

### 131. Das intermolekulare Potential von Tetrachlorkohlenstoff

von Peter Luger

(19. III. 62)

**1. Einleitung.** In der vorangegangenen Arbeit<sup>1)</sup> ist über Selbstdiffusionsmessungen an  $\text{CCl}_4$ -Dampf bei verschiedenen Temperaturen berichtet worden. Im folgenden soll nun untersucht werden, welche Rückschlüsse man aus diesen und anderen Messungen auf den Verlauf des intermolekularen Potentials  $\varphi(r)$  von  $\text{CCl}_4$  ziehen kann.  $\varphi(r)$  ist definiert als die potentielle Energie der Wechselwirkung zweier Molekeln, deren Schwerpunkte den Abstand  $r$  voneinander haben; für kleine  $r$  ergibt diese Wechselwirkung bekanntlich eine Abstossung, während für grosse  $r$  die Anziehungskräfte überwiegen. Eine ganze Reihe makroskopischer Eigenschaften einer Substanz ist durch die Gestalt der Funktion  $\varphi(r)$  bestimmt. So lässt sich z. B. der zweite Virialkoeffizient eines Gases auf einfache Weise zur intermolekularen Potentialfunktion in Beziehung setzen. Darüber hinaus erlaubt es der heutige Stand der Theorie der Transporterscheinungen in Gasen, die Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten und der Viskosität zu berechnen, falls der genaue Verlauf von  $\varphi(r)$  gegeben ist. Tatsächlich ist jedoch unsere Kenntnis der Funktion  $\varphi(r)$  sehr unvollkommen. Aus diesem Grunde ist man darauf angewiesen, den wahren Verlauf des intermolekularen Potentials in mehr oder weniger willkürlicher Weise durch eine Modellfunktion zu approximieren; innerhalb des Rahmens eines bestimmten Modelles können dann gewisse Parameter so eingerichtet werden, dass die mit Hilfe von  $\varphi(r)$  berechnete Temperaturabhängigkeit, z. B. der Viskosität  $\eta$ , mit dem experimentell bestimmten Verlauf übereinstimmt. Von einem Modell, das der Wirklichkeit nahekommt, ist dann zu verlangen, dass mit demselben Satz von Parameterwerten, die zur Berechnung von  $\eta$  dienen, auch die gemessenen Werte etwa des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  und des zweiten Virialkoeffizienten  $B(T)$  wiedergegeben werden können. Wir werden im folgenden sehen, dass im Falle des Tetrachlorkohlenstoffs die bekannte LENNARD-JONES'sche Potentialfunktion diese an ein Modell zu stellende Forderung nicht erfüllt, indem sie zwar gestattet, den Temperaturverlauf von  $D$  und  $\eta$  richtig wiederzugeben, bei der Darstellung von  $B(T)$  aber versagt. Dagegen wird es möglich sein, mit Hilfe einer abgeänderten Potentialfunktion, welche der räumlichen Struktur der  $\text{CCl}_4$ -Molekel Rechnung trägt, den gemessenen Verlauf von  $B(T)$  befriedigend darzustellen.

Die LENNARD-JONES'sche Potentialfunktion, die wegen ihrer Einfachheit häufig verwendet wird, ist gegeben durch die Beziehung

$$\varphi(r) = -4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right]. \quad (\text{siehe Fig. 5}) \quad (1)$$

$\sigma$  ist der Abstand, für den  $\varphi(r) = 0$  wird, und entspricht damit dem Stossdurchmesser bei Stössen kleiner Energie;  $\varepsilon$  ist der Minimalwert des Potentials, der bei  $r = 2$  liegt. Für  $r \gg \sigma$  steht der Verlauf des LENNARD-JONES-Potentials in Einklang mit

<sup>1)</sup> P. LUGER, W. KUHN & M. THÜRKAUF, *Helv.* 45, 1103 (1962).

den Forderungen der Quantenmechanik, welche verlangt, dass das Anziehungspotential mit wachsendem  $r$  wie  $r^{-6}$  abnimmt; demgegenüber ist der Term  $r^{-12}$  im Abstoßungsteil der Funktion einigermaßen willkürlich, und in dieser Form lediglich aus Gründen rechnerischer Einfachheit eingeführt.

