# Zur Theorie des Wien-Effektes in nichtassoziierenden Elektrolyten

W. D. KRAEFT, H. ULBRICHT und G. KELBG

Institut für Theoretische Physik der Universität Rostock
Rostock, Deutsche Demokratische Republik

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1591—1600 [1968]; eingegangen am 21. März 1968)

The Wien effect in symmetrical electrolytes is computed. The model used is: rigid charged spheres in a continous solvent. The correlation function is calculated to the order of $E^3$ and $b$ ($E$ field strength, $b = e^2/(D k T a)$-Bjerrum's parameter). The constant $A$ in the formula

$$(\sigma(E) - \sigma(E=0))/\sigma_0(E=0) = A E^2 + B E^4 + \cdots \text{ (here } \sigma_0(E=0))$$

is the conductance of noninteracting ions) is calculated to be of the form

$$A = [e/(k T \varkappa)]^2 \varkappa a\, b (A_0 + \varkappa a A_1(b)) + [e/(k T \varkappa)]^2 (\varkappa \varrho/\pi \eta)(B_0 + \varkappa a B_1(b)).$$

The two parts are the contributions of the relaxation force and of the electrophoresis, respectively. In the case $a = 0$ our result is in agreement with that of Wilson.

WIEN stellte 1927 zuerst eine Abweichung der Leitfähigkeit starker Elektrolyte vom Ohmschen Gesetz bei hohen Feldstärken fest [1]. Der beobachtete Effekt besteht in einer Erhöhung der Leitfähigkeit gegenüber der bei geringeren Feldstärken. Die qualitative Deutung besteht darin, daß der Aufbau der Ionenatmosphäre nicht mehr erfolgen kann (Wien-Effekt [2]). In Elektrolyten, die zur Bildung von Assoziaten neigen, führt eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke ebenfalls zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit, bedingt durch den Zerfall von Assoziaten (Dissoziationsspannungseffekt). Eine umfassende Theorie der Leitfähigkeit würde bei Berücksichtigung beliebiger elektrischer Feldstärken und beliebiger Werte des Bjerrum-Parameters $b = e^2/(D k T a)$ außer der gewöhnlichen Leitfähigkeit und der Bildung von Assoziaten die genannten Effekte beschreiben. Dazu wäre jedoch eine Lösung des Randwertproblems (1), (2) erforderlich, was bisher nicht gelungen ist. Es konnten jedoch einige Spezialfälle behandelt werden.

Im Grenzfall sehr geringer Konzentration gelang FALKENHAGEN die Deutung des Feldstärkeverlaufs der Leitfähigkeit [3]. WILSON [4] berechnete die Leitfähigkeitserhöhung vollsymmetrischer Elektrolyte für alle Potenzen der elektrischen Feldstärke im Falle sehr kleiner Konzentrationen, d.h., ohne Einbeziehung von Kräften kurzer Reichweite, wodurch die Betrachtungen auf Elektrolyte mit kleinem Bjerrum-Parameter beschränkt sind. ONSAGER und KIM erweiterten die Wilsonschen Rechnungen auf unsymmetrische Elektrolyte [4]. FALKENHAGEN und KELBG [5] gelang eine Einbeziehung kurzreichender Kräfte und damit eine Erweiterung der Theorie auf höhere Konzentrationen; die expliziten Rechnungen sind in diesem Falle jedoch nur für die niederen Feldstärkepotenzen mit erträglichem Aufwand auszuführen. FALKENHAGEN und ULBRICHT [6] erweiterten diese Untersuchungen auf unsymmetrische Elektrolyte.

Der Dissoziations-Spannungseffekt wurde von ONSAGER [7] und von ONSAGER und LIU [8] für schwache Elektrolyte im Grenzfall hoher Feldstärken behandelt. Der Fall kleiner Feldstärken, d.h. die gewöhnliche Leitfähigkeit, wurde für alle Potenzen des Bjerrum-Parameters von FUOSS, ONSAGER und SKINNER [9] sowie von KREMP, KRAEFT und EBELING [10] untersucht.

[1] M. WIEN, Ann. Phys. Leipzig (4), **83**, 327 [1927].
[2] H. FALKENHAGEN, Elektrolyte, Leipzig 1953, 2. Aufl., 3. Aufl. in Vorbereitung.
[3] H. FALKENHAGEN, Phys. Z. **32**, 353 [1931].
[4] W. S. WILSON, Dissertation, Yale University 1936. — L. ONSAGER u. S. K. KIM, J. Phys. Chem. **61**, 198 [1957].
[5] H. FALKENHAGEN u. G. KELBG, Ann. Phys. Leipzig (6) **11**, 389 [1953]; Z. Elektrochem. **57**, 609 [1953]; **58**, 653 [1954].
[6] H. FALKENHAGEN u. H. ULBRICHT, Naturwiss. **44**, 277 [1957]; Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. **5**, 723 [1963]. — H. ULBRICHT, Z. Phys. Chem. **228**, 408 [1965]; **229**, 183 [1965]; Wiss. Z. Univ. Rostock, Math. Nat. Reihe **14**, 289 [1965].
[7] L. ONSAGER, J. Chem. Phys. **2**, 599 [1934].
[8] L. ONSAGER u. C. T. LIU, Z. Phys. Chem. **228**, 428 [1965].
[9] R. M. FUOSS u. L. ONSAGER, J. Phys. Chem. **66**, 1722 [1962]; **67**, 621, 628 [1963]; **68**, 1 [1964]. — R. M. FUOSS, L. ONSAGER u. J. F. SKINNER, J. Phys. Chem. **69**, 2581 [1965].
[10] D. KREMP, W. D. KRAEFT u. W. EBELING, Ann. Phys. Leipzig (7) **18**, 246 [1966]. — W. EBELING, W. D. KRAEFT u. D. KREMP, J. Phys. Chem. **70**, 3338 [1966].

