

Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit im nematischen und smektischen Phasenbereich von 4-Alkyloxy-4'-cyanobiphenylen

F. Schneider

Physikalische Chemie der Gesamthochschule Siegen

Z. Naturforsch. **33a**, 601–609 (1978); eingegangen am 23. Februar 1978

Study of the Electrical Conductivity in the Nematic and Smectic Phases of 4-Alkyloxy-4'-cyanobiphenyls

The electrical conductivity of tetrabutylammonium picrate is measured in the liquid crystal phases of two 4-alkyloxy-4'-cyanobiphenyls as a function of the temperature and of the electrolyte concentration. The conductivity is corrected for the electrode polarization and the dielectric relaxation which are determined from the frequency dependence of the conductivity. The equivalent conductivity values in the nematic phase of a mixture of 4-pentyloxy-4'-cyanobiphenyl and 4-heptyloxy-4'-cyanobiphenyl are extrapolated to infinite dilution. The electrical conductivity in 4-octyloxy-4'-cyanobiphenyl is measured in the nematic and in the smectic phase. It changes continuously with the temperature in the region of the phase transition. The anisotropy ratio for both liquid crystals under investigation yields a strong dependence upon the concentration of the electrolyte. This behaviour is compared with results obtained for other liquid crystals.

Einleitung

Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit flüssigkristalliner Phasen ist in den letzten Jahren aufgrund einer größeren Anzahl von Untersuchungen in groben Umrissen bekannt geworden. In nematischen Flüssigkristallen ist die elektrische Leitfähigkeit parallel zum Direktor im allgemeinen größer als senkrecht dazu, und das Verhältnis dieser beiden Größen nimmt mit fallender Temperatur durch den zunehmenden Ordnungsgrad der Parallelorientierung in der nematischen Phase zu [1, 2]. Bei der Umwandlung in eine smektische Phase ändert sich die Senkrechtleitfähigkeit im allgemeinen nur wenig, während die Parallelleitfähigkeit aufgrund der sich ausbildenden Schichtenstruktur stärker abnimmt [3–5]. Das Verhältnis der Parallel- zur Senkrechtleitfähigkeit wird in der smekti schen Phase mit fallender Temperatur kleiner und erreicht in einigen smekti schen Flüssigkristallen Werte bis hinab zu 0,05 [5].

Ein hiervon abweichendes Verhalten zeigen einige flüssige Kristalle, die eine Cyanogruppe enthalten [6, 7]. Bei diesen Flüssigkristallen ändert sich das Verhältnis der Parallel- zur Senkrechtleitfähigkeit im Bereich der Phasenumwandlung nematisch-smekti sch nur geringfügig und bleibt auch in der smekti schen Phase größer als eins. In der vorliegenden Arbeit soll über eine Unter-

Sonderdruckanforderungen an F. Schneider, Abt. Physikal. Chemie, Gesamthochschule Siegen, Postfach 210209, D-5900 Siegen 21.

suchung der Temperaturabhängigkeit und der nicht näher bekannten Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit eines Elektrolyten in den flüssigkristallinen Phasen von Verbindungen mit einer Cyanogruppe berichtet werden.

Als Flüssigkristalle wurden die von Gray et al. [8, 9] beschriebenen Derivate des 4-Cyanobiphenyls ausgewählt, die für Leitfähigkeitsuntersuchungen günstige Eigenschaften aufweisen: chemisch stabil, polar und flüssigkristallin bei niedrigen Temperaturen. Die verwendeten Flüssigkristalle waren eine von Gray et al. [9] angegebene Mischung von 4-n-Pentyloxy-4'-cyanobiphenyl (5OCBP) und 4-n-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyl (7OCBP) sowie 4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl (8OCBP). Die 5OCBP-7OCBP-Mischung weist über einen großen Temperaturbereich eine nematische Phase auf, in der die Leitfähigkeit und ihre Anisotropie in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten untersucht wurden. Beim 8OCBP wurde eine entsprechende Untersuchung in der zusätzlich auftretenden smekti schen Phase durchgeführt. Weiterhin war hier das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit in der Nähe der Umwandlung nematisch-smekti sch, die mit einer nur geringen Umwandlungsenthalpie verbunden ist [9, 10], interessant.

Experimentelles

Die verwendeten Flüssigkristalle 4-n-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (5OCBP), 4-n-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyl (7OCBP) und 4-n-Octyloxy-4'-



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 digitized 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.

cyanobiphenyl (8OCBP) wurden von der Fa. Merck bezogen. Eine Reinigung war nicht notwendig, da die Leitfähigkeit der Flüssigkristalle bei allen Temperaturen weniger als 1% der Leitfähigkeit der untersuchten Elektrolytlösungen ergab. Die Umwandlungspunkte der verwendeten 5OCBP-7OCBP-Mischung ($x_{5OCBP} = 0,55$) und des 8OCBP betragen:

$$\begin{aligned} \text{5OCBP-7OCBP: } & K \approx 26^\circ\text{C} \text{ N } 71^\circ\text{CI}, \\ \text{8OCBP: } & K 55^\circ\text{C} \text{ S}_A 67^\circ\text{C} \text{ N } 80^\circ\text{C I}. \end{aligned}$$

Bei der Auswahl des Elektrolyten wurde eine größere Anzahl von Salzen bezüglich Löslichkeit, Stabilität, Assoziation und Anisotropieverhältnis untersucht. Cetyltrimethylammoniumpikrat und Tetrabutylammoniumpikrat (TBAP) zeigten bezüglich dieser Kriterien die günstigsten Eigenschaften. Da die Reindarstellung des TBAP sowie seine physikalischen und chemischen Eigenschaften von früheren Untersuchungen her bekannt waren [11], wurde es auch in dieser Untersuchung als Elektrolyt verwendet. TBAP wurde durch Vereinigung äquivalenter Mengen der wässrigen Lösungen von Pikrinsäure (p.a.) und Tetrabutylammoniumbromid (puriss.) dargestellt. Das ausgefallene und getrocknete Pikrat wurde zweifach aus Äthanol umkristallisiert und getrocknet (Fp. 89,5 °C).