**2. Beziehung zwischen Selbstdiffusionskoeffizient und Viskosität auf Grund des LENNARD-JONES-Potentiales.** – Die Transportvorgänge in einem verdünnten Gas werden von der verfeinerten kinetischen Theorie mit Hilfe der sogenannten reduzierten Stossintegrale  $\Omega^{(l,s)*}(T^*)$  dargestellt. Diese werden erhalten durch Mittelung über alle möglichen Konstellationen beim Zusammenstoß zweier Molekeln und sind dimensionslose Funktionen der reduzierten Temperatur  $T^* = kT/\varepsilon$  allein ( $k =$  BOLTZMANN-Konstante,  $\varepsilon =$  Energieparameter der Potentialfunktion); sie hängen ausserdem von der Art der zugrundegelegten Potentialfunktion ab. Für den Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  und die Viskosität  $\eta$  liefert die Theorie die Beziehungen

$$D = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(1,1)*}(T^*)} \frac{1}{\varrho}, \quad (2)$$

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)}. \quad (3)$$

( $m =$  Molekelmasse,  $\sigma =$  Stossdurchmesser,  $\varrho =$  Gasdichte)

Die Grössen  $\Omega^{(1,1)*}(T^*)$  und  $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$  sind für das LENNARD-JONES-Potential tabelliert<sup>2)</sup>. Obwohl die Beziehungen (2) und (3) streng genommen nur für einatomige Gase abgeleitet worden sind, ist zu erwarten, dass sie auch im Fall der nahezu kugelförmigen  $\text{CCl}_4$ -Molekel noch mit hinreichender Genauigkeit gelten.

Die Formulierung der Transportkoeffizienten  $D$  und  $\eta$  mit Hilfe der  $\Omega$ -Integrale erlaubt es nun, zunächst aus dem experimentell bestimmten Temperaturverlauf der Viskosität von  $\text{CCl}_4$ -Dampf die Parameter  $\varepsilon$  und  $\sigma$  der Potentialfunktion zu bestimmen. Mit den so ermittelten Parameterwerten kann dann der Selbstdiffusionskoeffizient  $D$  auf Grund von (2) berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen werden. Fig. 1 enthält die von drei verschiedenen Autoren gemessenen Werte von  $\eta(T)$ , die um maximal 4% voneinander abweichen. Ferner ist aufgetragen die mit den Parameterwerten

$$\varepsilon/k = 282^\circ\text{K}, \quad \sigma = 6,10 \text{ \AA} \quad (4)$$

aus (3) berechnete Funktion  $\eta(T)$ , welche die Messgrössen am besten wiedergibt.

In der Tabelle sind die aus eigenen Messungen erhaltenen Werte des Selbstdiffusionskoeffizienten den mit  $\varepsilon/k = 282^\circ\text{K}$ ,  $\sigma = 6,10 \text{ \AA}$  berechneten Werten gegenübergestellt. Die Abweichungen betragen im Mittel nur 3%. Demzufolge sind auch die aus den Diffusionsmengen berechneten LENNARD-JONES-Parameter von denjenigen, welche aus  $\eta(T)$  erhalten wurden, nur wenig verschieden. Ihre Werte betragen, berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\varepsilon/k = 295^\circ\text{K}, \quad \sigma = 6,11 \text{ \AA}. \quad (5)$$

<sup>2)</sup> J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS & R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, New York 1954.

Auch die mit diesen Parametern berechneten Werte des Selbstdiffusionskoeffizienten sind in der Tabelle angegeben. Da sich die Messungen von  $D$  nur über einen verhältnismässig kleinen Temperaturbereich erstrecken, ist die damit durchgeführte Bestimmung von  $\varepsilon/k$  und  $\sigma$  allerdings nicht sehr scharf.

Die Dampfdichte  $\rho$ , welche in Formel (2) vorkommt, wurde berechnet nach der Beziehung

$$\rho = \frac{M}{R T/p + B(T)}, \quad (6)$$

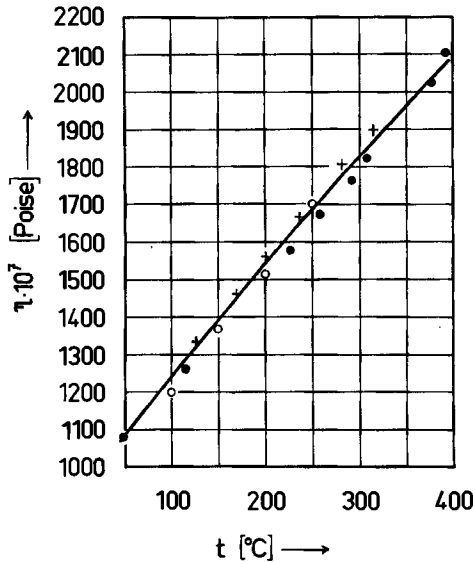


Fig. 1. Viskosität von  $\text{CCl}_4$ -Dampf

- Messungen von BRAUNE & LINKE<sup>3)</sup>
- Messungen von SPERRY & MACK<sup>4)</sup>
- + Messungen von TITANI<sup>5)</sup>

ausgezogene Kurve: mit  $\varepsilon/k = 282^\circ\text{K}$ ,  $\sigma = 6,10 \text{ \AA}$  nach (3) berechnete Viskosität

