherweise läßt sich der Einfluß cybotaktischer Gruppen auch in der Zunahme der Aktivierungsenergien, insbesondere der Paralleleitfähigkeit, mit steigender Alkylkettenlänge erkennen

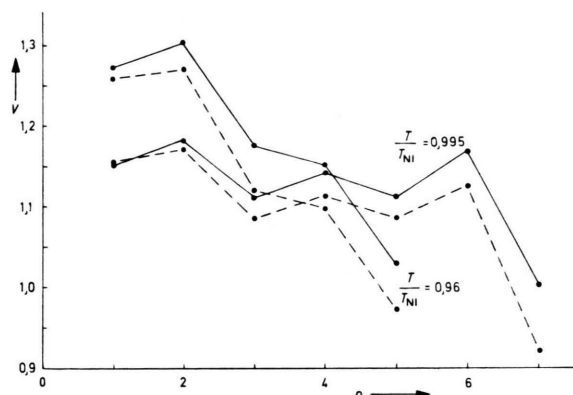


Abb. 6. Anisotropieverhältnis V in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n für die höchste Elektrolytkonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ mol/kg (—) und die geringste (---) von $2,1 \cdot 10^{-4}$ mol/kg im nematischen Phasenbereich bei zwei reduzierten Temperaturen.

(Abbildung 3). Bei den Azoxybenzolen steigt die Aktivierungsenergie der Parallelleitfähigkeit ebenfalls an, gleichzeitig aber sinken die Werte für die Senkrechtleitfähigkeit, so daß für den isotropen Mittelwert $\kappa = \frac{1}{3}(\kappa_{||} + 2\kappa_{\perp})$ nahezu konstant 12 kcal/mol gefunden werden.

In der Abfolge der smektischen Phasen weist 70·4 eine Besonderheit auf. Hier tritt zwischen der A- und B-Phase, allerdings nur in einem sehr engen Temperaturbereich, noch eine smektische Phase vom Typ C auf (Tabelle 1). In smektischen C-Phasen ist der Direktor um den Tiltwinkel zur Normalen der Schichtebenen geneigt und daher auf einem Kegelmantel um diese Schichtnormale beweglich. Trotz festgehaltener Anordnung der Ebenen kann daher in C-Phasen durch Änderung der Magnetfeldrichtung die Direktororientierung noch beeinflusst werden. Dieses läßt sich, wie am Beispiel der C₇-Verbindung der Alkyloxy-azoxybenzole gezeigt wurde²³, auch durch eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nachweisen.

Eine Untersuchung der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Magnetfeldrichtung ergab beim 70·4 in Übereinstimmung mit den Vorstellungen über die Struktur der A-, C- und B-Phasen das folgende Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur: In der nematischen Phase folgt der Direktor einer Drehung der Magnetfeldrichtung unmittelbar und man erhält große Leitfähigkeitsunterschiede. Beim Abkühlen in die smektische A-Phase „friert“ der Direktor ein, d. h. die Leitfähigkeit wird unabhängig von der

Richtung des Magnetfeldes. Weiteres Abkühlen in die smektische C-Phase führt zu einem „Auftauen“ des Direktors, das sich in einer Leitfähigkeitsänderung von 1 bis 2% bei einer Magnetfelddrehung zeigt. Diese Leitfähigkeitsänderungen verschwinden beim Abkühlen in die B-Phase.

In Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die bei der smektischen A-Phase vorliegende Orientierung der Schichten senkrecht zum Direktor auch bei Temperaturerniedrigung in die C-Phase erhalten bleibt, ergab sich die Leitfähigkeitsänderung näherungsweise bei dem Magnetfeldorientierungswinkel, bei dem das Einfrieren vorgenommen wurde, bzw. senkrecht zu dieser Richtung. Allerdings ließen sich quantitative Untersuchungen wegen einer langsamen Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperaturen in Anbetracht des engen Existenzbereichs der smektischen C-Phase nicht durchführen.

