

CHEMIE**ÜBER DEN NEGATIVEN TEMPERATURKOEFFIZIENTEN DER
ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT DER LÖSUNGEN**

Von M. USSANOWITSCH

(Vorgelegt von A. N. Frumkin, Mitglied der Akademie, d. 20. X. 1939)

Ein negativer Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Elektrolyte wurde von Arrhenius⁽¹⁾ auf Grund seiner Theorie der elektrolytischen Dissoziation vorausgesagt; die theoretische Schlussfolgerung über die Möglichkeit, sogar Notwendigkeit der Existenz eines negativen Temperaturkoeffizienten wurde von Arrhenius beim Studium der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen der Unterphosphorigen- und Phosphorsäure in breitem Temperaturbereiche experimentell bestätigt.

Im Laufe von 50 Jahren, die seit der Veröffentlichung der Arbeit von Arrhenius verflossen sind, hat sich in der Literatur eine grosse Anzahl von Beispielen angehäuft, wo ein negativer Temperaturkoeffizient auftritt. Interessant ist es zu bemerken, dass mehrere dieser Fälle bei der Untersuchung von wässrigen Lösungen festgestellt worden sind⁽²⁾.

In nichtwässrigen Lösungen war ebenfalls ein negativer Temperaturkoeffizient mehrfach beobachtet; sein Vorhandensein pflegte man gewöhnlich den sog. Anomalien zuzuschreiben; Walden⁽³⁾ behauptet, der negative Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit hänge von der Grösse der dielektrischen Konstante des Lösungsmittels ab, indem er in Lösungsmitteln mit kleinen dielektrischen Konstanten auftrete. Dieser Standpunkt ist auch in den neulich erschienenen Arbeiten vertreten, wie z. B. bei Fuoss⁽⁴⁾ und bei Coolidge und Bent⁽⁵⁾.

Wenden wir uns nun einmal der Geschichte wie auch den faktischen Experimentalangaben zu, so können wir nicht umhin sich darüber zu wundern, wie sich in der Wissenschaft Vorstellungen einbürgern und dann üblich werden, die dem gesamten Tatsachenmaterial widersprechen und lediglich auf voreingenommenen Meinungen beruhen.

Arrhenius hatte bereits als allgemeine Gleichung für die Kurve der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung von der Temperatur eine Funktion ermittelt, die durchs Maximum durchgeht; dieser Kurvengang ist von einer Reihe von Forschern bestätigt worden, darunter auch von Walden⁽⁶⁾. Der negative Temperaturkoeffizient folgt somit schon aus der allgemeinen Form der Leitfähigkeit—Temperaturkurve und kann also, erstens, als Anomalie keineswegs betrachtet werden, zweitens, kann er sich keinesfalls nur auf Lösungsmittel mit kleinen dielektrischen Konstanten beziehen; wie schon bemerkt, wurde ja der negative Temperaturkoeffizient zunächst an wässrigen Lösungen festgestellt.

Schreibt man aus Waldens bekannten Monographien^(3,7) die Lösungsmittel aus, in denen ein negativer Temperaturkoeffizient beobachtet worden war, so erhalten wir folgende äusserst interessante Tabelle, aus der sich ganz zweifellos ergibt, dass der negative Temperaturkoeffizient keinesfalls durch die dielektrische Konstante bestimmt wird.

Lösungsmittel	Dielektr. Konst.	Viskosität
Wasser	81	$\eta_{25} = 1.00$
Acetonitril	36.4	$\eta_{25} = 0.39$
Methylalkohol	35.4	$\eta_{25} = 0.61$
Äthylalkohol	25.4	$\eta_{25} = 1.23$
Flüssiges Ammoniak	22	$\eta_{-33.5} = 0.64$
Aceton	21.2	$\eta_{25} = 0.33$
SO ₂ (flüss.)	14	$\eta_{-33.5} = 0.61$
Methylamin	9.5	$\eta_0 = 0.27$
HCl (flüss.)	8.85	$\eta_{-83} = 0.48$
HBr (flüss.)	6.29	$\eta_{-69} = 0.83$
Äthyläther	4.27	$\eta_{25} = 0.26$

Nimmt man in Betracht, dass die Leitfähigkeit, wie schon Arrhenius annahm, der Viskosität der Lösung umgekehrt proportional ist, d. h. $\kappa = \frac{\sigma}{\eta}$, wo κ die spezifische Leitfähigkeit bedeutet, η — die Viskosität und σ — die sog. «korrigierte» Leitfähigkeit, so erhalten wir für den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit:

$$\frac{1}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial T} = \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T} - \frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial T},$$

d. h. der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist der Differenz zwischen dem Temperaturkoeffizienten von σ und dem der Viskosität gleich. Letzterer ist stets eine negative Grösse, folglich ist $\frac{1}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial T} < 0$, falls $\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T}$, als negative Grösse, dem absoluten Wert nach grösser ist als der Temperaturkoeffizient der Viskosität $\frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial T}$.

Hieraus folgt, dass je weniger sich die Viskosität einer Lösung mit der Temperatur ändert, desto leichter kann ein negativer Temperaturkoeffizient auftreten. Da aber der Temperaturkoeffizient der Viskosität empirischen Angaben nach um so kleiner ist, je kleiner die Viskosität ist, so gelangen wir zur endgültigen Schlussfolgerung, dass der negative Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit (bei gewöhnlicher Temperatur) in Lösungen mit kleiner Viskosität beobachtet werden musste. Dies wird durch die in der Tabelle angebrachten Werte ganz und gar bestätigt.

Weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung können in unseren Arbeiten über die elektrische Leitfähigkeit der ätherischen Lösungen gefunden werden. Beim Studium der binären flüssigen Systeme erhielten wir, z. B., für das System (C₂H₅)₂O—AsCl₃⁽⁸⁾ einen negativen Temperaturkoeffizient bei jeglicher Konzentration, während der Temperaturkoeffizient für das System (C₂H₅)₂O—H₂SO₄⁽⁹⁾ nur bei grossem Überschuss an Äther negativ wird. Diese Tatsachen werden von dem hier dargelegten Standpunkte aus vollständig erklärbar, wenn man in Betracht zieht, dass AsCl₃ eine leicht bewegliche, während H₂SO₄, wie bekannt, eine zähe Flüssigkeit ist.

Eingegangen d. 21. X. 1939.

ZITIERTE LITERATUR

- ¹ Sv. Arrhenius, ZS. phys. Chem., 4, 96 (1889). ² Maltby, ZS. phys. Chem., 18, 133 (1895); Euler, ibid., 21, 257 (1896); Schaller, ibid., 25, 497 (1898); Noyes u. Coolidge, ibid., 46, 323 (1903). ³ P. Walden, Elektrochemie nichtwässrigen Lösungen (1923). ⁴ Fuoss, Chem. Zentrbl., 11, 3486 (1934). ⁵ Coolidge u. Bent, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 505 (1936). ⁶ Walden u. Centnerszwer, ZS. phys. Chem., 39, 513 (1902); Walden, ibid., 73, 257 (1910). ⁷ P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen (1924). ⁸ Ussanowitsch, ZS. phys. Chem., 140, 429 (1929). ⁹ Ussanowitsch, Journ. allgem. Chem. (russ.), 4, 215 (1934).