In der vorliegenden Mitteilung soll die erste Abweichung der Leitfähigkeit vom Ohmschen Gesetz berechnet werden, d.h. der $A$-Koeffizient des Ausdruckes

$$(\sigma(E) - \sigma(E=0))/\sigma_0(E=0) = A\,E^2 + B\,E^4 + \cdots.$$

Es sollen in der Korrelationsfunktion alle Terme linear im Bjerrum-Parameter berücksichtigt werden. Gegenüber den in [5] durchgeführten Untersuchungen wird hier zusätzlich der Kovolumenbeitrag im Relaxationsanteil der Leitfähigkeit sowie in der Konzentration lineare Beiträge zur Leitfähigkeit aus der Relaxationsfeldstärke und der elektrophoretischen Geschwindigkeit untersucht.

Es werden vollsymmetrische Elektrolyte betrachtet und das übliche Modell verwendet; Geladene starre Kugeln im kontinuierlichen Lösungsmittel.

## 1. Berechnung der Korrelationsfunktion

Als Ausgangspunkt verwenden wir das von KREMP begründete System für die Bestimmung der modifizierten Korrelationsfunktionen $G_{ab}$ [11]. Wir schreiben es für vollständig symmetrische Elektrolyte

$(e_1 = -e_2 = e, \quad 1/\varrho_1 = 1/\varrho_2 = 1/\varrho, \quad n_1 = n_2 = n)$ in der Form

$$2\,\Delta G_{ab} + \frac{2}{k\,T}\,\frac{\partial G_{ab}}{\partial r}\,\frac{\partial V_{ab}}{\partial r} - (e_a - e_b)\,\frac{E}{kT}\,\frac{\partial}{\partial z}\,G_{ab}$$
$$- \frac{4\pi}{D k T}\,n\,e_a \sum_c e_c G_{cb} - \frac{4\pi}{D k T}\,n\,e_b \sum_c e_c G_{ac} = 0\,. \quad (1)$$

Dazu kommt die Randbedingung bei $r = a$ (Kontaktabstand)

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\,G_{ab} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial r}\,(1 + G_{ab}) - (e_a - e_b)\,\frac{E}{2\,k\,T}\,(1 + G_{ab})\cos\vartheta\right]_{r=a} = 0\,. \quad (2)$$

Weiterhin gilt hier wie im folgenden für alle Korrelationsfunktionen $\lim(r \to \infty)\,G_{ab} = 0$. Der Zusammenhang mit der binären Verteilungsfunktion $F_{ab}(\mathfrak{r})$ ist gegeben durch

$$F_{ab} = \exp(-\,V'_{ab}/(k\,T))\,(1 + G_{ab})\,.$$

$V'_{ab}$ ist das Potential starrer Kugeln,

$$\cos\vartheta = \mathfrak{r}\cdot\mathfrak{E}/(r\,E)\,, \quad V_{ab} = e_a\,e_b/(D\,r)\,.$$

[11] D. KREMP, Ann. Phys. Leipzig (7) **17**, 278 [1966]; **18**, 237 [1966].

Wie üblich definieren wir neue Funktionen durch die Beziehungen

$$G = (\tfrac{1}{2})\,(G_{12} + G_{21})\,, \quad U = (\tfrac{1}{2})\,(G_{12} - G_{21})\,,$$
$$F = G_{11} = G_{22}\,. \quad (3)$$

Mit (3) kann man anstelle von (1) und (2) schreiben

$$\Delta G + \frac{a\,b}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\,G - \frac{\varkappa^2}{2}\,G = -\,\frac{\varkappa^2}{2}\,F + \frac{eE}{k\,T}\,\frac{\partial}{\partial z}\,U\,, \quad (4)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\,G + \frac{a\,b}{r^2}\,(1 + G) - \cos\vartheta\,\frac{eE}{k\,T}\,U\right]_{r=a} = 0\,,$$

$$\Delta U + \frac{a\,b}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\,U - \frac{\varkappa^2}{2}\,U = \frac{eE}{k\,T}\,\frac{\partial}{\partial z}\,G\,, \quad (5)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\,U + \frac{a\,b}{r^2}\,U - \cos\vartheta\,\frac{eE}{k\,T}\,(1 + G)\right]_{r=a} = 0\,,$$

$$\Delta F - \frac{a\,b}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\,F - \frac{\varkappa^2}{2}\,F = -\,\frac{\varkappa^2}{2}\,G\,, \quad (6)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\,F - \frac{a\,b}{r^2}\,(1 + F)\right]_{r=a} = 0\,.$$

Dabei ist $\varkappa^{-1} = [(4\pi/DkT)\,\sum_c n_c e_c^2]^{-1/2}$ die Debye-Länge und $b = -\,e_a e_b/(DkTa)$ der Bjerrum-Parameter.

Wir wollen nun nach einer zweifachen Störungsrechnung bezüglich $E$- und $b$-Potenzen die Korrelationsfunktionen $G_{ab}$ bzw. die Funktionen $U$, $G$ und $F$ bis $E^3$ und $b$ bestimmen. Wir bezeichnen unsere Näherungen wie folgt: $U^{10}$ bedeutet z. B. Näherung entsprechend $E^1$ und $b^0$.

