

Tabelle 4

Die Klärtemperaturen der Verbindungsgruppe  $R-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  in Abhängigkeit vom Druck

Druck [bar]	T [K]											
	-CH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	
	gem.	ber.	nematisch → isotrop		gem.	ber.	gem.	ber.	nematisch → isotrop		gem.	ber.
1	317,9	317,9	351,9	351,9	331,4	331,4	348,3	348,3	342,5	342,5	355,2	355,2
100	321,4	321,6	355,5	355,7	334,8	334,8	352,1	352,8	345,9	345,9	357,9	358,0
300	328,6	328,8	362,9	363,2	341,7	341,7	359,0	358,8	352,6	352,8	363,4	363,4
500	335,5	335,9	370,0	370,2	348,4	348,3	365,4	365,4	359,0	359,3	368,8	368,8
700	342,3	342,7	376,9	377,0	354,8	354,7	371,8	371,8	365,2	365,5	374,0	373,9
900	349,1	349,4	383,4	383,5	361,1	361,0	377,9	377,9	371,2	371,5	379,1	378,9
1100	355,7	355,9	389,8	389,8	367,4	367,1	383,9	383,8	377,3	377,2	384,2	382,8
1300	362,3	362,3	396,0	395,8	373,3	373,0	389,7	389,5	382,9	382,8	389,2	388,6
1500	368,6	368,5	401,9	401,7	379,1	378,8	395,2	395,0	388,3	388,1	393,9	393,2
1700	374,9	374,6	407,6	407,3	384,7	384,5	400,4	400,4	393,4	393,3	398,3	397,8
1900	380,9	380,5	412,8	412,8	390,3	390,0	405,5	405,6	398,6	398,3	402,5	402,2
2100	386,7	386,4	418,1	418,1	395,6	395,4	410,5	410,6	403,5	403,2	406,5	406,5
2300	392,5	392,1	423,3	423,3	400,8	400,8	415,5	415,5	407,9	407,9	410,1	410,7
2500	397,9	397,7	428,3	428,3	405,8	406,0	420,3	420,3	412,2	412,5	414,0	414,7

Tabelle 5

Die Druckabhängigkeit der Schmelz- und Umwandlungstemperaturen der Verbindungsgruppe  $R-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Druck [bar]	T [K]									
	-CH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> *		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	
	gem.	ber.	fest → nematisch		gem.	ber.	smektisch → nematisch		gem.	ber.
1	313,4	313,4	318,2	318,2	320,2	320,2	321,2	321,2	321,7	321,7
100	315,9	316,0	321,2	321,1	323,2	323,3	323,5	323,9	324,5	324,4
300	321,2	321,3	326,5	327,0	329,5	329,4	328,9	329,2	330,1	329,9
500	326,3	326,5	332,2	332,8	335,4	335,4	334,1	334,4	335,5	335,2
700	331,5	331,5	338,4	338,6	341,2	341,2	339,3	339,5	340,6	340,3
900	336,6	336,5	344,0	344,3	346,7	346,8	344,3	344,4	345,5	345,3
1100	341,5	341,4	349,7	350,0	352,2	352,4	349,3	349,3	350,2	350,2
1300	346,3	346,2	355,3	355,6	357,6	357,8	354,1	354,0	354,9	354,9
1500	350,9	350,9	361,1	361,2	363,0	363,1	358,6	358,7	359,6	359,5
1700	355,4	355,5	366,9	366,8	368,4	368,3	363,2	363,2	363,9	364,0
1900	360,0	360,0	372,3	372,3	373,6	373,4	367,7	367,7	368,4	368,5
2100	364,4	364,5	377,7	377,8	378,6	378,4	372,1	372,1	372,8	372,8
2300	368,8	368,9	383,0	383,2	383,4	383,3	376,3	376,4	377,1	377,0
2500	373,1	373,3	388,3	388,6	387,9	388,1	380,4	380,6	381,2	381,1

Tabelle 6

Die Klärtemperaturen der Verbindungsgruppe  $R-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  in Abhängigkeit vom Druck

