

Über die Deutung der Gleichstromleitfähigkeit organischer Flüssigkeiten bei niedrigen Temperaturen

Von H. VOGEL und H. BÄSSLER

Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1070—1075 [1964]; eingegangen am 28. April 1964)

The activation energy of the d. c. conductance of organic liquids lies between 0.04 and 0.45 eV in the lower region of temperature of their liquid state. A comparison of these values with the static dielectric constant shows, that the activation energy may be regarded as a pure COULOMB energy: $E_2 = e^2/2 \epsilon r$. The characteristic distance r has the approximate value of 8.5 Å for hydrocarbons. It decreases for halogen- and nitro-derivates. Formerly it was found that the conductivity of mixtures obeys the law $\sigma_M = \sigma_A^c \sigma_B^{1-c}$. This can easily be explained assuming $\epsilon_M = c \epsilon_A + (1-c) \epsilon_B$. In the case of rather different ϵ values or of homologueous compounds forming complexes, σ increases. This is identical with a kink in the $\log \sigma(c)$ -curve.

Im Anschluß an eine frühere Arbeit¹ soll über weitere Messungen der Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit organischer Flüssigkeiten berichtet werden.

In¹ wurde festgestellt, daß für die Leitfähigkeit flüssiger bzw. geschmolzener reiner Kohlenwasserstoffe die Beziehung gilt:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \\ = \sigma_{01} \exp\{-E_1/kT\} + \sigma_{02} \exp\{-E_2/kT\}, \quad (1)$$

wobei

$$E_1 > E_2.$$

Für hohe Temperaturen (bezogen auf das Temperaturintervall des flüssigen Zustandes) überwiegt im allgemeinen das erste Glied, wobei für alle untersuchten Substanzen die Aktivierungsenergie den gleichen Wert $E_1 = 0.87$ eV hat. Auch σ_{01} ist unabhängig von Art und Reinheit der Substanz. Die Aktivierungsenergie des flachen Abschnittes E_2 dagegen ist materialabhängig. Bei zunehmender Verunreinigung einer bestimmten Grundsubstanz steigt auch σ_{02} , während E_2 konstant bleibt. Je nach der Art der Grundsubstanz ändert sich aber E_2 innerhalb der Grenzen 0.04 – 0.45 eV (siehe Abb. 1).

Die Aktivierungsenergie E_2 der Niedertemperaturleitfähigkeit σ_2 wurde nun auch für verschiedene Halogen-, Nitro- und Methyl-derivate des Benzols bestimmt. In Tab. 1 sind die Meßwerte zusammen mit Literaturwerten der statischen Dielektrizitätskonstante² und deren jeweilige Meßtemperatur aufgeführt.

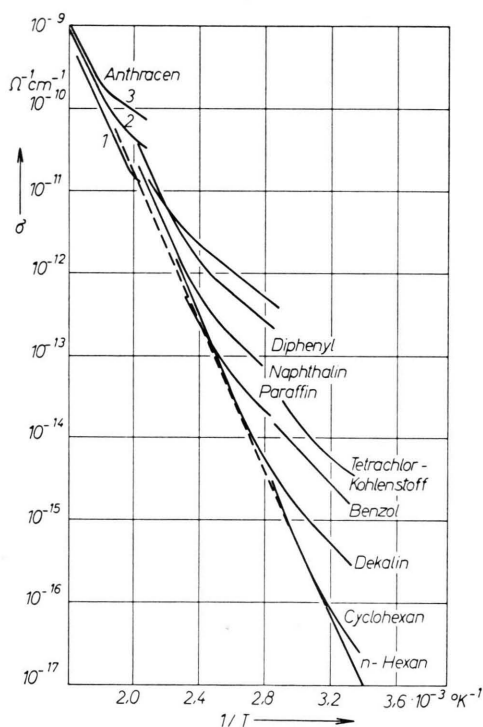


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ .

Die Reinigung der bei Zimmertemperatur festen Substanzen erfolgte durch mehrmaliges Zonenschmelzen, die der Flüssigkeiten durch Kolonnenrektifikation.