Für das Gleichgewicht ($E^0$) ergeben sich bis $b^1$ aus (4) und (6) die bekannten Lösungen

$$G^{01} = (a\,b/r)\,e^{-\varkappa r}\,, \quad F^{01} = -\,(a\,b/r)\,e^{-\varkappa r}\,. \quad (7)$$

Wir verwenden $\mu = eE/(kT)$ und $\alpha^2 = \varkappa^2/2$. Das Problem (5) zerfällt in zwei Anteile für Terme der Ordnung $E$

$$\Delta U^{10} - \alpha^2\,U^{10} = 0\,,$$
$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\,U^{10} - \mu\cos\vartheta\right]_{r=a} = 0\,, \quad (8)$$

$$\Delta U^{11} - \alpha^2\,U^{11} = \mu\cos\vartheta\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\,G^{01} - \frac{a\,b}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\,U^{10}\,, \quad (9)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\,U^{11} + \frac{a\,b}{r^2}\,U^{10} - \mu\cos\vartheta\,G^{01}\right]_{r=a} = 0\,.$$

Als Lösungen von (8) und (9) ergeben sich (unter Verwendung der Methode der Variation der Konstanten)

$$U^{10} = \cos\vartheta\,\frac{\mu\,a^3}{2\,T(\alpha\,a)}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\,\frac{e^{-\alpha r}}{r}\,, \quad (10)$$

$$U^{11} = \cos\vartheta \left[ \frac{\mu a b}{\alpha^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} + c_1 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \frac{e^{-\alpha r}}{r} - \frac{\mu a^4 b}{4\,T(\alpha a)} \left( \frac{1}{r^3} + \frac{\alpha}{r^2} \right) e^{-\alpha r} \right]. \tag{11}$$

Dabei gilt $T(x) = e^{-x}(1 + x + x^2/2)$. $c_1$ wird aus der Randbedingung von (9) bestimmt. Vernachlässigt man höhere $\alpha a$-Potenzen, so erhält man

$$c_1 = -\frac{\mu a b}{\alpha^2} \left( 1 - \frac{3\alpha^2 a^2}{8} \right). \tag{11a}$$

Es sind nun die Probleme (4) und (6) bis zur Ordnung $E^2$ zu lösen. (4) und (6) müssen für eine bestimmte Ordnung bezüglich $E$ und $b$ entkoppelt werden. Zu dem Zweck definieren wir

$$G - F = g\,, \quad G + F = h\,. \tag{12}$$

Mit (12) erhalten wir aus (4) und (6) durch Addition bzw. Subtraktion

$$\Delta g^{20} - \varkappa^2 g^{20} = \mu \frac{\partial}{\partial z} U^{10}\,, \quad \left[ \frac{\partial}{\partial r} g^{20} - \mu \cos\vartheta\, U^{10} \right]_{r=a} = 0; \tag{13}$$

$$\Delta h^{20} = \mu \frac{\partial}{\partial z} U^{10}\,, \quad \left[ \frac{\partial}{\partial r} h^{20} - \mu \cos\vartheta\, U^{10} \right]_{r=a} = 0; \tag{14}$$

$$\Delta g^{21} - \varkappa^2 g^{21} = \mu \frac{\partial}{\partial z} U^{11} - \frac{a b}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} h^{20}\,, \quad \left[ \frac{\partial}{\partial r} g^{21} + \frac{a b}{r^2} h^{20} - \mu \cos\vartheta\, U^{11} \right]_{r=a} = 0; \tag{15}$$

$$\Delta h^{21} = \mu \frac{\partial}{\partial z} U^{11} - \frac{a b}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} g^{20}\,, \quad \left[ \frac{\partial}{\partial r} h^{21} + \frac{a b}{r^2} g^{20} - \mu \cos\vartheta\, U^{11} \right]_{r=a} = 0\,. \tag{16}$$

---

Wir beginnen mit der Lösung von (13). Es gilt zunächst

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} &= \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\vartheta}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta}\,, \\ \frac{\partial}{\partial z} [\cos\vartheta\, f(r)] &= \frac{2}{3} P_2(\cos\vartheta) \left( \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} - \frac{f}{r} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} + \frac{2f}{r} \right), \\ \frac{\partial}{\partial z} [P_2(\cos\vartheta)\, f(r)] &= \frac{3}{5} P_3(\cos\vartheta) \left( \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} - \frac{2f}{r} \right) + \frac{2}{5} \cos\vartheta \left( \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} + \frac{3f}{r} \right). \end{aligned} \tag{17}$$

Für die Legendre-Polynome $P_n(\cos\vartheta)$ gilt die Eigenwertgleichung

$$-\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left( \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} P_n(\cos\vartheta) \right) = n(n+1)\, P_n(\cos\vartheta)\,. \tag{18}$$

Dabei ist $P_0 = 1$, $P_1 = \cos\vartheta$, $P_2 = \frac{1}{2}(3\cos^2\vartheta - 1)$, $P_3 = \frac{1}{2}(5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)$ und es gilt

$$\cos^2\vartheta = \tfrac{2}{3} P_2 + \tfrac{1}{3}; \quad \cos\vartheta\, P_2 = \tfrac{3}{5} P_3 + \tfrac{2}{5} P_1\,. \tag{18a}$$

Die Inhomogenität von (13) schreibt sich mit (17) und (10)

$$\mu \frac{\partial}{\partial z} U^{10} = \frac{a^3 \mu^2}{2\,T(\alpha a)} \left\{ \frac{2}{3} \left( \frac{3}{r^3} + \frac{3\alpha}{r^2} + \frac{\alpha^2}{r} \right) e^{-\alpha r} P_2(\cos\vartheta) + \frac{\alpha^2}{3} \frac{e^{-\alpha r}}{r} \right\}. \tag{19}$$