Experimentelle und berechnete Werte von  $D$

$t$ °C	$p$ Torr	$(D)_{\text{exp.}}$ cm <sup>2</sup> /s	$(D)_{\varepsilon/k = 282}$ $\sigma = 6,10$ cm <sup>2</sup> /s	Abweichung gegenüber $(D)_{\text{exp.}}$	$(D)_{\varepsilon/k = 295}$ $\sigma = 6,11$ cm <sup>2</sup> /s	Abweichung gegenüber $(D)_{\text{exp.}}$
36,50	174,6	0,0945	0,0969	+ 2,5%	0,0943	- 0,2%
52,60	323,4	0,0567	0,0575	+ 1,4%	0,0560	- 1,3%
74,97	674,0	0,0298	0,0311	+ 4,2%	0,0302	+ 1,4%
52,75	174,6	0,1058	0,1076	+ 1,7%	0,1048	- 1,0%
75,00	174,6	0,1189	0,1230	+ 3,3%	0,1198	+ 0,8%

<sup>3)</sup> H. BRAUNE & R. LINKE, Z. physikal. Chem. 148, 195 (1930).

<sup>4)</sup> E. H. SPERRY & E. MACK JR., J. Amer. chem. Soc. 54, 904 (1932).

<sup>5)</sup> T. TITANI, Bull. chem. Soc. Japan 8, 255 (1933).

wobei der zweite Virialkoeffizient  $B(T)$  auf Grund von Messungen zwischen 40° und 90° C durch die folgende Beziehung gegeben ist<sup>6)</sup>:

$$B(T) = 575 - \frac{2,00 \cdot 10^8}{T^2}. \quad (7)$$

( $B(T)$  in  $\text{cm}^3/\text{Mol}$ ,  $T$  in  $^\circ\text{K}$ )

**3. Berechnung des Stossdurchmessers aus RÖNTGEN-Beugungsdaten.** – Im vorangegangenen ist der Stossdurchmesser  $\sigma$  aus dem Temperaturverlauf von  $D$  und  $\eta$  bestimmt worden. Es ist nun interessant, den so erhaltenen Wert zu vergleichen mit den auf Grund von RÖNTGEN-Beugungsmessungen bestimmten geometrischen Daten der  $\text{CCl}_4$ -Molekel. Dabei ist man zunächst versucht, dem Umstand Rechnung zu tragen, dass die tetraedrischen  $\text{CCl}_4$ -Molekeln beim Stoss verschiedene Orientierungen relativ zueinander einnehmen können, wobei sich grössere oder kleinere Mittelpunktsabstände ergeben würden. Berücksichtigt man jedoch die Rotation der Molekel, so scheint es gerechtfertigt, die stossende Molekel als eine Kugel mit einem einheitlichen Stossdurchmesser  $\sigma$  anzusehen. Auf diese Weise kann man für  $\sigma$  in guter Näherung den Durchmesser der der  $\text{CCl}_4$ -Molekel entsprechenden Rotationskugel setzen:

$$\sigma = 2(r_{\text{C-Cl}} + r_{\text{Cl}}). \quad (8)$$

Der Bindungsabstand  $r_{\text{C-Cl}}$  zwischen Kohlenstoff und Chlor im  $\text{CCl}_4$  ist aus RÖNTGEN-Beugungsversuchen zu 1,77 Å bestimmt worden<sup>7)</sup>. Am Kristallgitter von festem  $\text{Cl}_2$  wurde ebenfalls aus RÖNTGEN-Beugungsdaten gefunden, dass die kleinste Distanz, auf die sich die Mittelpunkte zweier nicht zur gleichen Molekel gehörender Cl-Atome nähern können, 2,52 Å beträgt<sup>8)</sup>. Setzt man für den Radius  $r_{\text{Cl}}$  der Chloratome der  $\text{CCl}_4$ -Molekeln die Hälfte dieses Wertes ein, so erhält man

$$\sigma = 2(1,77 + 1,26) = 6,06 \text{ \AA},$$

in guter Übereinstimmung mit dem aus den Transportkoeffizienten berechneten Wert  $\sigma = 6,1 \text{ \AA}$ .