Die verwendete Leitfähigkeitsmeßzelle bestand aus zwei Molybdänhalbzylindern, die mit zwei Nylonschrauben auf ein 1 mm dickes, optisch planes Quarzdistanzstück geschraubt waren. Die Elektrodenfläche betrug $30 \times 15 \text{ mm}^2$. Umgeben waren die Elektroden von einem Duranglasrohr, das von außen mit Wasser auf $\pm 0,01 \text{ K}$ thermostatisiert wurde. Zur Füllung mit der Elektrolytlösung konnte die Zelle evakuiert und anschließend mit getrocknetem Stickstoff gefüllt werden. Zur Ausrichtung des Flüssigkristalls diente das von einem drehbaren Elektromagneten (20 cm Polschuhdurchmesser) erzeugte Magnetfeld von 1,2 T. Die Parallel- bzw. Senkrechtstellung des Magnetfeldes zum elektrischen Feld konnte durch die Messung der Leitfähigkeit selbst auf $0,1^\circ$ genau festgelegt werden.

Zur Leitfähigkeitsmessung wurde eine dreiarmige Meßbrücke verwendet, die einer von Harris [12] beschriebenen Brücke ähnelt. Sie gestattet Messungen mit einer Genauigkeit von $< 1 \cdot 10^{-4}$ in einem Frequenzbereich von 1 bis 1000 Hz. Der

Aufbau dieser Brücke soll in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

Im nematischen Phasenbereich wurden die Parallel- und Senkrechtleitfähigkeit unmittelbar nacheinander gemessen, während im smektischen Phasenbereich eine Änderung der Ausrichtung durch das Magnetfeld nicht möglich war. Hier wurden daher drei Meßreihen (parallel, senkrecht und parallel) durchgeführt, wobei die Ausrichtung jeweils im nematischen Phasenbereich erfolgte und für alle Temperaturen einer Meßreihe beibehalten wurde. Die Ergebnisse der dritten Meßreihe dienten bei der Bestimmung des Anisotropieverhältnisses zur Eliminierung der durch die Elektrolytzersetzung bedingten Leitfähigkeitsverminderung, die im allgemeinen nur weniger als 20% betrug.

Die Reproduzierbarkeit der Temperaturreinstellung bei der Messung der verschiedenen Elektrolytlösungen einer Konzentrationsreihe betrug etwa 0,05 K. Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit mußten daher die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Leitfähigkeiten auf eine Temperatur umgerechnet werden. Die Interpolation der durch die Darstellung

$$\lg \chi^0 = f(1/T)$$

linearisierten Meßwerte erfolgte nach dem Lagrange-Verfahren. Neben dem betrachteten Meßwert wurden für die Interpolation jeweils zwei benachbarte Meßwerte aus dem gleichen Phasenbereich verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von flüssigkristallinen Elektrolytlösungen führen insbesondere die Polarisation der Elektroden und die dielektrische Relaxation der Flüssigkristalle zu Unterschieden zwischen der interessierenden Elektrolytleitfähigkeit und der experimentell beobachtbaren effektiven Leitfähigkeit. Die Elektrodenpolarisation läßt sich durch Verwendung hoher Meßfrequenzen vermeiden, während der Einfluß der dielektrischen Relaxation bei niedrigen Frequenzen vernachlässigt werden kann. Für die untersuchten Elektrolytlösungen gibt es bei der angestrebten Meßgenauigkeit jedoch keinen Frequenzbereich (Abb. 1), in dem die elektrolytische Leitfähigkeit unbeeinflußt gemessen werden kann.

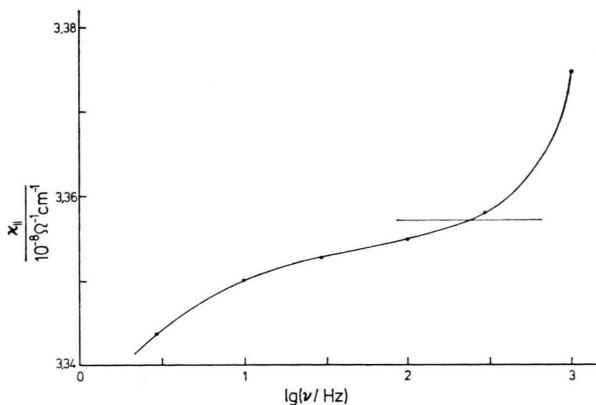


Abb. 1. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit κ_{\parallel} vom Logarithmus der Meßfrequenz ν für eine 5OCBP-7OCBP-Mischung mit einer TBAP-Konzentration von $5,00 \cdot 10^{-5}$ mol/kg bei $33,4^{\circ}\text{C}$. Die eingezeichnete Kurve wurde mit Gl. (5) berechnet; die eingezeichnete Gerade entspricht dem berechneten κ^0 -Wert.

Die Anbringung entsprechender Korrekturen ist daher notwendig.

Die Leitfähigkeitsänderung durch den Relaxationseffekt läßt sich nach Untersuchungen von Schadt und von Planta [13] durch

$$\Delta\kappa_{\text{Rel}} = A \nu^2 \quad (1)$$

darstellen. Für den Polarisationseffekt werden zwei verschiedene Frequenzabhängigkeiten [14–16] des spezifischen Widerstandes δ angegeben:

$$\Delta\kappa_{\text{Pol}} = B' / \sqrt{\nu}, \quad (2)$$

$$\Delta\kappa_{\text{Pol}} = C' / \nu, \quad (3)$$

von denen Gl. (2) für die untersuchten Elektrolytlösungen eine erheblich bessere Anpassung an die Meßwerte als Gl. (3) ermöglicht. Für geringe Polarisationskorrekturen läßt sich Gl. (2) auch in der Form

$$\Delta\kappa_{\text{Pol}} = B / \sqrt{\nu} \quad (4)$$

schreiben, so daß sich insgesamt

$$\kappa = \kappa^0 + A \nu^2 + B / \sqrt{\nu} \quad (5)$$

für die Frequenzabhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit κ ergibt. Die Koeffizienten A und B sowie die Elektrolytleitfähigkeit κ^0 wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gewonnen. Die in Abb. 1 eingezeichnete Kurve, die mit Gl. (5) berechnet wurde, stimmt gut mit den Meßwerten überein.