Druck [bar]	T [K]									
	-CH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
1	324,2	324,2	353,5	353,5	331,4	331,4	344,7	344,7	337,7	337,4
100	327,7	327,7	357,1	357,0	334,8	334,7	348,2	348,1	340,6	340,6
300	334,8	334,7	364,0	364,1	341,2	341,2	354,7	354,7	346,8	346,9
500	341,7	341,5	370,8	370,9	347,8	347,8	360,9	361,0	353,0	353,0
700	348,3	348,2	377,4	377,4	354,2	354,0	366,9	367,1	358,9	358,9
900	354,8	354,8	383,9	383,9	360,4	360,1	373,0	373,1	364,5	364,7
1100	361,2	361,3	390,3	390,1	366,3	366,1	378,8	378,8	370,3	370,3
1300	367,7	367,6	396,3	396,2	372,1	371,9	384,5	384,3	375,9	375,7
1500	373,9	373,8	402,2	402,2	377,9	377,6	389,9	389,7	380,3	380,9
1700	380,0	380,0	407,9	407,9	383,5	383,1	394,9	394,9	386,4	386,1
1900	386,2	386,0	413,6	413,6	389,0	388,6	399,9	400,0	391,5	391,1
2100	392,1	391,9		419,1	394,1	393,9	404,8	405,0	396,3	396,0
2300	397,9	397,8		424,5	399,3	399,2	409,6	409,8	400,9	400,8
2500	403,4	403,5		429,8	404,1	404,3	414,5	414,5	405,4	405,5

Tabelle 7

Die Schmelztemperaturen der Verbindungsgruppe  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$  in Abhängigkeit vom Druck

Druck [bar]	H*		-CH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> *		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
1	330,2	330,2	365,2	365,2	330,2	330,2	319,2	319,2	294,1	294,1	314,2	314,2	305,2	305,2	331,5	331,5
100	333,0	333,3	368,5	368,6	332,8	333,1	321,8	322,0	297,2	297,2	316,8	316,9	307,8	307,8	334,8	334,7
300	339,5	339,4	375,2	375,4	338,6	338,9	327,4	327,6	303,2	303,3	322,1	322,3	312,9	313,1	341,0	341,1
500	345,4	345,4	381,9	382,0	344,3	344,6	332,8	332,9	309,0	309,2	327,2	327,5	317,9	318,2	347,3	347,3
700	351,3	351,4	388,6	388,5	350,0	350,1	338,0	338,2	314,9	314,9	332,3	332,5	322,9	323,1	353,5	353,4
900	357,1	357,3	395,0	394,9	355,4	355,6	343,1	343,3	320,4	320,5	337,2	337,3	327,8	328,0	359,5	359,4
1100	363,0	363,2	401,3	401,1	360,8	360,9	348,3	348,3	325,9	326,0	341,9	342,0	332,7	332,7	365,3	365,3
1300	368,8	369,0	407,4	407,2	366,2	366,1	353,2	353,1	331,3	331,3	346,4	346,5	337,5	337,3	370,9	371,1
1500	374,5	374,7	413,1	413,2	371,4	371,2	357,8	357,8	336,4	336,5	350,9	350,9	342,2	341,8	376,6	376,8
1700	380,3	380,4		419,1	376,6	376,3	362,3	362,4	341,4	341,6	355,2	355,2	346,4	346,3	382,2	382,4
1900	385,9	386,0		425,0	381,5	381,2	366,7	366,9	346,5	346,6	359,4	359,4	350,7	350,6	387,7	387,8
2100	391,4	391,5		430,7	386,3	386,0	371,0	371,2	351,4	351,5	363,5	363,5	355,0	354,8	393,3	393,3
2300		397,0		436,3	390,9	390,8	375,3	375,5	356,4	356,3	367,4	367,5	358,5	359,0	398,6	398,6
2500		402,4		441,8	395,3	395,5	379,6	379,7	361,3	361,0	371,3	371,3		363,1	403,8	403,8

Tabelle 8

Die Klärtemperaturen der Verbindungsgruppe  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$  in Abhängigkeit vom Druck