**4. Der Temperaturverlauf des zweiten Virialkoeffizienten.** – Die  $p$ - $V$ -Isothermen realer Gase lassen sich in einem weiten Bereich darstellen durch die Reihenentwicklung

$$pV = RT \cdot [1 + B(T)V^{-1} + C(T)V^{-2} + \dots]. \quad (9)$$

( $V = \text{Molvolumen}$ )

Die Koeffizienten  $B(T)$ ,  $C(T)$ , ... tragen die Bezeichnung zweiter, dritter, ... Virialkoeffizient. Diese Virialkoeffizienten lassen sich aus der Kenntnis der Wechselwirkung zwischen den Molekeln des Gases berechnen; insbesondere der zweite Virialkoeffizient  $B(T)$ , welcher nur von der gegenseitigen Wechselwirkung je zweier Molekeln abhängt, lässt sich in einfacher Weise auf die zwischenmolekulare Potential-

<sup>6)</sup> P. G. FRANCIS & M. L. MCGLASHAN, *Trans. Farad. Soc.* 51, 593 (1954).

<sup>7)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen* (im folgenden mit LB bezeichnet), 6. Aufl. I, 2, S. 12.

<sup>8)</sup> LB, 6. Aufl. I, 3, S. 531.

funktion  $\varphi(r)$  zurückführen. Unter Anwendung des Virialtheorems und des BOLTZMANN'schen  $e$ -Satzes erhält man die Beziehung<sup>9)</sup>

$$B(T) = -2\pi\sigma^3 N_L \int_0^\infty (e^{-\varphi(x)/kT} - 1) x^2 dx, \quad (10)$$

wobei  $x \equiv r/\sigma$ .

$B(T)$  ist für das LENNARD-JONES-Potential als Funktion der Parameter  $\epsilon$  und  $\sigma$  tabelliert<sup>2)</sup>.

In Fig. 2 ist der Temperaturverlauf des zweiten Virialkoeffizienten aufgetragen, wie er sich aus Messungen ergeben hat<sup>6) 10)</sup>; ferner ist die Funktion  $B(T)$  dargestellt, die sich nach (10) berechnet, wenn man für  $\varphi(r)$  das LENNARD-JONES-Potential mit den Parameterwerten  $\epsilon/k = 282^\circ \text{K}$ ,  $\sigma = 6,10 \text{ \AA}$  (aus den Viskositätsmessungen bestimmt) einsetzt. Zwischen gemessenem und berechnetem Verlauf besteht eine ganz erhebliche Diskrepanz; die berechneten Werte von  $B(T)$  sind um mehr als 50% zu klein. Das LENNARD-JONES'sche (6; 12)-Potential, mit dessen Hilfe sich die Transporteigenschaften des  $\text{CCl}_4$ -Dampfes (Selbstdiffusion, Viskosität) in ihrer wechselseitigen Beziehung recht gut wiedergeben lassen, versagt in diesem Fall, wenn man versucht, Transporteigenschaften *und* Gleichgewichtseigenschaften (2. Virialkoeffizient) mit demselben Satz von Parametern darzustellen. Versucht man umgekehrt, durch Variation der LENNARD-JONES-Parameter eine Angleichung an den experimentellen Verlauf des 2. Virialkoeffizienten zu erreichen, so zeigt es sich, dass dies erst mit den Werten  $\epsilon/k = 153^\circ \text{K}$ ,  $\sigma = 12,6 \text{ \AA}$  möglich ist. Da ein derart grosser  $\sigma$ -Wert völlig im Widerspruch steht zu den mit grosser Sicherheit bekannten geometrischen Abmessungen der Molekel, wird man zum Schluss geführt, dass die intermolekulare Potentialfunktion der  $\text{CCl}_4$ -Molekel vom Typus des (6; 12)-Potentials wesentlich abweicht.

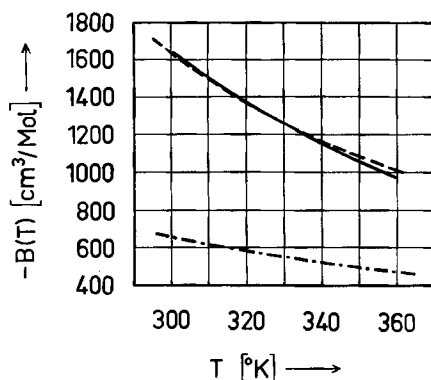


Fig. 2. Zweiter Virialkoeffizient  $B(T)$  von  $\text{CCl}_4$

— gemessener Verlauf

- - - mit Hilfe des LENNARD-JONES-Potentials berechnet ( $\epsilon/k = 282^\circ \text{K}$ ,  $\sigma = 6,10 \text{ \AA}$ )

- · - · mit Hilfe der Potentialfunktion (20a) berechnet ( $\epsilon^*/k = 1503^\circ \text{K}$ ,  $\sigma = 6,10 \text{ \AA}$ ,  $c = 45$ )

<sup>9)</sup> R. BECKER, Theorie der Wärme, Springer 1955.