Trägt man die Aktivierungsenergie des flachen Abschnittes E_2 als Funktion der reziproken DK auf,

¹ H. BÄSSLER, Phys. kondens. Mat. **2**, 187 [1964].

² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. Tabellen, Bd. II/6, S. 612 f.

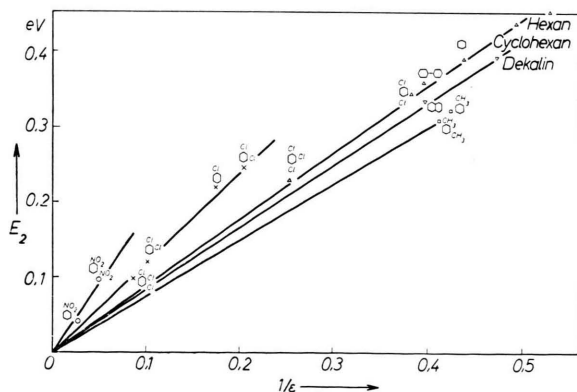


Substanz	E_2 in eV	ϵ	T in °C
Toluol	0,32	2,355	20
m-Xylol	0,31	2,38	20
Monochlorbenzol	0,22	5,70	20
1,2-Dichlorbenzol	0,12	9,82	20
1,3-Dichlorbenzol	0,24	4,90	20
1,4-Dichlorbenzol	0,34	2,62	58
1,2,3-Trichlorbenzol	0,10	11,35*	
1,2,4-Trichlorbenzol	0,23	3,98	20
1,3,5-Trichlorbenzol	0,26		
Hexachlorbenzol	0,46		
1,4-Dibrombenzol	0,33	2,57	95
Nitrobenzol	0,04	35,5	20
1,3-Dinitrobenzol	0,10	20,6	90
Tetrabromkohlenstoff	0,50		
Tetrachlorkohlenstoff	0,49	2,24	20
Chloroform	—	4,7	
n-Hexan	0,45	1,89	20
Cyclohexan	0,43	2,03	20
Dekalin	0,39	2,10	20
Benzol	0,39	2,28	20
Naphthalin	0,33	2,54	90
Diphenyl	0,36	2,53	75

* berechnet.

Tab. 1.

so erhält man für eine Stoffgruppe (reine Kohlenwasserstoffe, Halogen-, Nitro-, Methylderivate) jeweils eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht. Die Neigungen sind für die verschiedenen Stoffgruppen etwas verschieden (siehe Abb. 2).

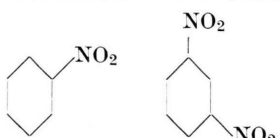
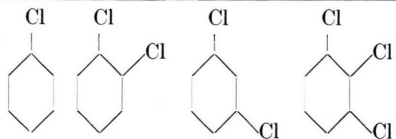
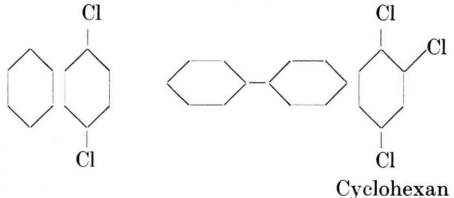
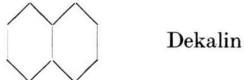
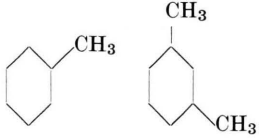
Abb. 2. Aktivierungsenergie E_2 als Funktion von $1/\epsilon$.


Die Proportionalität von E_2 mit $1/\epsilon$ legt den Schluß nahe, daß E_2 eine reine COULOMB-Energie ist. Das würde einem Mechanismus der Ladungsträgererzeugung entsprechen, bei dem durch einen vorläufig noch unbekannten, aber jedenfalls nicht thermisch aktivierten Prozeß ein Elektron in die Entfernung r vom Ladungsschwerpunkt des positiven Molekülrumpfes gebracht wird. Zur völligen Lösung ist dann noch die COULOMB-Energie $e^2/\epsilon r$

aufzubringen. Da die Rekombination freier Ladungsträger mit den positiven Rumpfen wahrscheinlich durch einen bimolekularen Prozeß bestimmt wird, muß noch der Faktor $1/2$ angebracht werden:

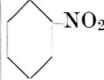
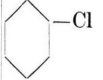


$$E_2 = e^2/2 \epsilon r. \quad (2)$$

Der Abstand r kann aus der Steigung der Geraden in Abb. 2 bestimmt werden. In Tab. 2 sind die Substanzen mit gleichem r zusammengefaßt.