Bei den zu untersuchenden Elektrolytlösungen wurden daher die effektiven Leitfähigkeiten bei den Frequenzen 1, 3, 10, 30, 100, 300 und 1000 Hz ermittelt und die Elektrolytleitfähigkeit unter Verwendung von Gl. (5) mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Dabei wurden jeweils nur die κ -Werte berücksichtigt, deren Abweichung vom κ^0 -Wert weniger als 1% betrug. Bei den höchsten Temperaturen und Elektrolytkonzentrationen ergab schon die Berücksichtigung des Polarisationsterms allein eine ausreichend genaue Anpassung.

Untersuchung des Systems TBAP/5OCBP-7OCBP

In der 5OCBP-7OCBP-Mischung wurde die effektive elektrische Leitfähigkeit bei TBAP-Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-2} mol/kg im nematischen Phasenbereich jeweils parallel (κ_{\parallel}) und senkrecht (κ_{\perp}) zum Direktor bestimmt. Aus den daraus ermittelten Elektrolytleitfähigkeiten κ^0 und den aus den Einwaagen bestimmten Molalitäten m wurden die Äquivalentleitfähigkeiten $\Lambda' = \kappa^0 / m$ berechnet. Die Ermittlung der üblicherweise angegebenen Äquivalentleitfähigkeiten $\Lambda = \kappa^0 / nc$ war nicht möglich, da die zur Berechnung der Äquivalentkonzentrationen nc benötigten Dichten nicht für alle Temperaturen zur Verfügung standen. Die bei Raumtemperatur bestimmte Dichte der 5OCBP-7OCBP-Mischung beträgt $1,06 \text{ g cm}^{-3}$, so daß der Unterschied zwischen Λ und Λ' nur etwa 6% beträgt.

Die ermittelten Äquivalentleitfähigkeiten sind in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Molalität des Elektrolyten bei verschiedenen Temperaturen in doppelt logarithmischer Auftragung dargestellt. Bei niedrigen Konzentrationen nähern sich die Kurven offensichtlich einem Grenzwert für unendliche Verdünnung. Bei hohen Konzentrationen tritt eine starke Erniedrigung der Äquivalentleitfähigkeit auf, wobei die Steigung $-0,5$, die bei einem alleinigen Einfluß der Ionenassoziation zu erwarten wäre, im untersuchten Konzentrationsbereich nicht erreicht wird. Die bei dem obersten Kurvenpaar auftretende gegenseitige Annäherung bei der höchsten Konzentration ist auf die dort auftretende Klärpunktserniedrigung von $70,8$ auf $69,3^{\circ}\text{C}$ zu erklären, die zu einer Verminderung des Ordnungsgrades und damit zu einer geringeren Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit führt.

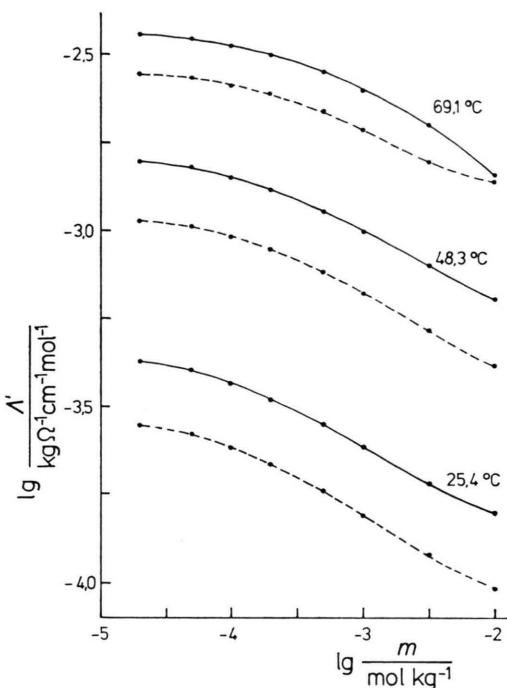


Abb. 2. Logarithmus der Äquivalentleitfähigkeit Λ' parallel (—) und senkrecht (---) zum Direktor in Abhängigkeit vom Logarithmus der Molalität m beim TBAP/50CBP-70CBP-System für verschiedene Temperaturen.

Die in Abb. 3 vorgenommene Auftragung der Äquivalentleitfähigkeit über der Wurzel aus der Molalität ergibt im Bereich kleiner Molalitäten eine etwa lineare Leitfähigkeitsverminderung. Jedoch liegen die Werte der aus der Debye-Hückel-Onsager-Theorie berechneten Grenzsteigung selbst bei Verwendung der kleinsten Dielektrizitätskonstante [17] $\epsilon_{\perp}=6$ deutlich niedriger als die experimentellen Werte. Für diese Abweichung kommen eine Reihe von Gründen in Betracht, wie die Ungültigkeit der für isotrope Elektrolytlösungen entwickelten Theorie in anisotropen Medien, Messung bei zu hohen Konzentrationen oder die Nichtkonstanz des zur Berechnung der Viskosität benutzten Waldenprodukts. Unwahrscheinlich ist dagegen ein Einfluß der Ionenassoziation, die nach einer Abschätzung entsprechend der Bjerrum-schen Theorie im Molalitätsbereich zwischen 10^{-5} und 10^{-4} mol/kg zu keiner wesentlichen Leitfähigkeitsverminderung führen dürfte. Darüberhinaus sollte es auch bei einem Einfluß der Ionenassoziation zu negativen Abweichungen von der bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen beobachteten Grenzgeraden kommen.