<sup>10)</sup> J. D. LAMBERT, G. A. H. ROBERTS, J. S. ROWLINSON & V. J. WILKINSON, Proc. Roy. Soc. (London) A 196, 113 (1949).

**5. Eine verbesserte Potentialfunktion für mehratomige, kugelförmige Molekeln, angewandt auf die Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten.** – Bei der Behandlung der zwischenmolekularen Kräfte werden die Molekeln üblicherweise als ausdehnungslose Zentren von Anziehungs- und Abstossungskräften angesehen. Diese Vorstellung ist für einatomige Gase gerechtfertigt; ihre Anwendung auf verhältnismässig grosse, mehratomige Molekeln, wie z. B. die  $\text{CCl}_4$ -Molekel, erscheint jedoch ziemlich problematisch. Haben sich die Mittelpunkte von zwei solchen Molekeln auf eine Distanz  $r$  genähert, die in der Grössenordnung des Molekeldurchmessers liegt, so befinden sich gewisse Teile der Molekel in wesentlich kleinerem, andere in grösserem Abstand voneinander als  $r$ ; da die zwischenmolekularen Kräfte mit wachsendem Abstand sehr rasch abfallen, kompensieren sich die Abweichungen der näheren und der entfernteren Molekelteile nur unvollkommen, so dass die Potentialfunktion insgesamt steiler verläuft, als auf Grund reiner Zentralkräfte zu erwarten wäre. Im folgenden soll für kugelförmige Molekeln eine Potentialfunktion hergeleitet werden, welche diesem Umstand näherungsweise Rechnung trägt.

Die quantenmechanische Theorie der Dispersionskräfte leitet für das Anziehungspotential zweier punktförmiger Oszillatoren im Abstand  $r$  die Beziehung her:

$$\varphi_{\text{anz.}}(r) = -\text{const. } r^{-6}. \quad (11)$$

Um das Anziehungspotential zwischen zwei räumlich ausgedehnten mehratomigen Molekeln zu erhalten, könnten wir uns diese aufgebaut denken aus einer grossen Anzahl von punktförmigen, über die ganze Molekel verteilten Oszillatoren; das gesamte Anziehungspotential ergäbe sich dann durch Integration über die inverse sechste Potenz des Abstandes zwischen je zwei Volumenelementen von Molekel 1 und 2. Um die Schwierigkeiten dieser Integration zu vermeiden, ersetzen wir die Molekel durch ein vereinfachtes Modell, das sich zusammensetzt aus acht einzelnen Anziehungszentren, welche auf den Ecken eines in die Molekel konzentrisch eingebetteten Würfels der Kantenlänge  $s$  liegen (siehe Fig. 3).

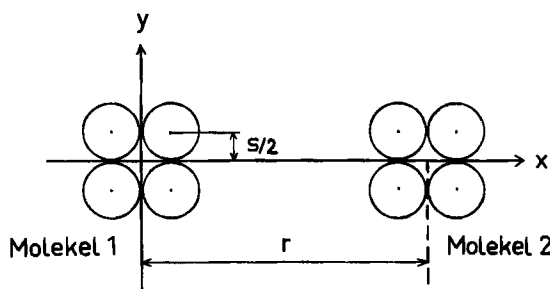


Fig. 3. Modell zur Berechnung der Wechselwirkung zweier  $\text{CCl}_4$ -Molekeln; es sind nur die Kraftzentren mit den  $z$ -Koordinaten  $+s/2$  eingezeichnet

Ist  $q_{ik}$  der Abstand zwischen dem  $i$ -ten Zentrum der Molekel 1 und dem  $k$ -ten Zentrum der Molekel 2, so beträgt das Anziehungspotential zwischen diesen beiden Zentren

$$\varphi'_{\text{anz.}} = -a'/q_{ik}^6. \quad (12)$$

Die Konstante  $a'$  sei für alle Paare gleich gross. Das gesamte Anziehungspotential zwischen den beiden Molekeln beträgt dann

$$\varphi_{anz.} = - \sum_{i,k=1}^8 \frac{a'}{\varrho_{ik}^6} \tag{13}$$

Ist für grosse Abstände  $r$  das Anziehungspotential zwischen Molekel 1 und 2 gegeben durch

$$\varphi_{anz.} = - \frac{a}{r^6}, \quad (r \gg s) \tag{13a}$$

so findet man, da für grosse  $r$  in (13) sämtliche  $\varrho_{ik}$  durch  $r$  ersetzt werden können:

$$64 a' = a \tag{14}$$

und weiter

$$\varphi_{anz.} = - \frac{a}{64} \sum_{i,k=1}^8 \frac{1}{\varrho_{ik}^6} \tag{13b}$$