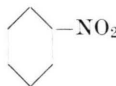

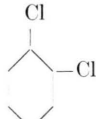
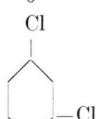
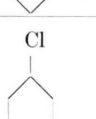
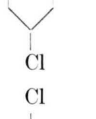
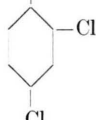
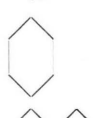
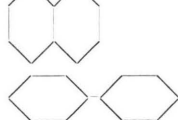
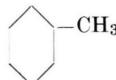
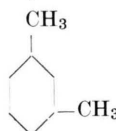
Substanz	r (Å)
	4,0
	6,0
	8,1
	8,7
	9,6
Hexan	8,4

Tab. 2. ( bedeutet stets den Benzolring.)

Bei den reinen Kohlenwasserstoffen oder solchen mit sehr geringem Dipolmoment (siehe Tab. 3) wächst r mit zunehmender Molekülgröße gering-

Substanz				
Dipolmoment in Debye	4,24	1,70	0,37	0

Tab. 3.

Substanz	mittlerer Molekül- abstand \bar{r} in Å	r/\bar{r}	Mittel- wert von r/\bar{r}
	5,51	0,72	0,72
	5,52	1,09	1,06
	5,72	1,05	
	5,75	1,04	
	5,78	1,38	
	5,93	1,34	1,40
	5,29	1,53	
	6,63	1,45	
	6,63	1,28	
Cyclohexan	5,64	1,44	
Dekalin	6,38	1,36	
n-Hexan	6,01	1,40	
	5,60	1,71	1,61
	5,88	1,52	

Tab. 4.

fügig an. Bildet man das Verhältnis r/\bar{r} , wobei \bar{r} der aus der Moleküldichte berechnete mittlere Molekül-abstand ist, so ergeben sich die in Tab. 4 zusammen-
gestellten Werte. Für die Kohlenwasserstoffe ein-
schließlich der unpolaren oder nur schwach polaren
Chlorderivate erhält man den einheitlichen Wert
 $r/\bar{r} = 1,40 \pm 8\%$, für die polaren Chlorderivate
 $r/\bar{r} = 1,06 \pm 3\%$. Bei den Methylderivaten des Ben-
zols liegen die r/\bar{r} -Werte höher als bei den symmetri-
schen Kohlenwasserstoffen, was vielleicht auf die
höhere Unsymmetrie des Moleküls zurückgeführt
werden kann. Mit zunehmender Polarität der Sub-
stituenten (siehe Tab. 3) ist ein deutliches Absinken
der r - bzw. der r/\bar{r} -Werte zu bemerken. Die Deutung
dieses Effektes soll einer späteren Arbeit vorbehal-
ten werden.

Die Größe εr , die in die Aktivierungsenergie ein-
geht, hat natürlich eine gewisse Temperaturabhän-
gigkeit, und zwar läßt sich im T -Bereich des flüs-
sigen Zustandes mit hinreichender Genauigkeit
schreiben

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \alpha T) .$$

Der Temperaturkoeffizient α hängt, wie Tab. 5 zeigt,
für Substanzen ohne permanentes Dipolmoment eng
mit dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten γ zu-

Substanz	$10^3 \alpha$ (Grad ⁻¹)	$10^3 \gamma$ (Grad ⁻¹)	$10^3 (\alpha - \frac{\gamma}{3})$ (Grad ⁻¹)
Benzol	0,86	1,35	0,41
Dekalin	0,70	0,86	0,41
Toluol	1,20	1,1	0,83
Cyclohexan	0,79	1,2	0,39
n-Hexan	0,78	1,35	0,33
CCl ₄	0,75	1,23	0,34
Chlorbenzol	2,7	0,98	2,4