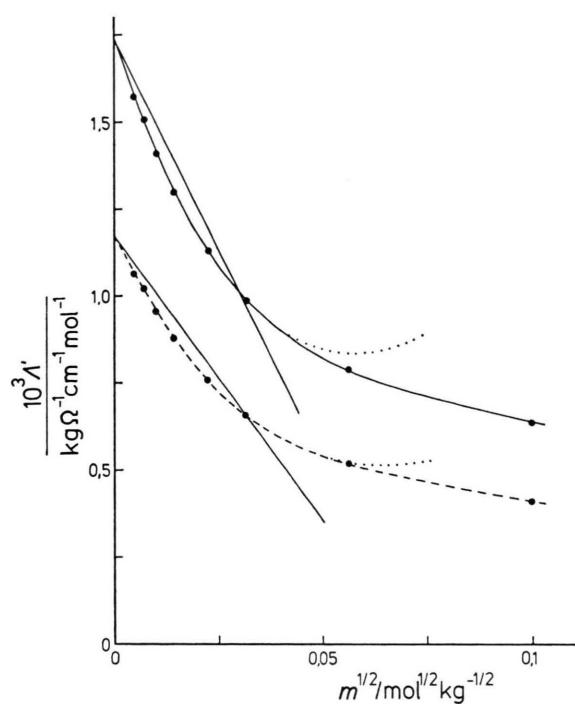


Abb. 3. Äquivalentleitfähigkeit Λ' parallel (—) und senkrecht (---) zum Direktor in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Molalität m für das TBAP/50CBP-70CBP-System bei $48,3^\circ\text{C}$. Die punktierten Kurven, die bei geringen Molalitäten mit den experimentell bestimmten Kurven zusammenfallen, wurden mit Gl. (6) berechnet. Die eingeziehenen Geraden haben die von der Debye-Hückel-Onsager-Theorie geforderte Steigung.

Eine Extrapolation der Äquivalentleitfähigkeiten auf unendliche Verdünnung war daher beispielsweise auch mit den für höhere Konzentrationen gültigen Gleichungen von Fuoss und Onsager [18] unter Verwendung der von der Theorie geforderten Koeffizienten nicht möglich. Es zeigte sich aber, daß eine relativ gute Anpassung mit den beiden größten Korrekturgliedern der Fuoss-Onsager-Gleichung entsprechend

$$\Lambda' = \Lambda'_{\infty} - S m^{1/2} + E m \ln m \quad (6)$$

bis in den Bereich von 10^{-3} mol/kg möglich ist, wenn die Koeffizienten S und E aus den experimentellen Werten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt werden.

Die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Äquivalentleitfähigkeiten Λ'_{∞} sind zusammen mit den Λ' -Werten bei zwei verschiedenen Konzentrationen in Abb. 4 logarithmisch über der reziproken Temperatur dargestellt. Bei Temperaturen in der Nähe des Klärpunktes tritt entsprechend der Zu-

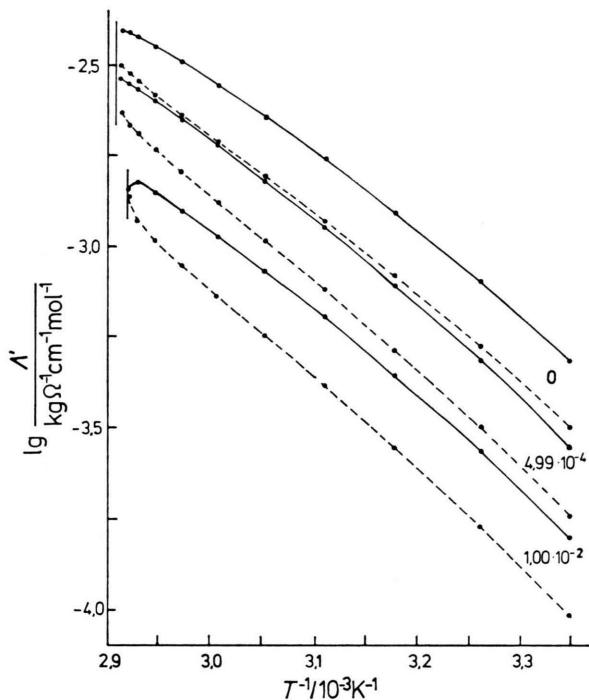


Abb. 4. Logarithmus der Äquivalentleitfähigkeit λ' parallel (—) und senkrecht (---) zum Direktor in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur beim System TBAP/5OCBP-7OCBP für die Molalitäten $1,00 \cdot 10^{-2}$ und $4,99 \cdot 10^{-4}$ mol/kg sowie bei unendlicher Verdünnung. Die eingezeichneten senkrechten Linien kennzeichnen die jeweiligen Klärpunktstemperaturen.

nahme des Ordnungsgrades mit abnehmender Temperatur eine starke Krümmung der Leitfähigkeitskurven auf, während der weitere Kurvenverlauf bei niedrigen Temperaturen weitgehend linear ist. Die Kurve für die Senkrechtleitfähigkeit ist wegen der Vergrößerung des Anisotropieverhältnisses $V = \lambda_{\parallel}^0 / \lambda_{\perp}^0$ mit abnehmender Temperatur jeweils etwas stärker geneigt als die Kurve für die Parallelleitfähigkeit. Im Mittel ergibt sich für die Aktivierungsenergie ein Wert von 45 kJ/mol , der etwa mit dem bei einer früheren Untersuchung [2] von Tetrapropylammoniumpikrat (TPAP) in N-4-Methoxybenzyliden-4'-n-butylanilin (MBBA) ermittelten Wert von 49 kJ/mol übereinstimmt.