Die Abstände  $\varrho_{ik}$  können durch  $r$  und  $s$  ausgedrückt werden; gleichzeitig legen wir nun das Molekelmodell endgültig fest durch die weitere Bedingung, dass  $s$  gleich dem halben Stossdurchmesser  $\sigma$  sein soll.  $\sigma$  ist dabei wie üblich definiert als derjenige Abstand der Mittelpunkte zweier Molekeln, bei dem Anziehungs- und Abstossungspotential gleich gross sind. Führen wir ferner den reduzierten Abstand  $x = r/\sigma$  ein, so erhalten wir aus (13b):

$$\varphi_{anz.}(r) = - \frac{a}{r^6} S(x),$$

$$S(x) = x^6 \left[ \frac{1/8}{x^6} + \frac{1/16}{(x-1/2)^6} + \frac{1/16}{(x+1/2)^6} + \frac{1/4}{(x^2+1/4)^3} + \frac{1/8}{[(x-1/2)^2+1/4]^3} + \right. \\ \left. + \frac{1/8}{[(x+1/2)^2+1/4]^3} + \frac{1/8}{(x^2+1/2)^3} + \frac{1/16}{[(x-1/2)^2+1/2]^3} + \frac{1/16}{[(x+1/2)^2+1/2]^3} \right] \tag{15}$$

Die Funktion  $S(x)$  beschreibt die Abweichung des Anziehungspotentials vom  $r^{-6}$ -Verlauf; sie nähert sich, wie man sich leicht überzeugt, für grosse  $x$  asymptotisch dem Wert 1.

Anstelle von  $S(x)$  führen wir nun eine Näherungsfunktion ein in der Gestalt

$$R(x) = 1 + (\phi/x^\nu), \tag{16}$$

wobei wir die Parameter  $\phi$  und  $\nu$  festlegen durch die Bedingungen

$$R(1) \approx S(1); \quad R(2) \approx S(2),$$

woraus man erhält:

$$R(x) = 1 + (4,5/x^3). \tag{16a}$$

In Fig. 4 ist die genaue Funktion  $S(x)$  sowie die Näherung  $R(x)$  dargestellt) Das Anziehungspotential erhält damit die Gestalt

$$\varphi_{anz.}(x) = - \frac{a}{\sigma^6} \left( \frac{1}{x^6} + \frac{4,5}{x^9} \right). \tag{17}$$

Das Abstossungspotential, das nur bei sehr kleinen Distanzen  $r$  wirksam ist, wird meist durch eine hohe negative Potenz des Abstandes wiedergegeben. Die

Theorie der Valenzkräfte zeigt jedoch, dass es in erster Näherung exponentiell von  $r$  abhängt; wir setzen aus diesem Grunde das Abstossungspotential zwischen zwei Kräftezentren  $i$  und  $k$  an in der Form

$$\varphi_{\text{abst.}} = b' e^{-c' e_{ik}}. \quad (18)$$

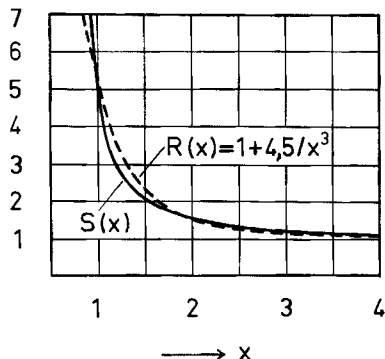


Fig. 4. Verlauf der Funktionen  $S(x)$  und  $R(x)$

Eine Potentialfunktion mit einem Abstossungsteil in dieser Gestalt wurde bereits von BUCKINGHAM & CORNER<sup>11)</sup> verwendet. Das Abstossungspotential zwischen zwei Molekeln, das sich wiederum durch Summieren über alle Paare  $i, k$  ergibt, ersetzen wir durch die Approximation

$$\varphi_{\text{abst.}}(x) = b \cdot e^{-cx}, \quad (x \equiv r/\sigma) \quad (19)$$

wobei  $b$  und  $c$  zunächst frei wählbare Parameter sind. Die totale Potentialfunktion, welche sich aus den Beiträgen für Anziehung und Abstossung zusammensetzt, lautet dann:

$$\varphi(x) = -\frac{a}{\sigma^6} \left( \frac{1}{x^6} + \frac{4,5}{x^9} \right) + b e^{-cx}. \quad (20)$$