Tab. 5.

sammen. (Wenn die Polarisierbarkeit der Moleküle
sich mit T nicht ändert, ist die DK im wesentlichen
proportional der Moleküldichte N .) Bei polaren Sub-
stanzen ergibt sich aus der DEBYE-Formel für die
DK natürlich ein größerer Temperaturkoeffizient.
Für r gilt der lineare Ausdehnungskoeffizient:

$$r = r_0 (1 + \frac{1}{3} \gamma T) ,$$

also für die Aktivierungsenergie wegen der Klein-
heit der Änderung:

$$E = \frac{E_0}{1 - (\alpha - \gamma/3) T} \approx E_0 [1 + (\alpha - \gamma/3) T] .$$

Für die Leitfähigkeit

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{-E/kT\} \\ = \sigma_0 \exp\{-E_0(\kappa - \gamma/3)k\} \exp\{-E_0/kT\}$$

mißt man also stets einen auf $T = 0^\circ \text{K}$ extrapolierten Wert E_0 der Aktivierungsenergie. Die Temperaturabhängigkeit von ε und r äußert sich nur durch das Auftreten des Zusatzfaktors $\exp\{-E_0(\kappa - \gamma/3)k\}$, der niemals größenordnungsmäßig kleiner als 1 ist.

Eine überraschende Bestätigung für diese Vorstellung von einer COULOMBSchen, also mit $1/\varepsilon$ proportionalen Aktivierungsenergie findet man bei Leitfähigkeitsmessungen an Mischungen der genannten Kohlenwasserstoffe. Für die Leitfähigkeit solcher Mischungen gilt im allgemeinen (mit gewissen Ausnahmen, die in diesem Zusammenhang gerade besonders interessant sind, siehe weiter unten) eine logarithmische Mischungsregel:

$$\log \sigma = c \log \sigma_A + (1 - c) \log \sigma_B$$

oder

$$\sigma = \sigma_A^c \sigma_B^{1-c},$$

wobei σ_A und σ_B die Leitfähigkeiten der reinen Komponenten sind und c die auf 1 normierte Molkonzentration der Komponente A, also $1 - c$ die der Komponente B ist.

Bei der Deutung solcher logarithmischen Mischungsregeln kann man zwei Standpunkte einnehmen:

1. Man nimmt an (etwa mit LICHTENECKER³, HEYWANG⁴ u. a.), daß die Durchmischung der beiden Komponenten nicht ideal ist, sondern daß mikroskopische Molekülaggregate jeweils eines Stoffes erhalten bleiben, für die noch dessen makroskopische Eigenschaften (z. B. ε und σ) gelten. Wenn nun diese Aggregate statistisch gemischt werden, erhält man durch Betrachtung entsprechender Ersatzschaltbilder aus statistisch in Reihe und in Serie geschalteten Widerständen bzw. Kondensatoren unter gewissen Annahmen logarithmische Mischungsregeln für ε und σ .

Diese Ableitung ist nun in manchen Punkten anfechtbar (z. B. ist die Gültigkeit der Ersatzschaltbilder für das vorliegende kontinuierliche Problem fraglich). Außerdem läßt sich bei Gültigkeit der logarithmischen Mischungsregeln für ε und σ die für reine Stoffe so gut bestätigte Proportionalität der Aktivierungsenergie mit $1/\varepsilon$ nicht auf Mischun-

gen ausdehnen. Soll nämlich die logarithmische Mischungsregel für σ bei allen Temperaturen gelten:

$$\sigma = \sigma_A^c \cdot \sigma_B^{1-c} \\ = \sigma_{0A}^c \cdot \sigma_{0B}^{1-c} \exp\left\{-\frac{c E_A}{kT}\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{(1-c) E_B}{kT}\right\},$$

so folgt für die Aktivierungsenergie sofort eine lineare Mischungsregel

$$E(c) = c E_A + (1 - c) E_B.$$

Es kann also nicht

$$E(c) = e^2/[2r\varepsilon(c)]$$

sein, da ja vielmehr

$$\varepsilon(c) = \varepsilon_A^c \cdot \varepsilon_B^{1-c}$$

gelten soll.