Die Lösung von (13) muß also Terme mit $P_0$ und solche mit $P_2$ enthalten, auch in der Lösung der homogenen Gleichung. Es folgt

$$g^{20} = c_3 \frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{a^3 \mu^2}{6\,T(\alpha a)} \frac{e^{-\alpha r}}{r} + P_2(\cos\vartheta) \left\{ c_2 \left( \frac{3}{r^3} + \frac{3\varkappa}{r^2} + \frac{\varkappa^2}{r} \right) e^{-\varkappa r} - \frac{2 a^3 \mu^2}{3 \varkappa^2 T(\alpha a)} \left( \frac{3}{r^3} + \frac{3\alpha}{r^2} + \frac{\alpha^2}{r} \right) e^{-\alpha r} \right\}. \tag{20}$$

Die Konstanten $c_2$ und $c_3$ werden aus der Randbedingung (13) bestimmt, die wegen der linearen Unabhängigkeit der Legendre-Polynome in zwei Gleichungen zerfällt. Beachtet man noch (18a), so ergeben sich für die ersten $\varkappa a$-Potenzen

$$c_2 = \tfrac{1}{3}(a^3 \mu^2/\alpha^2)(1 + \tfrac{1}{6}\alpha^2 a^2); \quad c_3 = \tfrac{1}{3} a^3 \mu^2\,. \tag{20a}$$

Für das Problem (14) ergibt sich als Lösung entsprechend

$$h^{20} = \frac{c_5}{r} + \frac{a^3 \mu^2}{6\,T(\alpha a)} \frac{e^{-\alpha r}}{r} + P_2(\cos\vartheta) \left\{ \frac{c_4}{r^3} + \frac{2 a^3 \mu^2}{3 \varkappa^2 T(\alpha a)} \left( \frac{3}{r^3} + \frac{3\alpha}{r^2} + \frac{\alpha^2}{r} \right) e^{-\alpha r} \right\}. \tag{21}$$

Die Konstanten folgen zu

$$c_4 = -(a^3 \mu^2/\alpha^2)(1 - \tfrac{1}{6}\alpha^2 a^2); \quad c_5 = 0\,. \tag{21a}$$

Der nächste Schritt besteht in der Lösung von (15). Aus (11) und (21) erhalten wir mit (17) für die Inhomogenität von (15)

$$\begin{aligned}\mu \frac{\partial}{\partial z} U^{11} - \frac{a\,b}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} h^{20} &= \frac{2\,\mu^2 a\,b}{3\alpha^2} P_2(\cos\vartheta)\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)\\
&+ \frac{2\,\mu\,c_1}{3} P_2(\cos\vartheta)\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}\frac{e^{-\alpha r}}{r} - \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\frac{e^{-\alpha r}}{r}\right) + \frac{\mu^2 a^4 b}{6\,T(\alpha a)} P_2(\cos\vartheta)\left(\frac{4}{r^4} + \frac{4\,\alpha}{r^3} + \frac{\alpha^2}{r^2}\right) e^{-\alpha r}\\
&+ P_2(\cos\vartheta)\frac{3\,a\,b\,c_4}{r^6} + \frac{2\,\mu^2 a^4 b P_2}{3\,\varkappa^2\,T(\alpha a)}\left(\frac{9}{r^6} + \frac{9\,\alpha}{r^5} + \frac{4\,\alpha^2}{r^4} + \frac{\alpha^3}{r^3}\right) e^{-\alpha r}\\
&+ \frac{2\,\mu^2 a\,b}{3}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \frac{\mu\,c_1\,\alpha^2}{3}\frac{e^{-\alpha r}}{r} + \frac{\mu^2 a^4 b}{12\,T(\alpha a)}\left(\frac{1}{r^4} + \frac{\alpha}{r^3} + \frac{\alpha^2}{r^2}\right) e^{-\alpha r} + \frac{\mu^2 a^4 b}{6\,T(\alpha a)}\left(\frac{1}{r^4} + \frac{\alpha}{r^3}\right) e^{-\alpha r}.\end{aligned} \tag{22}$$

Die Lösung von (15) wird gebildet aus den Lösungen der homogenen Diff-Gl. und den partikulären Integralen für die Inhomogenität (22). Die partikulären Integrale können nach Anhang I konstruiert werden. Es ergibt sich

$$\begin{aligned}g^{21} &= c_7\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + c_6\left(\frac{3}{r^3} + \frac{3\,\varkappa}{r^2} + \frac{\varkappa^2}{r}\right) e^{-\varkappa r} P_2(\cos\vartheta) - \frac{\mu^2 a\,b}{3\,\varkappa} e^{-\varkappa r}\\
&- \frac{\mu\,c_1}{3}\frac{e^{-\alpha r}}{r} + \frac{\mu^2 a^4 b}{8\,T(\alpha a)}\left\{\frac{e^{-\alpha r}}{r^2} + \frac{5\,\varkappa}{12}\left(-\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\,\mathrm{Ei}((\varkappa-\alpha)\,r) + \frac{e^{\varkappa r}}{r}\,\mathrm{Ei}(-(\varkappa+\alpha)\,r)\right)\right\}\\
&- \frac{2\,\mu^2 a\,b}{3\,\varkappa^2}\left(\frac{1}{r} + \varkappa\right) e^{-\varkappa r} P_2(\cos\vartheta) - \frac{4\,\mu\,c_1}{3\,\varkappa^2}\left(\frac{3}{r^3} + \frac{3\,\alpha}{r^2} + \frac{\alpha^2}{r}\right) e^{-\alpha r} P_2(\cos\vartheta)\\
&+ \frac{a\,b\,c_4}{2}\left\{\frac{1}{r^4} + \frac{\varkappa^2}{8\,r^2} + \frac{\varkappa^2}{16}\,Q(\varkappa r, 0)\right\} P_2(\cos\vartheta)\\
&+ \frac{\mu^2 a^4 b}{3\,T(\alpha a)}\left\{\left(\frac{3}{\varkappa^2 r^4} + \frac{45}{64\,\alpha\,r^3} + \frac{27}{32\,r^2}\right) e^{-\alpha r} + \frac{43}{128\,\alpha}\,Q(\varkappa r, \alpha r)\right\} P_2(\cos\vartheta).\end{aligned} \tag{23}$$