Da definitionsgemäss  $\varphi(1) = 0$  ist, können wir  $b$  aus (20) eliminieren; bezeichnen wir ferner den Absolutwert des Anziehungspotentials bei  $x = 1$  mit  $\varepsilon^*$ , so erhalten wir schliesslich  $\varphi(x)$  in der Gestalt

$$\varphi(x) = -\varepsilon^* \left[ \frac{1}{5,5} \left( \frac{1}{x^6} + \frac{4,5}{x^9} \right) - e^{-c(x-1)} \right]. \quad (20a)$$

$(x \equiv r/\sigma)$

Die so gewonnene Potentialfunktion (20a) stellt die Wechselwirkung zwischen zwei nahezu kugelförmigen, mehratomigen Molekülen dar. Auch wenn die potentielle Energie der Anziehung zwischen je einer Untereinheit A der einen Molekel und einer Untereinheit B der anderen Molekel stets der inversen sechsten Potenz des Abstandes AB proportional ist, so gehorcht das totale Anziehungspotential der beiden Molekeln doch nur bei grossen Abständen  $r$  der Molekelschwerpunkte einem  $r^{-6}$ -Gesetz. Bei Distanzen, die mit dem Molekulardurchmesser vergleichbar sind, haben einige Molekülteile eine Entfernung, die bereits wesentlich kleiner ist als  $r$ . Die Wechselwirkung dieser Molekülteile überwiegt die Beiträge der übrigen bei weitem, so dass in diesem Gebiet das Anziehungspotential beträchtlich steiler verläuft als

<sup>11)</sup> R. A. BUCKINGHAM & I. CORNER, Proc. Roy. Soc. (London) A 189, 118 (1947).



$r^{-6}$  (siehe Fig. 5); es kann angenähert durch einen zu  $r^{-9}$  proportionalen Term wiedergegeben werden. Eine entsprechende Feststellung gilt natürlich auch für die Abstossungskräfte.

Die Parameter  $\epsilon^*$ ,  $\sigma$  und  $c$  der Potentialfunktion sind in gewissen Grenzen frei wählbar; doch ist zu beachten, dass  $\sigma$  durch die geometrischen Abmessungen der Molekel ziemlich genau, die Energie  $\epsilon^*$  durch die statische Polarisierbarkeit und das Ionisierungspotential wenigstens annähernd festgelegt ist (siehe unten)

Zur Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten mit Hilfe der verbesserten Potentialfunktion verwenden wir die Beziehung (10), wobei für  $\varphi(x)$  die Funktion (20a) einzusetzen ist. Da der Integrand für wachsende  $x$  rasch gegen Null abfällt, kann (10) mit ausreichender Genauigkeit auf graphischem Weg integriert werden. Es genügt dabei, die Werte bis zu  $x = 3$  zu berücksichtigen. Für  $\sigma$  wurde der aus RÖNTGEN-Beugungsdaten plausibel erscheinende Wert 6,1 Å eingesetzt. Es wurde nun versucht, durch Variation der Parameter  $\epsilon^*$  und  $c$  den experimentell bestimmten Verlauf von  $B(T)$  durch die Funktion (10) darzustellen. Fig. 2 zeigt das Ergebnis. Mit den Parametern  $\epsilon^*/k = 1503^\circ\text{K}$  und  $c = 45$  kann eine gute Angleichung an die gemessenen Werte erzielt werden; die Abweichungen sind im Temperaturbereich zwischen  $300^\circ\text{K}$  und  $350^\circ\text{K}$  kleiner als 3%. Fig. 5 zeigt den Verlauf der mit diesen Parametern berechneten Potentialfunktion (20a).