Daher bevorzugen wir die andere Deutungsmöglichkeit:

2. Die Proportionalität der Aktivierungsenergie zu $1/\varepsilon$ soll auch für die Mischungen durchgehend gelten. Dabei soll die DK einer linearen Mischungsregel genügen:

$$\varepsilon(c) = c \varepsilon_A + (1 - c) \varepsilon_B.$$

σ_0 soll für die flachen Abschnitte der Leitfähigkeitsmessungen etwa den gleichen Wert haben. Dann folgt für kleine Unterschiede zwischen ε_A und ε_B sofort die logarithmische Mischungsregel für die Leitfähigkeiten:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{e^2}{2r\varepsilon(c)kT}\right\} \\ \approx \sigma_0 \exp\left\{-\frac{e^2}{2rkT\varepsilon_B} \left(1 + c \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon_B}\right)\right\} \\ \text{für } |\varepsilon_A - \varepsilon_B| \ll \varepsilon_B.$$

Bei großen Unterschieden zwischen ε_A und ε_B dagegen gilt keine Linearität mehr zwischen $\log \sigma$ und c :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{e^2}{2rkT[\varepsilon_B - c(\varepsilon_B - \varepsilon_A)]}\right\}.$$

Die Tangenten an diese Kurve bei $c = 0$ und $c = 1$ haben die Steigungen

$$\frac{d \ln \sigma}{dc}(0) = -\frac{e^2}{2rkT} \cdot \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon_B^2}, \\ \frac{d \ln \sigma}{dc}(1) = -\frac{e^2}{2rkT} \cdot \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon_A^2}$$

$$\text{allgemein: } \frac{d \ln \sigma}{dc} = -\frac{e^2}{2rkT} \cdot \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon^2(c)}$$

³ K. LICHTENECKER, Phys. Z. **25**, 169 [1924]; **27**, 115 [1926].

⁴ W. HEYWANG, private Mitteilung.

und schneiden sich bei

$$c = c_K = \varepsilon_B / (\varepsilon_A + \varepsilon_B).$$

In dieser Gegend liegt also ein „Knick“ in der Kurve $\log \sigma(c)$ (vgl. das Beispiel Chloroform-Hexan, Abb. 3, k: Meßkurve, k': berechnete Kurve).

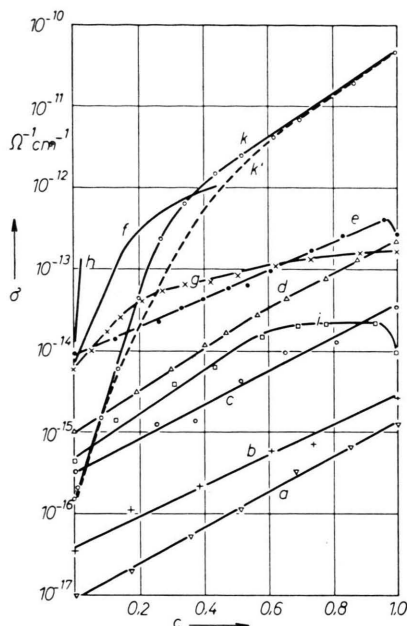


Abb. 3. Leitfähigkeit von Mischungen in Abhängigkeit von der relativen Molkonzentration c der zweitgenannten Komponente. a Hexan-Benzol (20 °C), b Hexan-Tetrachlorkohlenstoff (30 °C), c Hexan-Diphenyl (70 °C), d Cyclohexan-Diphenyl (73 °C), e Dekalin-Diphenyl (80 °C), f Benzol-Naphthalin (60 °C), g Benzol-Diphenyl (75 °C), h Benzol-Anthracen (75 °C), i Cyclohexan-Dekalin (20 °C), k Hexan-Chloroform (55 °C), k' berechnete Kurve für Hexan-Chloroform.