Das Anisotropieverhältnis V zeigte bei den bisher untersuchten Systemen in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge und damit vom smektogenen Charakter ein unterschiedliches Verhalten. Bei den kurzkettigen Flüssigkristallen lässt sich das Verhalten der Anisotropie durch die Relationen $V > 1$,

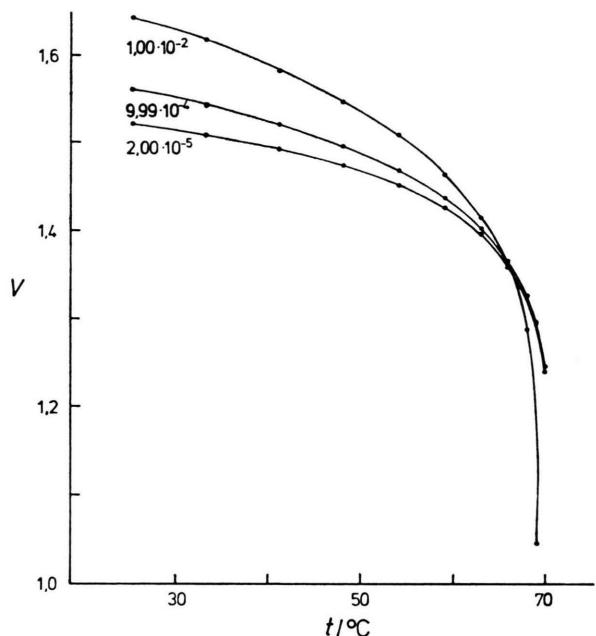


Abb. 5. Anisotropieverhältnis V in Abhängigkeit von der Temperatur beim System TBAP/5OCBP-7OCBP für die Molalitäten $1,00 \cdot 10^{-2}$, $9,99 \cdot 10^{-4}$ und $2,00 \cdot 10^{-5}$ mol/kg.

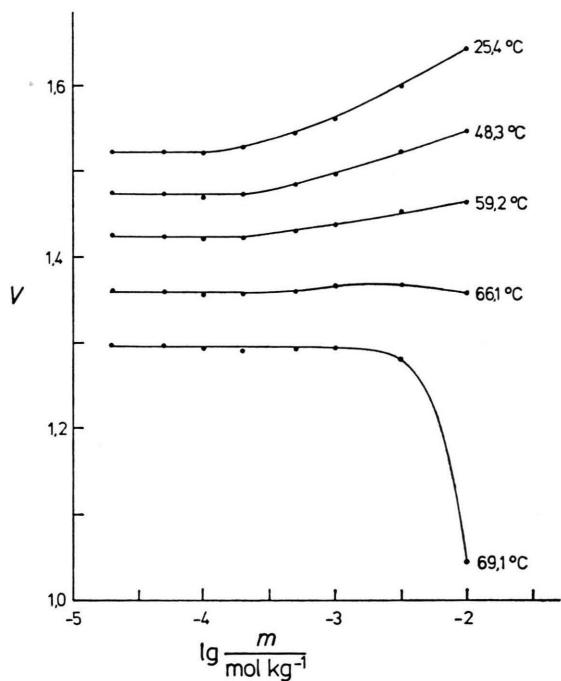


Abb. 6. Anisotropieverhältnis V in Abhängigkeit vom Logarithmus der Molalität m beim System TBAP/5OCBP-7OCBP für verschiedene Temperaturen.

$\partial V/\partial T < 0$ und $\partial V/\partial c < 0$ beschreiben, während bei den langkettigen Flüssigkristallen die umgekehrten Relationen gelten [19]. Bezuglich der beiden ersten Kriterien ist die untersuchte Flüssigkristallmischung (Abb. 5 und 6) als typisch nematisch ohne smekto-genen Charakter einzustufen. Die Konzentrations-abhängigkeit verläuft dagegen komplizierter. Bei hohen Temperaturen wird die Erniedrigung des Klärpunktes mit zunehmender Elektrolytkonzentration sichtbar, wobei die hier beobachtete Abnahme des Anisotropieverhältnisses erheblich ausgeprägter ist als bei den früher untersuchten Systemen [2, 19]. Bei niedrigen Temperaturen wird ein starker Anstieg des Anisotropieverhältnisses mit zunehmender Konzentration beobachtet. Ein entsprechender Effekt beim System TPAP/MBBA [2] wurde auf die Bildung von Tripelionen zurückgeführt, die entsprechend ihrem größeren Ionenradius ein größeres Anisotropieverhältnis aufweisen sollten [20]. Die Bildung eines erheblichen Anteils von Tripelionen kann bei dem hier untersuchten System aus den bereits genannten Gründen mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden. Da die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit des Anisotropieverhältnisses in noch erheblich stärkerem Maße in der smektischen Phase des TBAP/8OCBP-Systems auftritt, dürfte dieser Effekt mit der Ausbildung cybotaktischer Gruppen mit smektischer Nahordnung in der nematischen Phase zusammenhängen und soll im Abschnitt über das TBAP/8OCBP-System diskutiert werden.