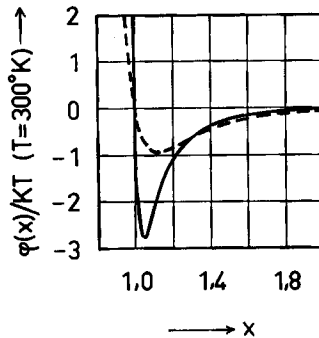


Fig. 5. Intermolekulares Potential von  $\text{CCl}_4$

----- LENNARD-JONES-Potential mit  $\epsilon/k = 282^\circ\text{K}$   
 ——— Potentialfunktion (20a) mit  $\epsilon^*/k = 1503^\circ\text{K}$ ,  $c = 45$

**6. Der Energieparameter, berechnet aus der Theorie der Dispersionskräfte.** – Die quantenmechanische Theorie der Dispersionskräfte liefert für das Anziehungspotential zwischen zwei gleichartigen Molekülen die Näherungsbeziehung

$$\varphi_{\text{anz.}}(r) \simeq -\frac{3}{4} I \alpha^2 r^{-6} \tag{21}$$

Darin bedeutet  $\alpha$  die statische Polarisierbarkeit des Moleküls und  $I$  seine Ionisierungsenergie. Es soll nun das durch (21) gegebene Anziehungspotential verglichen werden mit dem aus dem Verlauf des zweiten Virialkoeffizienten berechneten. In der Potentialfunktion (20a) geht der die Anziehungskräfte beschreibende Term für grosse  $x$  bzw.  $r$  über in

$$\varphi_{\text{anz.}} = -\frac{\epsilon^*}{5,5} x^{-6} = -\frac{\epsilon^*}{5,5} \sigma^6 \cdot r^{-6} \tag{22}$$

Gleichsetzen von (21) und (22) führt auf die Beziehung

$$\varepsilon^* \approx 4,13 I \alpha^2 \sigma^{-6}. \quad (23)$$

Daraus findet man mit  $I = 11,47 \text{ eV}^{12}$ ,  $\alpha = 10,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^{313}$  und  $\sigma = 6,10 \text{ \AA}$ :

$$\varepsilon^*/k = 1110^\circ\text{K}. \quad (24)$$

SLATER & KIRKWOOD<sup>14</sup>) leiteten auf einem etwas anderen Weg für das Anziehungspotential zwischen zwei gleichartigen Molekeln die Formel ab:

$$\varphi_{\text{anz.}}(r) \approx -\frac{3}{4} e^2 a_0^{1/2} \sqrt{N\alpha^3} \cdot r^{-6}. \quad (25)$$

Dabei ist  $a_0 = 0,528 \text{ \AA}$  der BOHR'sche Radius,  $e$  die Elementarladung und  $N$  die Zahl der Valenzelektronen (bei  $\text{CCl}_4$  ist  $N = 32$ ). Gleichsetzen von (22) und (25) und Einsetzen der Zahlenwerte liefert in diesem Falle

$$\varepsilon^*/k = 1790^\circ\text{K}. \quad (26)$$

Die aus der Theorie der Dispersionskräfte berechneten Parameterwerte (24) und (26) stimmen somit in der Grössenordnung mit dem aus dem Verlauf des zweiten Virialkoeffizienten bestimmten Wert  $\varepsilon^*/k = 1503^\circ\text{K}$  überein.

Herrn Prof. W. KUHN danke ich für fördernde Diskussionen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird untersucht, wie weit die LENNARD-JONES'sche Potentialfunktion geeignet ist, die Wechselwirkung zwischen zwei  $\text{CCl}_4$ -Molekeln zu beschreiben. Während man die Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten und der Viskosität von  $\text{CCl}_4$ -Dampf mit demselben Satz von Parametern recht genau wiedergeben kann, liegen die mit diesen Parametern berechneten Werte des zweiten Virialkoeffizienten  $B(T)$  um mehr als 50% zu niedrig; eine Angleichung an den experimentell bestimmten Verlauf ist auf Grund des LENNARD-JONES-Potentials mit physikalisch sinnvollen Parameterwerten nicht möglich. Während man bei der dem LENNARD-JONES-Potential zugrundeliegenden Modellvorstellung die Molekel als punktförmiges Zentrum von Anziehungs- und Abstossungskräften ansieht, wird hier eine abgeänderte Potentialfunktion hergeleitet, wobei die  $\text{CCl}_4$ -Molekel als ein räumlich ausgedehntes System von Kraftzentren behandelt wird. Das auf Grund dieses Modelles berechnete Potential verläuft bei kleinen Molekelabständen wesentlich steiler als das LENNARD-JONES-Potential. Mit der abgeänderten Potentialfunktion lässt sich der gemessene Verlauf von  $B(T)$  befriedigend wiedergeben.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

<sup>12</sup>) K. WATANABE, J. chem. Physics, 26, 542 (1957).

<sup>13</sup>) LB, 6. Aufl. I. 3, S. 515.

<sup>14</sup>) J. C. SLATER & J. G. KIRKWOOD, Physic. Rev. 37, 682 (1931).