Stellt man nun einerseits die Fälle zusammen, für die die obigen Betrachtungen zutreffen, andererseits die, für die das nicht der Fall ist, sondern bei denen Knicke auftreten, obwohl $|\varepsilon_B - \varepsilon_A| \ll \varepsilon_B$ ist, so fällt auf, daß es sich bei der ersten Gruppe immer um Paare chemisch unähnlicher, in der zweiten Gruppe um Paare ähnlicher Substanzen handelt.

„Chemisch ähnlich“ soll dabei heißen, daß beide Partner zur gleichen der folgenden Stoffklassen gehören:

- Aromatische Kohlenwasserstoffe, nichtsubstituiert: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Diphenyl.
- Aliphatische Kohlenwasserstoffe, nichtsubstituiert (Ketten oder Ringe): Hexan, Cyclohexan, Dekalin.
- Halogenderivate von aliphatischen Kohlenwasserstoffen: Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff.

Bei der Gruppe 2 (Paare chemisch ähnlicher Substanzen), wo also Knicke auftreten, die nicht durch einen großen Unterschied der DK-Werte bedingt sind, liegt nun folgende Vermutung nahe: Eben wegen der Ähnlichkeit der Partner wird sich eine thermodynamisch bevorzugte Mischphase ausbilden können, in die Moleküle beider Komponenten in „stöchiometrischem“ Verhältnis eingehen. Das Mischungsdiagramm zerfällt dann eigentlich in zwei Teile: Im ersten Teil, der bis zu derjenigen Konzentration c_M reicht, wo beide Substanzen stöchiometrisch gemischt sind;

$$c_M = n / (n + m)$$

mischt man eigentlich die Substanz A mit der Mischphase. Im 2. Teil des Mischungsdiagramms (rechts von c_M) wird die Mischphase mit der Substanz B gemischt. Es ist verständlich, daß die DK der reinen Mischphase höher liegt als das „verallgemeinerte arithmetische Mittel“ $c\varepsilon_A + (1-c)\varepsilon_B$ der DK-Werte der reinen Substanzen. (In Abb. 4 ist für das Gemisch Benzol-Naphthalin die von uns gemessene ε -Kurve und die einem linearen Mischungsgesetz für ε

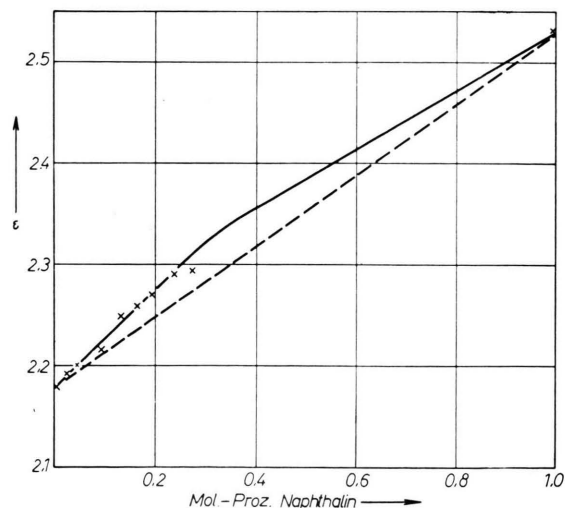


Abb. 4. Verlauf der DK für das Gemisch Benzol-Naphthalin. Durchgehende Linie: Meßkurve; gestrichelte Linie: „verallgemeinertes arithmetisches Mittel“.

entsprechende Kurve eingetragen. Man sieht, daß die Meßkurve über dem „verallgemeinerten arithmetischen Mittel“ liegt.) Je größer nämlich ein Molekül oder molekülähnliches Aggregat ist, desto größer dürfte sein ε sein. (Vgl. die Reihe Benzol-Naphthalin-Anthracen.) Infolgedessen ergibt sich nach Formel (2) ein Mischungsdiagramm $\log \sigma(c)$, das aus

einer steileren Geraden für $c < c_M$ (Mischung von M mit B) und einer flacheren Geraden für $c > c_M$ (Mischung von A mit M) zusammengesetzt ist. Wie man aus Abb. 3 erkennt, liegen die Knicke in den Leitfähigkeitskurven für ähnliche Gemische tatsächlich bei Konzentrationen, die gerade einem stöchiometrischen Verhältnis entsprechen, das gleich dem Verhältnis der Anzahl aromatischer oder aliphatischer Ringe ist (z. B. 2 : 1 bei Benzol-Naphthalin, 2 : 1 für Benzol-Diphenyl, 2 : 1 für Cyclohexan-