Dabei wurde zur Abkürzung gesetzt

$$\left.\begin{matrix} Q(\varkappa r, \alpha r)\\ R(\varkappa r, \alpha r)\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}-\\+\end{matrix}\right\} e^{-\varkappa r}\left(\frac{3}{r^3} + \frac{3\,\varkappa}{r^2} + \frac{\varkappa^2}{r}\right)\mathrm{Ei}((\varkappa-\alpha)\,r) + e^{\varkappa r}\left(\frac{3}{r^3} - \frac{3\,\varkappa}{r^2} + \frac{\varkappa^2}{r}\right)\mathrm{Ei}(-(\varkappa+\alpha)\,r). \tag{24}$$

Für die Konstanten folgt aus der Randbedingung (15)

$$c_6 = -\tfrac{8}{3}\,\mu^2 a\,b/\varkappa^4 + \tfrac{1}{2}\,\mu^2 a^3 b/\varkappa^2; \quad c_7 = -\tfrac{1}{3}\,\mu^2 a\,b/\alpha^2 + \tfrac{1}{4}\,\mu^2 a^3 b\,. \tag{23a}$$

Entsprechend folgt als Lösung für das Randwertproblem (16) unter Benutzung von (11), (17), (20) und Anhang III

$$\begin{aligned}h^{21} &= \frac{c_9}{r} + \frac{c_8}{r^3} P_2(\cos\vartheta) + \frac{2\,\mu^2 a\,b}{3\,\varkappa^2}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \frac{\mu\,c_1}{3}\frac{e^{-\alpha r}}{r} + \frac{\mu^2 a^4 b}{12\,T(\alpha a)}\left(-\frac{e^{-\alpha r}}{2\,r^2} + \frac{3\,\alpha}{2}\frac{e^{-\alpha r}}{r} + \frac{3}{2}\,\alpha^2\,\mathrm{Ei}(-\alpha r)\right)\\
&+ \frac{c_3\,a\,b}{2}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r^2} - \frac{\varkappa}{r} e^{-\varkappa r} - \varkappa^2\,\mathrm{Ei}(-\varkappa r)\right) + \frac{4\,\mu^2 a\,b}{3\,\varkappa^4}\left(\frac{3}{r^3} + \frac{3\,\varkappa}{r^2} + \frac{\varkappa^2}{r}\right) e^{-\varkappa r} P_2(\cos\vartheta)\\
&+ \frac{4\,\mu\,c_1}{3\,\varkappa^2}\left(\frac{3}{r^3} + \frac{3\,\alpha}{r^2} + \frac{\alpha^2}{r}\right) e^{-\alpha r} P_2(\cos\vartheta) + \frac{\mu^2 a^4 b}{15\,T(\alpha a)}\left\{\left(-\frac{15}{\varkappa^2 r^4} + \frac{3}{2\,\alpha\,r^3} + \frac{17}{8\,r^2} + \frac{\alpha}{8\,r} - \frac{\alpha^2}{16} + \frac{\alpha^3 r}{16}\right) e^{-\alpha r}\right.\\
&\left.+ \frac{1}{16}\,\alpha^4 r^2\,\mathrm{Ei}(-\alpha r)\right\} P_2(\cos\vartheta) + \frac{a\,b\,c_2}{5}\left\{\left(\frac{15}{2\,r^4} + \frac{35\,\varkappa}{10\,r^3} + \frac{3\,\varkappa^2}{8\,r^2} - \frac{\varkappa^3}{8\,r} + \frac{\varkappa^4}{16} - \frac{\varkappa^5 r}{16}\right) e^{-\varkappa r}\right.\\
&\left.- \frac{\varkappa^6 r^2}{16}\,\mathrm{Ei}(-\varkappa r)\right\} P_2(\cos\vartheta).\end{aligned} \tag{25}$$

Für die Konstanten folgt aus der Randbedingung (16)

$$c_8 = \mu^2 a\,b/\alpha^4 - \tfrac{3}{4}\,\mu^2 a^3 b/\alpha^2; \quad c_9 = 0\,. \tag{25a}$$

Wir haben uns nun wieder dem Problem (5) zuzuwenden, um die $E^3$-Terme zu bestimmen. Für die Ordnung $b^0$ erhalten wir die Gleichung

$$\Delta U^{30} - \frac{\varkappa^2}{2}\,U^{30} = \mu\,\frac{\partial}{\partial z}\,G^{20}\,, \quad \left[\frac{\partial}{\partial r}\,U^{30} - \mu\cos\vartheta\,G^{20}\right]_{r=a} = 0\,. \tag{26}$$

Die Inhomogenität von (26) ist mit (12), (20) und (21) zu bestimmen durch

$$G^{20} = \frac{1}{2} P_2(\cos\vartheta) \left\{ c_2 \left( \frac{3}{r^3} + \frac{3\varkappa}{r^2} + \frac{\varkappa^2}{r} \right) e^{-\varkappa r} + \frac{c_4}{r^3} \right\} + \frac{1}{2} c_3 \frac{e^{-\varkappa r}}{r} . \tag{27}$$