Druck [bar]	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
1	306,2	306,2	335,7	335,7	317,9	317,9	336,2	336,2	326,2	326,2
100	309,9	310,0	339,5	339,6	321,4	321,6	339,9	339,9	329,7	329,9
300	317,4	317,6	347,0	347,3	328,5	328,8	347,3	347,4	337,0	337,1
500	324,9	325,1	354,5	354,8	335,5	335,9	354,4	354,6	344,2	344,2
700	332,4	332,5	362,0	362,1	342,4	342,7	361,7	361,6	351,1	351,0
900	339,6	339,7	369,0	369,3	349,1	349,4	368,5	368,5	357,6	357,7
1100	346,7	346,8	376,4	376,3	355,7	355,9	375,2	375,1	364,1	364,2
1300	353,6	353,8	383,5	383,1	362,3	362,3	381,7	381,7	370,6	370,5
1500	360,6	360,7	390,2	389,8	368,6	368,5	388,4	388,1	376,9	376,7
1700	367,5	367,5	396,8	396,4	374,9	374,6	394,8	394,3	382,9	382,8
1900	374,3	374,2	403,0	402,9	380,9	380,5	401,0	400,4	388,9	388,7
2100	381,0	380,8	409,1	409,2	386,7	386,4	407,0	406,4	394,8	394,5
2300	387,8	387,3	415,0	415,4	392,5	392,1	412,4	412,3	400,6	400,2
2500	393,8	393,8	420,9	421,5	397,9	397,7	417,3	418,1		405,8

Tabelle 9

Die Schmelz- bzw. Klärtemperaturen der Verbindungsgruppe  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$  in Abhängigkeit vom Druck

Druck [bar]	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	
	T [K]		T [K]		T [K]		T [K]	
	fest → isotrop	gem.	ber.	gem.	ber.	nemat. → isotrop	gem.	ber.
1	301,7	301,7	316,0	316,0	300,0	300,0	321,4	321,4
100	305,0	305,0	319,5	319,7	303,0	303,3	324,8	324,8
300	311,4	311,4	326,5	326,9	309,6	310,0	331,6	331,6
500	317,6	317,7	333,5	333,8	316,0	316,4	338,3	338,1
700	323,7	323,7	340,3	340,4	322,5	322,8	344,5	344,4
900	329,7	329,6	346,8	346,8	328,7	328,9	350,5	350,4
1100	335,5	335,3	353,1	353,0	335,0	335,0	356,4	356,3
1300	341,0	340,9	359,3	359,0	341,2	340,9	362,1	362,0
1500	346,3	346,3	365,1	364,8	347,0	346,6	367,5	367,5
1700	351,4	351,6	370,7	370,4	352,5	352,3	373,0	372,9
1900	356,5	356,8	376,0	375,9	357,9	357,8	378,4	378,1
2100	361,6	361,8	381,2	381,2	363,3	363,3	383,5	383,2
2300	366,6	366,7	386,2	386,4	368,6	368,6	388,6	388,2
2500	371,7	371,6	391,0	391,4	373,8	373,9	393,6	393,1

Tabelle 10

Die Schmelz- bzw. Klärtemperaturen der Verbindungsgruppe R-c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)R in Abhängigkeit vom Druck

Druck [bar]	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>		n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	
	T [K]											
	fest → nematisch		nematisch → isotrop		gem.		ber.		gem.		ber.	
1	299,2	299,2	299,4	299,4	305,7	305,7	341,4	341,4	327,7	327,7	344,6	344,6
100	302,6	302,6	302,1	302,0	309,5	309,4	345,4	345,3	331,1	331,1	348,2	348,1
300	309,4	309,4	307,2	307,2	316,6	316,8	352,9	352,9	337,9	338,0	355,1	355,0
500	316,0	316,0	312,2	312,2	323,8	324,0	360,2	360,2	344,4	344,7	361,7	361,7
700	322,5	322,5	317,1	317,1	330,8	330,8	367,2	367,1	350,9	351,2	368,2	368,2
900	328,6	328,8	321,7	321,9	337,5	337,6	373,8	373,8	357,3	357,6	374,5	374,5
1100	334,8	334,9	326,5	326,5	344,1	344,2	380,1	380,1	363,6	363,9	380,7	380,6
1300	340,9	340,8	330,9	331,1	350,5	350,5	386,4	386,3	370,0	370,0	386,8	386,5
1500	346,9	346,7	335,3	335,5	356,9	356,8	392,3	392,2	376,0	376,0	392,5	392,3
1700	352,9	352,4	339,7	339,9	363,2	362,8	397,9	398,9	381,9	381,9	398,1	397,9
1900	358,6	358,0	344,0	344,2	369,2	368,7	403,5	403,5	387,6	387,7	403,4	403,4
2100	364,1	363,5	348,2	348,3	374,9	374,5	408,9	408,9	393,3	393,3	408,8	408,7
2300	369,3	368,8	352,5	352,4	380,4	380,2	414,3	414,2	398,6	398,9	413,9	413,9
2500	374,2	374,1	356,7	356,4	385,8	385,7			404,4		419,1	419,1