Untersuchung des Systems TBAP/8OCBP

Im 4-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl (8OCBP) wurde die Parallel- und Senkrechtleitfähigkeit des TBAP im smektischen und nematischen Phasenbereich (55–80 °C) und im isotropen Phasenbereich bis 89 °C ermittelt. Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Konzentration ist in allen drei Phasen den in den Abb. 2 und 3 für das TBAP/5OCBP-7OCBP-System dargestellten Kurven sehr ähnlich und daher nicht abgebildet worden. Aufgrund der höheren Meßtemperaturen im isotropen Phasenbereich und der dadurch bedingten schnelleren Elektrolytzersetzung ließen sich die im 5OCBP-7OCBP-System erzielten Meßgenauigkeiten beim 8OCBP im Bereich kleiner Konzentrationen nicht erreichen. Es wurde daher auf eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung verzichtet.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bzw. Äquivalentleitfähigkeit ist in den Abb. 7 und 8 für verschiedene Konzentrationen dargestellt. Die aus der Temperaturabhängigkeit im isotropen Bereich ermittelte Aktivierungsenergie beträgt 34 kJ/mol und entspricht damit den bei anderen Systemen beobachteten Werten [2, 4]. Im Bereich der nematischen Phase erhöht sich die Aktivierungsenergie auf 51 kJ/mol und behält diesen Wert auch in der smektischen Phase etwa bei. Die Umwandlung nematisch-smektisch, die beim 8OCBP eine nur kleine Umwandlungsenthalpie von etwa 0,1 J/g aufweist [9, 10], ist bei keiner der untersuchten Elektrolytlösungen von einer sprungartigen Leitfähigkeitsänderung begleitet (Abbildung 8). Sowohl in der Parallel- als auch in der Senkrechtleitfähigkeitskurve tritt innerhalb eines Temperaturbereichs von 1 K eine nur geringe Verschiebung der in der gewählten Darstellung sonst etwa linearen Kurven auf. Nach Beobachtungen mit dem Polarisationsmikroskop läuft dagegen die

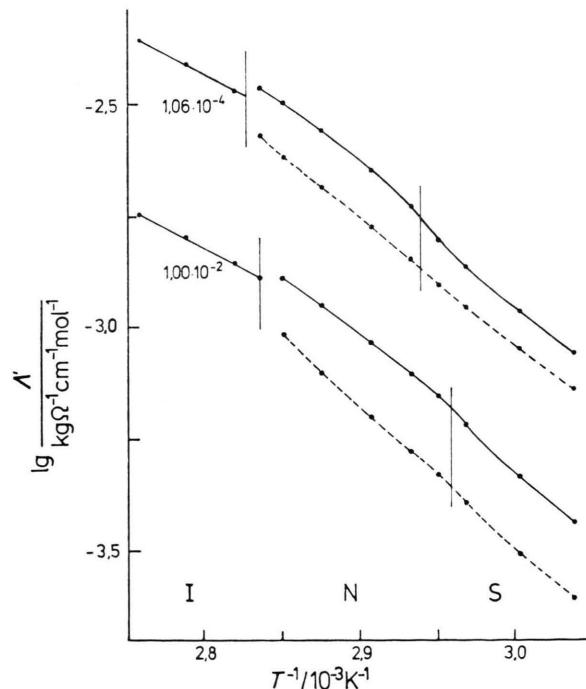


Abb. 7. Logarithmus der Äquivalentleitfähigkeit A' parallel (—) und senkrecht (---) zum Direktor in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur beim System TBAP/8OCBP für die Molalitäten $1,00 \cdot 10^{-2}$ und $1,06 \cdot 10^{-4}$ mol/kg. Die eingezeichneten senkrechten Linien kennzeichnen die jeweiligen Umwandlungstemperaturen isotrop-nematisch bzw. nematisch-smektisch.

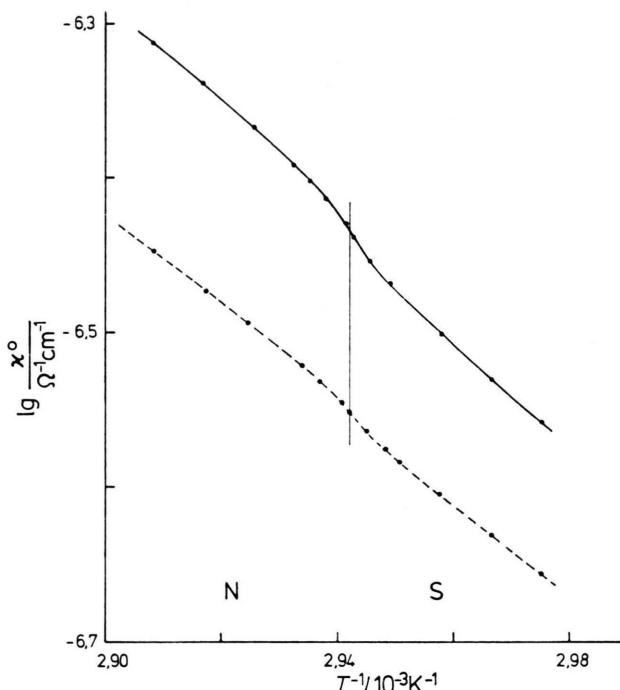


Abb. 8. Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit χ_0 parallel (—) und senkrecht (---) zum Direktor in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur beim System TBAP/8OCBP für eine Molalität von $2,43 \cdot 10^{-4}$ mol/kg. Die eingezzeichneten senkrechten Linie kennzeichnen die Umwandlungstemperatur nematisch-smektisch.

Phasenumwandlung in weniger als 0,1 K ab. Eine Entscheidung über die Art des Phasenübergangs läßt sich mit elektrischen Leitfähigkeitsmessungen wegen der geringen Größe der auftretenden Effekte nicht treffen.