Durch Abspalten der Ableitung $\partial/\partial z$ erhält man mit Anhang I

$$U^{30} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\mu c_2}{2(\varkappa^2 - \alpha^2)} \left( \frac{3}{r^3} + \frac{3\varkappa}{r^2} + \frac{\varkappa^2}{r} \right) e^{-\varkappa r} P_2(\cos\vartheta) - \frac{\mu c_4}{2\alpha^2 r^3} P_2(\cos\vartheta) + \frac{\mu c_3 e^{-\varkappa r}}{2(\varkappa^2 - \alpha^2) r} \right\}$$
$$- c_{10} \cos\vartheta \left( \frac{1}{r^2} + \frac{\alpha}{r} \right) e^{-\alpha r} - \frac{2}{5} c_{11} P_3(\cos\vartheta) \left( \frac{15}{r^4} + \frac{15\alpha}{r^3} + \frac{6\alpha^2}{r^2} + \frac{\alpha^3}{r} \right) e^{-\alpha r} . \tag{28}$$

Bei Beachtung von (17) erhalten wir aus der Randbedingung von (26) für die Konstanten

$$c_{10} = -\tfrac{3}{10} a^3 \mu^3/\alpha^2 ; \quad c_{11} = -\tfrac{1}{2} \mu^3 a^3/\alpha^4 . \tag{28a}$$

Für die Ordnung $b^1$ folgen für $E^3$-Terme aus (5) die Gleichungen

$$\Delta U^{31} - \frac{\varkappa^2}{2} U^{31} = \mu \frac{\partial}{\partial z} G^{21} - \frac{a\,b}{r^2} \frac{\partial U^{30}}{\partial r} , \quad \left[ \frac{\partial}{\partial r} U^{31} - \mu \cos\vartheta\, G^{21} + \frac{a\,b}{r^2} U^{30} \right]_{r=a} = 0 . \tag{29}$$

$G^{21}$ und $U^{30}$ sind durch (12), (23), (25) und (28) gegeben. In der Inhomogenität von (29) treten unter Beachtung von (17) $P_1$- und $P_3$-Terme auf. Die entsprechenden partikulären Integrale können nach Anhang II und IV konstruiert werden. Wie in Abschnitt 2 gezeigt wird, benötigen wir zur Berechnung der Leitfähigkeit die $P_3$-Terme von $U^{31}$ nicht wegen der Orthogonalität der Legendre-Polynome. Weiterhin lassen wir von den partikulären Lösungen der Gl. (29) diejenigen Terme fort, die Beiträge zu höheren $\varkappa a$-Potenzen in der Leitfähigkeit geben. Die entsprechend abgekürzte Lösung $U^{31}$ lautet

$$U^{31} = \cos\vartheta \left\{ -\frac{\mu a b c_4}{40 r^3} + \frac{3}{5} \frac{\mu^3 a b}{\varkappa^2} e^{-\varkappa r} + \left( \frac{2}{3} \frac{\mu^3 a b}{\varkappa^4} - \frac{\mu c_7}{\varkappa^2} - \frac{2}{5} \mu c_6 \right) \right.$$
$$\cdot \left( \frac{\varkappa}{r} + \frac{1}{r^2} \right) e^{-\varkappa r} - \frac{11}{40} \frac{\mu a b c_2}{r^3} e^{-\varkappa r} - \frac{c_{10}\, a b}{2 r^3} e^{-\alpha r} + c_{12} \left( \frac{1}{r^2} + \frac{\alpha}{r} \right) e^{-\alpha r} - \frac{\mu\, a\, b\, c_3}{2\varkappa^2 r^3} e^{-\varkappa r} \tag{30}$$
$$\left. + \text{höhere } \varkappa a\text{-Terme} \right\} + P_3\text{-Terme.}$$

Die Konstante $c_{12}$ folgt aus der Randbedingung (29), wobei alle zu $\cos\vartheta$ proportionalen Terme berücksichtigt werden. Mit (18a) erhalten wir für die ersten $\varkappa a$-Potenzen

$$c_{12} = -\tfrac{3}{5} \mu^3 a\, b/\alpha^4 + \tfrac{9}{40} \mu^3 a^3 b/\alpha^2 . \tag{30a}$$

Damit ist die Berechnung der Korrelationsfunktionen bis zu der geforderten Ordnung abgeschlossen. Insbesondere ist $U$ durch (10), (11), (28) und (30) bestimmt und mit (3) auch die für das weitere benötigte Differenz $G_{12} - G_{21}$.

## 2. Berechnung des Relaxatitonsanteils der Leitfähigkeit

Die Relaxationskraft auf ein Ion der Sorte $a$ berechnet sich mit der Verteilungsfunktion $F_{ab}$ nach der Formel

$$\delta\mathfrak{F}_a = \sum_b n_b \int \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}_a} (V_{ab} + V'_{ab}) F_{ab}\, d\mathfrak{r}_b = e_a\, \delta\mathfrak{E} + \delta\mathfrak{F}_a^{\text{Vol}} , \tag{31}$$

wobei $\delta\mathfrak{E}$ die Zusatzfeldstärke darstellt und $\delta\mathfrak{F}_a^{\text{Vol}}$ die durch das Ionenvolumen bedingte Zusatzkraft. Die Stromdichte schreibt sich unter Berücksichtigung der Relaxationskraft

$$j_{\text{R}} = \sum_a n_a e_a v_a = (n_1 e_1/\varrho_1)(e_1 E - \delta F_1) + (n_2 e_2/\varrho_2)(e_2 E - \delta F_2) . \tag{32}$$

Wegen der Beschränkung auf vollständig symmetrische Elektrolyte ergibt sich

$$j_{\text{R}} = (2 n e^2/\varrho) E - (n e/\varrho)(\delta F_1 - \delta F_2) . \tag{33}$$