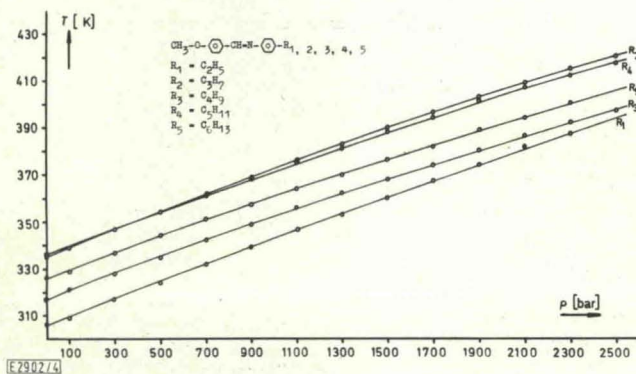


Abb. 4  
Die Klärdruckkurven der 3. homologen Reihe

Wie schließlich aus Abb. 5 zu ersehen, weichen die Schmelz- und Klärkurven stets in der gleichen charakteristischen Weise von einem linearen Verlauf ab.

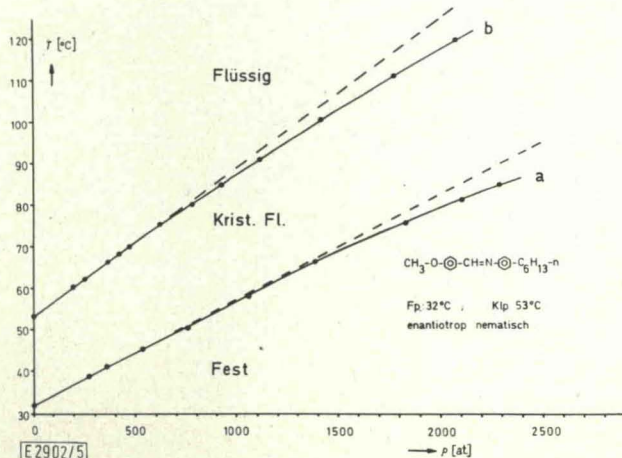


Abb. 5  
Der kristallin-flüssige Bereich der n-Hexylverbindung der 3. homologen Reihe

Die Kurven sind stets konkav zur p-Achse gekrümmt. Von den übrigen homologen Reihen seien noch folgende Besonderheiten erwähnt:

- a) In Reihe V der Tabelle 1 existiert von R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, in Reihe IV dagegen erst von n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> an eine nematische Phase.
- b) In den Reihen I und II treten ab n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> bei Temperaturerhöhung nacheinander die Phasen: fest, smektisch, nematisch und isotrop auf. In allen Fällen ist die Größe dT/dp, d. h. der Anstieg der Übergangskurve für die Umwandlung nematisch/isotrop größer als der Anstieg der Umwandlungskurve fest/nematisch bzw. smektisch/nematisch.
- c) Zum Vergleich mit den nematischen Verbindungen der Reihen I bis V wurden schließlich noch die Klärkurven von Cholesterinoleylcarbonat und Cholesteringeranilester bis 3 kbar aufgenommen. Die Werte sind in Tabelle 11 niedergelegt.