Dekalin). Das würde der Vorstellung entsprechen, daß „Ring auf Ring“-Assoziate thermodynamisch bevorzugt sind, wie sie auch an Charge-Transfer-Komplexen beobachtet werden (z. B. Chloranil und Hexamethylbenzol, vgl. ⁵).

Herrn Professor Dr. N. RIEHL danken wir herzlich für sein großes Interesse an der Arbeit, das sich in zahlreichen wertvollen und klärenden Diskussionen bekundete.

⁵ G. BRIEGLER, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961, S. 14.

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XLII. Die Atom- und Elektronenwärme sowie die Entropie des Rheniums zwischen 10 und 298,2 °K¹

Von U. PIESBERGEN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1075—1079 [1964]; eingegangen am 2. Mai 1964)

Es wird die Atomwärme des Rheniums an zwei duktilen Körpern verschiedener Dichte und verschiedenen Reinheitsgrades zwischen 10 und 273,2 °K gemessen und die Normalentropie bei 25° zu $(8,74 \pm 0,02)$ Clausius bestimmt. Die Gitterwärme des Rheniums läßt sich bis 0 °C sehr gut durch eine DEBYESche charakteristische Temperatur von $\Theta = 275^\circ$ beschreiben, wenn man die auftretende Elektronenwärme von $C_e = 5,8$ bzw. $6,6 \cdot 10^{-4} T$ berücksichtigt. Bemerkenswert ist der steile Abfall der Θ -Werte zwischen 10 und 50 °K.

Eine Bestimmung des Koeffizienten γ der Elektronenwärme bei tiefen Temperaturen gelingt nicht, da bei 10 °K das T^3 -Gebiet noch nicht erreicht ist, doch schließen sich die Messungen gut an diejenigen im He-Bereich an.

Um die Messungen der Atomwärmen der Übergangselemente, welche seit Jahren am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich durchgeführt werden, zu einem Abschluß zu bringen, wurde im Jahre 1958 im Rahmen einer Dissertation ² die Atomwärme des Elementes Rhenium gemessen. Es handelte sich hierbei um einen hochgesinterten Metallstab, der jedoch eine um 10% zu kleine Dichte aufwies. Es schien geraten, die Atomwärme des Rheniums nochmals an einem zweiten Körper zu bestimmen, nachdem die erhaltenen Ergebnisse von den bis heute vorliegenden Messungen ³ erheblich abwichen. Die Ergebnisse beider Messungen werden im folgenden mitgeteilt.

Experimentelles

Beim Meßkörper I handelt es sich, wie schon erwähnt, um einen hochgesinterten Metallstab, von welchem keine Analyse vorliegt. Eine Dichtebestimmung ergab 18,6. Meßkörper II mit einer Reinheit von 99,9% Rhenium enthielt als Verunreinigung Spuren von Al, Ca, Co, Cu, Si und Ti, sowie geringste Spuren von Ba, Cr, Fe, Hg und Ni. Der nach dem Sintern bei höherer Temperatur gehämmerte Körper zeigte eine Dichte von $20,670_8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 16 °C. Ein Schliffbild des Rheniumkörpers II zeigt Abb. 1.

¹ Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XLI. Die Atomwärme und die Entropie des Goldes zwischen 12 °K und 273 °K. — P. FRANZOSINI u. K. CLUSIUS, Z. Naturforschg. **18 a**, 1243 [1963].

² U. PIESBERGEN, Inaugural-Dissertation, Universität Zürich, 1960.

³ WM. T. SMITH JR., G. D. OLIVER u. J. W. COBBLE, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5785 [1953]. — M. HOROWITZ u. J. G. DAUNT, Phys. Rev. **91**, 1099 [1953].