Der rotationssymmetrische Anteil von $F_{ab} = \exp\{- V'_{ab}/kT\}\,(1 + G_{ab})$ sowie die Terme proportional zu $E^2$ und $P_3(\cos\vartheta)$ geben keinen Beitrag zur Stromdichte wegen der Orthogonalität der Legendre-Polynome. Es resultiert eine Kraftkomponente nur in $z$-Richtung, $\partial/\partial \mathfrak{r}_a \to \partial/\partial z$. Nach Ausführung der Winkelintegration ergibt sich für den elektrischen Anteil der Zusatzkraft

$$(\delta F_1 - \delta F_2)_{\mathrm{el}} = 2\,n \cdot \frac{4\,\pi}{3} \cdot \frac{e^2}{D} \int_a^\infty (\bar{U}^{10} + \bar{U}^{11} + \bar{U}^{30} + \bar{U}^{31})\,\mathrm{d}r\,. \tag{34}$$

Dabei gilt $U = \bar{U}\cos\vartheta + \bar{\bar{U}}\,P_3(\cos\vartheta)$.

Es folgt

$$\int_a^\infty (\bar{U}^{10} + \bar{U}^{11})\,\mathrm{d}r = \frac{3\,e D E}{4\,\pi\,n\,e^2}\left\{\frac{\varkappa a b}{3(2+\sqrt{2})} - \frac{\varkappa^2 a^2}{12}(1 + 2\,b)\right\}, \tag{35}$$

$$\int_a^\infty \bar{U}^{30}\,\mathrm{d}r = \mu^3\,b\,0\,(\varkappa^{-1})\,, \qquad \int_a^\infty \bar{U}^{31}\,\mathrm{d}r = \left\{\frac{\mu^3 a b}{\varkappa^3}\,\frac{6}{5}\left(\sqrt{2} - \frac{3}{2}\right) + \mu^3\,b\,0\,(\varkappa^{-1})\right\}. \tag{36}$$

Für den Volumenanteil folgt mit der Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial r}\,V'_{ab}\exp\{- V'_{ab}/k\,T\} = -\,k\,T\,\delta(r - a)\,,$$

$$(\delta F_1 - \delta F_2)_{\mathrm{Vol}} = -\,2\,n\,k\,T \cdot \frac{4\,\pi}{3}\,a^2(\bar{U}^{10}(a) + \bar{U}^{11}(a) + \bar{U}^{30}(a) + \bar{U}^{31}(a))\,. \tag{37}$$

Es ergibt sich

$$(\delta F_1 - \delta F_2)_{\mathrm{Vol}} = e\,E\,\frac{\varkappa^2 a^2}{6}\left(\frac{1}{b} + \frac{1}{4} - \frac{17}{80}\,b\right) - e\,E\,0\,(\varkappa^3)\left(\frac{e E}{k T \varkappa}\right)^2. \tag{38}$$

Dabei ist $\bar{U}^{30}(a) = 0$, $\bar{U}^{31}(a) = \mu^3\,b\,0\,(\varkappa^{-1})$. Der in $E$ lineare Term in (38) wurde durch Reihenentwicklung aus [10], Gl. (4) bestimmt, um den in $b$ linearen Term zu gewinnen. Der entsprechende Beitrag im $E^3$-Term müßte aus $U^{32}$ bestimmt werden.

Für die Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Relaxationskraft ergibt sich mit $\sigma_{\mathrm{R}} = j_{\mathrm{R}}/E$ und $\sigma_0 = 2\,n\,e^2/\varrho$ (Leitfähigkeit ohne Wechselwirkung)

$$\begin{aligned}\sigma_{\mathrm{R}} = \sigma_0 \Big[1 &- \frac{\varkappa a b}{3(2+\sqrt{2})} + \frac{\varkappa^2 a^2}{12}(1 + 2\,b) - \frac{\varkappa^2 a^2}{12}\left(\frac{1}{b} + \frac{1}{4} - \frac{17}{80}\,b\right) \\ &+ \frac{\varkappa a b}{10(3 + 2\sqrt{2})}\left(\frac{e E}{k T \varkappa}\right)^2 + [b\,0\,(\varkappa^3) + 0\,(\varkappa^3) + c_{13}\,\varkappa^2 a^2 b]\left(\frac{e E}{k T \varkappa}\right)^2\Big].\end{aligned} \tag{39}$$

$c_{13}$ wäre durch die Beziehung $c_{13} = \frac{4}{3\,b}\,\pi n\,(kT/eE)^3\,\bar{U}^{32}(a)$ zu bestimmen.

Die Terme in der eckigen Klammer bedeuten: 1. Leitfähigkeit ohne Wechselwirkung, 2. + 3. Grenzgesetz der gewöhnlichen Leitfähigkeit mit Korrektur, 4. Kovolumenbeitrag der gewöhnlichen Leitfähigkeit, 5. + 6. ,,Grenzgesetz" und Korrektur der ersten Abweichung vom Ohmschen Gesetz, 7. +. 8. Kovolumenbeitrag zu diesem Term.

## 3. Berechnung des elektrophoretischen Anteils der Leitfähigkeit

Wir berechnen jetzt die Geschwindigkeit, die am Ort des Ions $a$ von den Ionen der Wolke erzeugt wird. Als Ausgangspunkt soll die Formel dienen [12]

$$\mathfrak{v}_a^{\mathrm{El}} = \sum_b n_b \int \frac{1}{8\,\pi\,\eta\,r}\left(\delta + \frac{\mathfrak{r}\mathfrak{r}}{r^2}\right)\mathfrak{K}_b\,F_{ab}\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_b\,, \tag{40}$$

[12] W. EBELING, Wiss. Z. Univ. Rostock, Math. Nat. Reihe 14, 271 [1965].