Wie die Leitfähigkeitskurven weisen auch die Anisotropiekurven (Abb. 9) am Umwandlungs- punkt nematisch-smektisch keine sprungartigen Änderungen auf. Beim 8OCBP durchläuft das Anisotropieverhältnis in der nematischen Phase ein Maximum und verringert sich in der smektischen Phase, insbesondere bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen, mit abnehmender Temperatur stark. Es bleibt aber im Gegensatz zu den Anisotropieverhältnissen bei den meisten flüssigen Kristallen, wie beispielsweise den langketigten N-4-n-Alkyloxybenzyliden-4'-n-alkylanilinen [5], die im smektischen Phasenbereich sehr niedrige Anisotropieverhältnisse bis etwa 0,05 erreichen, immer größer als eins. Weiterhin ergibt sich im Gegensatz zu den meisten Flüssigkristallen eine besonders im smektischen Phasenbereich stark ausgeprägte Zunahme

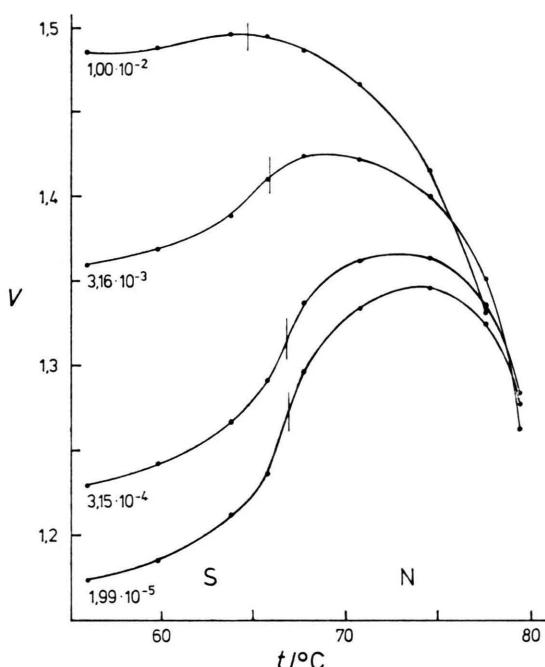


Abb. 9. Anisotropieverhältnis V in Abhängigkeit von der Temperatur beim System TBAP/8OCBP für die Molalitäten $1,00 \cdot 10^{-2}$, $3,16 \cdot 10^{-3}$, $3,15 \cdot 10^{-4}$ und $1,99 \cdot 10^{-5}$ mol/kg. Die eingezzeichneten senkrechten Linien kennzeichnen die Umwandlungstemperaturen nematisch-smektisch.

des Anisotropieverhältnisses mit der Konzentration des Elektrolyten (Abbildung 10). Im nematischen Phasenbereich ist die Konzentrationsabhängigkeit des Anisotropieverhältnisses erheblich kleiner und stimmt etwa mit der beim TBAP/5OCBP-7OCBP-System beobachteten überein.

Offensichtlich hängt die beobachtete Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Anisotropieverhältnisses mit dem besonderen Aufbau der smektischen Schichten dieser Flüssigkristalle zusammen. Röntgen-Untersuchungen an Flüssigkristallen, die eine Cyano- oder Nitrogruppe enthalten, haben gezeigt [21–23], daß diese Verbindungen in den smektischen Phasen und in den cybotaktischen Gruppen der nematischen Phasen eine Doppelschichtenstruktur aufweisen. Die Ursache für die Doppelschichtenstruktur dürfte darin liegen, daß bei diesen terminal polaren Verbindungen die Bildung einer Einfachschichtenstruktur zu einer energetisch ungünstigen benachbarten Lage der polaren und unpolaren Molekülteile führen würde [21–25].

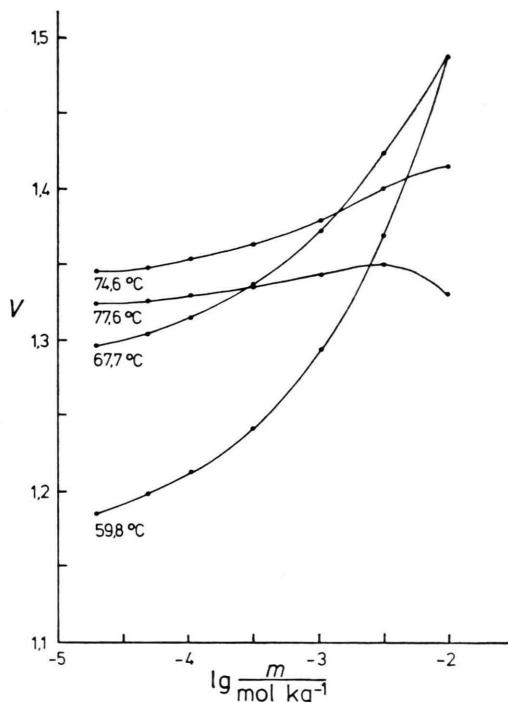


Abb. 10. Anisotropieverhältnis V in Abhängigkeit vom Logarithmus der Molalität m beim System TBAP/8OCBP in der smektischen Phase bei 59,8 °C und in der nematischen Phase bei 67,7, 74,6 und 77,6 °C.

Röntgen-Untersuchungen an Mischungen von terminal polaren und unpolaren Flüssigkristallen haben ergeben [23], daß sich die Doppelschichten bereits durch geringe Konzentrationen der terminal unpolaren Komponente zerstören lassen. Es liegt daher nahe, diese Wirkung auch von den Ionen des Elektrolyten zu erwarten, die zu dem stark anisotrop polaren 8OCBP eine erheblich größere Wechselwirkung aufweisen sollten als zu den Molekülen von smektischen Flüssigkristallen mit kleiner und zudem weitgehend isotroper Dielektrizitätskonstante, wie beispielsweise zu den langketigen N-4-n-Alkyloxybenzyliden-4'-n-alkylanilinen. Durch die Zerstörung der Doppelschicht würden sich die Ionen in einer quasinematischen Umgebung bewegen, und die Leitfähigkeit sollte daher ein vergleichsweise hohes Anisotropieverhältnis aufweisen.

Bei den konzentrierten Elektrolytlösungen dürfte es bereits zu einer Überlappung der Bereiche mit quasinematischer Struktur kommen, da bei der Lösung mit der höchsten Elektrolytkonzentration (10^{-2} mol/kg) bei Vernachlässigung der Assoziation die durchschnittlichen Abstände der Ionen nur etwa

4,5 nm betragen und daher die Ionen nur noch durch eine geringe Anzahl von Flüssigkristallmolekülen voneinander getrennt sind. Die mit der Elektrolytkonzentration zunehmende Überlappung der Bereiche mit quasinematischer Struktur würde dann zu dem beobachteten Anstieg des Anisotropieverhältnisses führen. Dementsprechend wird dieser Anstieg auch von einer vergleichsweise großen Erniedrigung der Umwandlungstemperatur des Phasenübergangs nematisch-smektisch (Abb. 9) begleitet.