Bei der erstgenannten Substanz steigt die Klärtemperatur um 31,8°/kbar, bei der zweiten um 39,4°/kbar an. Cholesterin-

Tabelle 11

Die Klärtemperaturen der cholesterinischen Verbindungen in Abhängigkeit vom Druck

Druck [bar]	Cholesterinoleylcarbonat		Cholesteringeranilester	
	gem.	ber.	gem.	ber.
1	311,9	311,9	325,0	325,0
100	315,1	315,3	329,1	329,3
200	318,4	318,6	333,2	333,5
400	324,8	325,2	341,1	341,7
600	331,4	331,5	349,0	349,6
800	337,6	337,7	356,8	357,2
1000	343,4	343,7	364,4	364,4
1200	349,3	349,5	371,4	371,4
1400	354,9	355,2	378,2	378,2
1600	360,5	360,7	384,9	384,8
1800	366,0	366,1	391,4	391,1
2000	371,5	371,4	397,7	397,3
2200	377,0	376,6	403,6	403,3
2400	382,0	381,7	409,3	409,1
2600	387,0	386,6	414,8	414,8
2800	391,5	391,5	420,0	420,4
3000	396,0	396,3	425,0	425,8

geranilester weist damit von allen hier untersuchten Substanzen den größten Anstieg der Klärtemperatur mit dem Druck auf.

### Auswertung

Für die mathematische Darstellung von Klärdruckkurven ist u. E. noch keine Gleichung erprobt worden. Dagegen hat sich für die Wiedergabe von Schmelzdruckkurven isotroper Substanzen die Simon-Glatzel-Gleichung [4] bewährt [5], die wir in der abgewandelten Form von Kraut und Kennedy [6]

$$\frac{p_m}{a} = \left( \frac{T_m}{T_0} \right)^c - 1$$

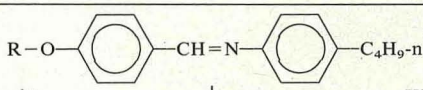
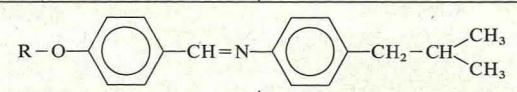
sowohl für die Darstellung der Schmelz- als auch der Klärkurven der flüssigen Kristalle herangezogen haben. Mit der Rechenanlage CDC 1604-A der TU Hannover wurden aus den Meßwerten die Konstanten  $a$  und  $c$  getrennt für die Schmelz- und die Klärkurven ermittelt. Die Werte sind in den Tabellen 12 bis 14 zusammengestellt.

Die mit diesen Konstanten errechneten Schmelz- und Klärtemperaturen in ihrer Abhängigkeit vom Druck sind in den Tabellen 3 bis 10 als  $T_{ber}$  den gemessenen Werten gegenübergestellt worden. Die maximalen Differenzen betragen bei den Schmelzkurven  $\pm 0,3^\circ\text{C}$  und bei den Klärkurven  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Da diese Abweichungen praktisch innerhalb der experimentellen Genauigkeitsgrenze liegen, kann die Gleichung von Kraut und Kennedy als gute Darstellungsmöglichkeit für Schmelz- und Klärkurven flüssiger Kristalle angesehen werden.

Dagegen macht es außerordentliche Schwierigkeiten, etwa Zusammenhänge zwischen den Konstanten  $a$  oder  $c$  oder auch des Verhältnisses  $a/c$  mit Parametern der Molekülstruktur aufzustellen. Zumindest sind systematische Änderungen mit der Kettenlänge innerhalb der homologen Reihe nicht zu erkennen.

Hier macht sich unserer Meinung nach ein erheblicher Nachteil der obigen Gleichung bemerkbar. Wie wir sahen, verlaufen die Schmelz- bzw. Klärkurven der einzelnen Sub-

Tabelle 12

Nr.	R	Schmelzpunkt			Klärpunkt		
		$a$ [bar]	$c$	$(1/ac) \cdot 10^5$ [bar <sup>-1</sup> ]	$a$ [bar]	$c$	$(1/ac) \cdot 10^4$ [bar <sup>-1</sup> ]
							
1	-CH <sub>3</sub>	3813,1	2,458	10,67	3686,7	2,312	1,173
2	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3464,7	2,803	10,03	2743,4	3,398	1,105
sm → n							
3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2926,0	3,792	9,013	3698,7	2,543	1,063
4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4781,4	2,643	7,898	2916,0	3,293	1,041
5	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	5001,8	2,398	8,337	2797,5	3,430	1,042
6	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	—	—	—	4068,9*)	3,082	0,797
							