4. Zusammenfassung

In den nematischen Phasen der ersten sieben homologen Alkyloxybenzyliden-butylaniline wird ähnlich wie bei den Alkyloxy-azoxybenzolen^{7, 12} ein deutlich ausgeprägtes Vorumwandlungsverhalten beobachtet, das bei den länger-kettigen Verbindungen zu einer Vorzeichenumkehr der Leitfähigkeitsanisotropie $\Delta\kappa$ führt. Der geringste gemessene Wert des Anisotropieverhältnisses liegt bei $V = 0,55$. Ebenso wie bei den länger-kettigen Alkyloxy-azoxybenzolen wird hier für alle Verbindungen eine mit der Kettenlänge steigende Vergrößerung des Anisotropieverhältnisses bei Erhöhung der Elektrolytkonzentrationen gefunden.

Die sich anschließenden smektischen Phasen weisen eine starke Verminderung der Parallelleitfähigkeit auf. Es werden Anisotropieverhältnisse bis herab zu $V = 0,05$ beobachtet. Die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit entsprechen etwa den in den nematischen Phasen beobachteten Werten und liegen doppelt so hoch wie in den isotropen Phasen. Im Gegensatz zu Diffusionsuntersuchungen^{2, 3, 8, 9} und Messungen der „Eigenleitfähigkeit“ einiger Verbindungen⁹ wird bei Zusatz des Elektrolyten an allen Phasenübergängen eine monotone Verringerung der Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur beobachtet.

In Anbetracht des bei den untersuchten flüssigen Kristallen sicher erheblichen Einflusses der dielektrischen Relaxation dürfte es interessant sein, ähnliche

Untersuchungen auch an homologen Reihen von Flüssigkristallen mit wesentlich höherer mittlerer Dielektrizitätskonstante durchzuführen, zumal einige bereits bekannte Beispiele erheblich abweichendes Verhalten zeigen^{9, 22}.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Gewährung von Sachbeihilfen und Frau Ch. Neuwald für die Anfertigung der Abbildungen.

- ¹ E. F. Carr, J. Chem. Phys. **42**, 738 [1965].
- ² J. A. Murphy, J. W. Doane, Y. Y. Hsu u. D. L. Fishel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **22**, 133 [1973].
- ³ J. A. Murphy, J. W. Doane u. D. L. Fishel, Liquid Crystals and Ordered Fluids, Vol. II (Herausgeber J. F. Johnson u. R. S. Porter), Plenum Press, New York 1974, S. 63.
- ⁴ R. Blinc, M. Burgar, M. Luzar, J. Pirš, I. Zupančič u. S. Žmer, Phys. Rev. Letters **33**, 1192 [1974].
- ⁵ G. Heppke, W. E. Montserrat Benavent u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **29 a**, 728 [1974].
- ⁶ R. T. Klingbiel, D. J. Genova u. H. K. Bücher, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **27**, 1 [1974].
- ⁷ G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **30 a**, 316 [1975].
- ⁸ G. J. Krüger, H. Spiesecke u. R. van Steenwinkel, J. Physique **36**, C1-91 [1975].
- ⁹ A. Mircea-Roussel, L. Léger, F. Rondelez u. W. H. de Jeu, J. Physique **36**, C1-93 [1975].
- ¹⁰ K. Yoshino, N. Tanaka u. Y. Inuishi, Japan. J. Appl. Phys. **15**, 735 [1976].
- ¹¹ F. Rondelez, Solid State Comm. **11**, 1675 [1972].
- ¹² A. Mircea-Roussel u. F. Rondelez, J. Chem. Phys. **63**, 2311 [1975].
- ¹³ G. W. Smith u. Z. G. Gardlund, J. Chem. Phys. **59**, 3214 [1973].
- ¹⁴ G. W. Smith, Z. G. Gardlund u. R. J. Curtis, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **19**, 327 [1973].
- ¹⁵ Z. G. Gardlund, R. J. Curtis u. G. W. Smith, Liquid Crystals and Ordered Fluids, Vol. II (Herausgeber J. F. Johnson u. R. S. Porter), Plenum Press, New York 1974, S. 541.
- ¹⁶ G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **75**, 1231 [1971].
- ¹⁷ Ch. Gähwiller, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **20**, 301 [1973].
- ¹⁸ A. Sussman, RCA Rev. **35**, 600 [1974].
- ¹⁹ R. H. Boyd, J. Chem. Phys. **35**, 1281 [1961].
- ²⁰ R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **52**, 3625 [1970].
- ²¹ R. Fernandez-Prini u. G. Atkinson, J. Phys. Chem. **75**, 239 [1971].
- ²² G. Heppke u. F. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²³ G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **78**, 981 [1974].