Schlußbemerkung

Die durchgeführte Untersuchung zeigt, daß die elektrische Leitfähigkeit in den 4-Alkyloxy-4'-cyanobiphenylen trotz gewisser Schwierigkeiten, die bei isotropen Elektrolytlösungen nicht oder in kleinerem Maße auftreten, mit einiger Präzision ermittelt werden kann. Insbesondere konnte aus der Frequenzabhängigkeit der beobachteten Leitfähigkeit mit Hilfe von Gl. (5) die Elektrodenpolarisation und die dielektrische Relaxation eliminiert werden.

Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Elektrolytkonzentration ließ sich in mehreren Fällen [26–28] befriedigend durch die Ionenassoziation beschreiben, wobei gezeigt werden konnte, daß bei den bisher untersuchten unpolaren Flüssigkristallen durch die Ionenassoziation eine so geringe Ionenkonzentration vorliegt, daß die Effekte durch die interionische Wechselwirkung vernachlässigbar klein sind [2]. Bei den hier untersuchten polaren Flüssigkristallen ist dieses nicht mehr der Fall, und die interionische Wechselwirkung dürfte hier in der nematischen Phase über einen großen Bereich die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit bestimmen. Für ein Verständnis der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit dieser Elektrolytlösungen ist daher die Entwicklung einer Theorie, die die interionische Wechselwirkung in anisotropen Medien berücksichtigt, von größter Wichtigkeit.

Im Gegensatz zu den terminal unpolaren Flüssigkristallen, bei denen in den smektischen Phasen sehr kleine Anisotropieverhältnisse auftreten, bleibt bei dem untersuchten 8OCBP das Anisotropieverhältnis im gesamten smektischen Phasenbereich größer als eins. Das Anisotropieverhältnis nimmt in der smektischen Phase mit der Elektrolytkonzentration zu und erreicht bei einer TBAP-Konzentration von

10^{-2} mol/kg mit etwa 1,5 einen Wert, der bei diesem Flüssigkristall in der nematischen Phase nicht erreicht wird und der auch bei anderen nematischen Flüssigkristallen als relativ groß zu bezeichnen wäre. Die beobachteten Effekte lassen sich durch die Bildung von Defekten, die in der Doppelschich-

tenstruktur des Flüssigkristalls durch die Ionen des Elektrolyten hervorgerufen werden, qualitativ verstehen.

Dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danke ich für die Gewährung von Sachbeihilfen.

- [1] D. Diguet, F. Rondelez u. G. Durand, C. R. **271B**, 954 (1970).
- [2] G. Heppke u. F. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **75**, 1231 (1971).
- [3] R. T. Klingbiel, D. J. Genova u. H. K. Bücher, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **27**, 1 (1974).
- [4] G. Heppke, W. E. Montserrat Benavent u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **29a**, 728 (1974).
- [5] G. Heppke, F. Schneider u. A. Sterzl, Z. Naturforsch. **31a**, 1700 (1976).
- [6] A. Mircea-Roussel, L. Léger, F. Rondelez u. W. H. de Jeu, J. Physique **36**, C1—93 (1975).
- [7] M. Bock, G. Heppke, E.-J. Richter u. F. Schneider, Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck.
- [8] G. W. Gray, K. J. Harrison u. J. A. Nash, Electron. Lett. **9**, 130 (1973).
- [9] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, J. Constant, D. S. Hulme, J. Kirton u. E. P. Raynes, Liquid Crystals and Ordered Fluids, Vol. II (Herausgeber J. F. Johnson u. R. S. Porter), Plenum Press, New York 1974, S. 617.
- [10] M. Delaeye, J. Physique **37**, C3—99 (1976).
- [11] G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **27a**, 976 (1972).
- [12] W. P. Harris, zitiert bei N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price u. M. Davies, Dielectric Properties and Molecular Behaviour, Van Nostrand Reinhold Company, London, S. 123.
- [13] M. Schadt u. C. von Planta, J. Chem. Phys. **63**, 4379 (1975).
- [14] G. Jones u. S. M. Christian, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 272 (1935).
- [15] G. Jones u. D. M. Bollinger, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 280 (1935).
- [16] J. L. Hawes u. R. L. Kay, J. Phys. Chem. **69**, 2420 (1965).
- [17] BDH Chemicals Ltd., Firmenschrift Liquid Crystals.
- [18] R. M. Fuoss u. L. Onsager, J. Phys. Chem. **61**, 668 (1957).
- [19] G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **30a**, 316 (1975).
- [20] G. Heppke u. F. Schneider, Z. Naturforsch. **31a**, 611 (1976).
- [21] J. E. Lydon u. C. J. Coakley, J. Physique **36**, C1—45 (1975).
- [22] A. J. Leadbetter, R. M. Richardson u. C. N. Colling, J. Physique **36**, C1—37 (1975).
- [23] B. Engelen u. F. Schneider, in Vorbereitung.
- [24] P. E. Cladis, R. K. Bogardus, W. B. Daniels u. G. N. Taylor, Phys. Rev. Letters **39**, 720 (1977).
- [25] L. Liebert u. W. B. Daniels, J. Physique **38**, L-333 (1977).
- [26] A. Sussmann, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **14**, 183 (1971).
- [27] R. Chang, Liquid Crystals and Ordered Fluids, Vol. II (Herausgeber J. F. Johnson u. R. S. Porter), Plenum Press, New York 1974, S. 367.
- [28] R. Chang u. J. M. Richardson, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **28**, 189 (1974).