1	-CH <sub>3</sub>	5059,9	2,282	8,599	4485,4	2,923	1,102
2	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7194,9	1,491	9,322	3701,0	2,637	1,024
sm → n							
3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4189,1	2,431	9,820	3141,8	2,469	1,027
4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4562,8	2,573	8,513	3209,4	3,121	0,984
5	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	3981,6	2,872	8,745	3595,2	2,868	0,969

\*) smektisch/isotrope Umwandlung

Tabelle 13

Die Konstanten der Schmelz- und Klärdruckkurven für die Verbindungsgruppe  $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{H}_4\text{-R}$

Nr.	R	Schmelzpunkt			Klärpunkt		
		$a$ bar	$c$	$(1/ac) \cdot 10^5$ [bar <sup>-1</sup> ]	$a$ bar	$c$	$(1/ac) \cdot 10^4$ [bar <sup>-1</sup> ]
1	-H	6277,7	1,693	9,409	—	—	—
2	-CH <sub>3</sub>	4756,0	2,216	9,488	—	—	—
3	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4714,4	2,356	9,003	4432,7	1,777	1,270
4	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3811,0	2,903	9,039	3887,8	2,180	1,180
5	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3813,1	2,458	10,67	3686,6	2,312	1,173
6	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	3467,3	3,246	8,885	3792,6	2,321	1,136
7	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4251,6	2,662	8,836	3630,2	2,399	1,148
8	-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	4709,1	2,157	9,845	—	—	—

$a, c$ : Konstanten aus der Simon-Glatzel-Gleichung

$a \cdot c/T_0$ : Anfangssteigung der Schmelz- bzw. Klärdruckkurven



Eindeutig ausgeprägt findet man dieses Alternieren in Abhängigkeit von der Kettenlänge bei den Werten  $T_0$  – der Klärtemperatur bei Atmosphärendruck – (Abb. 7) und bei den Anfangssteigungen der Klärdruckkurven (Abb. 8).

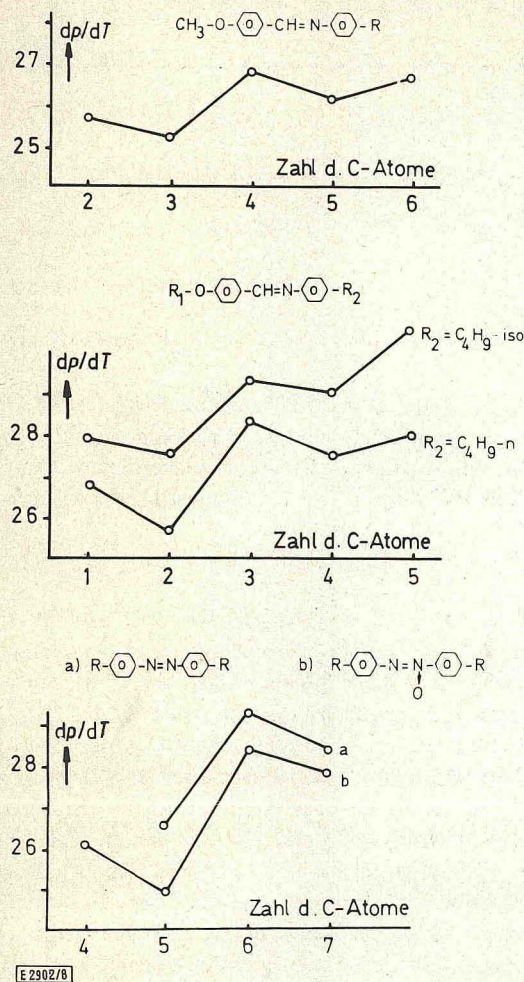


Abb. 8

Das Alternieren der Anfangssteigungen der Klärdruckkurven

Entsprechendes tritt bei den Schmelztemperaturen nicht auf. Dies gibt u. E. im Zusammenhang mit dem häufig diskutierten Alternieren von Schmelzpunkten einen Hinweis darauf, daß ein Alternieren nicht unbedingt mit dem dreidimensionalen Aufbau des Kristallgitters verknüpft ist.

Abschließend sei bemerkt, daß wir z. Zt. auch die  $pVT$ -Daten der flüssigen Kristalle und das Viskositäts-Druckverhalten der Substanzen untersuchen, um festzustellen, ob auch in diesen Eigenschaften ein Alternieren zu beobachten ist [7].

### Diskussion

Dr. J. von der Veen: Im Zusammenhang mit den vorgelegten Resultaten für die di-Alkylazoxybenzole scheint es interessant zu sein, einen Vergleich zwischen diesen Daten und unseren zum Teil noch nicht veröffentlichten Messungen von  $\Delta S$  und  $\Delta V$  (beim Klärpunkt) anzustellen [8, 9]. Die Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Diese aus  $\Delta S/\Delta V$  sich ergebenden Werte für  $dp/dt$  zeigen einen analogen Verlauf zu den Werten von Kuss und Feyz.

Man erkennt das Alternieren in Abhängigkeit von der Kettenlänge deutlich. Numerisch ergibt sich fast eine konstante systematische Differenz, die, wie ein Vergleich der Klärpunkte zeigt, nicht durch einen Unterschied in der Reinheit der Verbindungen erklärt werden kann. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß ein Teil dieser Differenzen auf die relativ schwierigen Messungen der kleinen  $\Delta V$  zurückzuführen ist, diese Frage soll in parallelen Untersuchungen in Hannover und Eindhoven geklärt werden.

Tabelle 15

$n$	$\Delta S^{(1)}$ ( $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta V^{(2)}$ ( $10^2 \text{ml g}^{-1}$ )	$\Delta S/\Delta V$ ( $\text{barK}^{-1}$ )	$dp/dt$ ( $\text{barK}^{-1}$ )
4	0,89	0,15	19	26,2
5	2,04	0,35	17	25,0
6	1,73	0,22	21	28,4
7	3,26	0,43	20	27,9

$n$	Klärpunkt (Referenz 8)	Klärpunkt (Feyz und Kuss)	
4	32	32,5	
5	67,5	68,2	
6	54,5	54,5	
7	71	71,4	b.a.S.

Kelker: Sind eigentlich flüssig-kristalline Systeme bekannt, bei denen das  $\Delta V$  am Umwandlungspunkt, entsprechend der Anomalie z. B. des Wassers, negatives Vorzeichen hat?

Kuss: Ergebnis der Diskussion: Offenbar sind derartige Anomalien bisher nicht beobachtet worden. Sie sind sicher auch recht unwahrscheinlich, da die Anomalie des Wassers auf dem gewinkelten Bau des kurzen Moleküls mit den beiden polaren Gruppen, den Wasserstoffbrückenbindungen und der daraus resultierenden Tridymitstruktur beruht. Bei den langgestreckten flüssig-kristallinen Systemen sind die räumlichen Vorbedingungen für das Auftreten der Anomalie (negatives  $\Delta V$  beim Phasenübergang) kaum erfüllbar.

### Danksagung

Der Stiftung Volkswagenwerk möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für die Anschaffung der optischen Hochdruckzelle aussprechen. Desgleichen danken wir dem Fonds der chemischen Industrie für die großzügige Förderung der Arbeiten.

### Literatur

- [1] R. F. Bryan, J. chem. Soc. 1960, 2517.
- [2] M. Feyz, Die Druckabhängigkeit der Schmelz- und Klärtemperatur flüssiger Kristalle in Abhängigkeit von der Molekülstruktur. Diss. Hannover 1974.
- [3] L. Deffet, Bull. Soc. chim. Belgique 44, 41 (1935).
- [4] F. E. Simon und G. Glatzel, Z. anorg. allg. Chem. 178, 309 (1929).
- [5] S. E. Babb jr., Rev. mod. Physics 25, 400 (1963).
- [6] E. A. Kraut und G. C. Kennedy, Physic. Rev. Letters 16, 608 (1966).
- [7] Vgl. Disk. Bemerkung zu U. Müller, ds. Zs.
- [8] J. van der Veen, W. H. de Jen, M. W. M. Wanninkhof und C. A. M. Tienjoven, J. physic. Chem. 77, 2153 (1973).
- [9] W. H. de Jen und Th. Lathouwas, bisher nicht veröffentlicht.