$\eta$ Viskosität des Lösungsmittels, $\mathfrak{K}_b$ Kraft auf ein Ion in der Ionenwolke. Es gilt

$$\mathfrak{K}_b = e_b \mathfrak{E} - \frac{k\,T}{F_{ab}} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}_b} F_{ab} - \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}_b} (V_{ab} + V'_{ab}) - \sum_c n_c \int \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}_b} (V_{bc} + V'_{bc}) \frac{F_{abc}}{F_{ab}} \, d\mathfrak{r}_c \,. \tag{41}$$

Vernachlässigt man Terme von höherer Ordnung in der Konzentration, so folgt mit

$$F_{ab} = \exp\{- V'_{ab}/k\,T\}\,(1 + G_{ab})\,; \qquad \mathfrak{r} = \mathfrak{r}_a - \mathfrak{r}_b$$

$$\mathfrak{v}_a^{\mathrm{El}} = \sum_b n_b \int \frac{1}{8\pi\eta r} \left(\delta + \frac{\mathfrak{r}\mathfrak{r}}{r^2}\right) \exp\{- V'_{ab}/k\,T\} \left\{G_{ab} e_b \mathfrak{E} + k\,T \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}} G_{ab} + G_{ab} \frac{\partial V_{ab}}{\partial \mathfrak{r}}\right\} d\mathfrak{r} \,. \tag{42}$$

Es existiert nur die $z$-Komponente von $\mathfrak{v}_a^{\mathrm{El}}$. Diese schreibt sich

$$\begin{aligned} v_a^{\mathrm{El}} = \sum_b n_b \frac{2\pi}{8\pi\eta} \int_a^\infty \int_0^\pi r\, dr \sin\vartheta\, d\vartheta \Big[ & e_b G_{ab} E (1 + \cos^2\vartheta) + 2\,k\,T \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial r} G_{ab} \\ & - \frac{k\,T}{r} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} G_{ab} + 2\, G_{ab} \cos\vartheta \frac{\partial V_{ab}}{\partial r} \Big] \,. \end{aligned} \tag{43}$$

In (43) ist $G_{ab}$ nach (3) zu ersetzen. Für den ersten Term in der eckigen Klammer haben wir $P_0$- und $P_2$-Terme zu berücksichtigen, für alle anderen geben nur die $P_1$-Terme Beiträge. Um die berechneten Funktionen $F$, $G$, $U$ ausnutzen zu können, gehen wir zur Leitfähigkeit über. Der elektrophoretische Anteil berechnet sich zu

$$\sigma^{\mathrm{El}} = j^{\mathrm{El}}/E = (n\,e/E)\,(v_1^{\mathrm{El}} - v_2^{\mathrm{El}}) \,. \tag{44}$$

Für die $E^0$-Beiträge des ersten Terms in der eckigen Klammer von (43) ergibt sich unter Verwendung von (7) und $\sigma_0 = 2ne^2/\varrho$ (Leitfähigkeit ohne Wechselwirkung)

$$\frac{\Delta_1 \sigma^{\mathrm{El}}}{\sigma_0} = - (\varkappa\,\varrho/6\,\pi\,\eta)\,(1 - \varkappa\,a) \,. \tag{45}$$

Für die $E^2$-Beiträge desselben Termes folgt nach Ausführung der Winkelintegration unter Verwendung von (3) und (12)

$$\Delta_2 \sigma^{\mathrm{El}} = - \int_a^\infty \frac{\pi n^2 e^2}{2\pi\eta} r\, dr \left[\frac{8}{3} (\bar{g}^{20} + \bar{g}^{21}) + \frac{4}{15} (\bar{\bar{g}}^{20} + \bar{\bar{g}}^{21})\right] \tag{46}$$

mit $g = \bar{g} + \bar{\bar{g}}\, P_2(\cos\vartheta)$.

Die Rechnung ergibt, daß die $g^{20}$-Beiträge von höherer Ordnung in $\varkappa a$ sind und werden deshalb weggelassen. Die Ausführung der Integration ergibt für die $g^{21}$-Terme

$$\frac{\Delta_2 \sigma^{\mathrm{El}}}{\sigma_0} = \left(\frac{\mu}{\varkappa}\right)^2 \frac{\varkappa\,\varrho}{60\,\pi\,\eta} \left(3 - 2\sqrt{2} + 0\,(\varkappa^2)\right) . \tag{47}$$

Für die übrigen Terme von (43) erhalten wir mit (44) nach Ausführung der Winkelintegration und einer partiellen Integration mit $G_{ij} = \bar{G}_{ij} \cos\vartheta + \bar{\bar{G}}_{ij}\, P_3(\cos\vartheta)$

$$\Delta_3 \sigma^{\mathrm{El}} = \frac{2\,n^2 e^3}{3\,\eta\, D\, E} \int_a^\infty \frac{dr}{r} \frac{1}{2} (\bar{G}_{12} - \bar{G}_{21}) - \frac{2\,n^2 e\,k\,T\,a}{3\,\eta\, E} \frac{1}{2} (\bar{G}_{12}(a) - \bar{G}_{21}(a)) \,. \tag{48}$$

Unter Beachtung von (3) ergibt sich für die zu berechnenden Integrale

$$\int_a^\infty \frac{dr}{r} (\bar{U}^{10} + \bar{U}^{11} + \bar{U}^{30} + \bar{U}^{31}) = - \frac{\mu\,a}{4} - \frac{\mu\,a\,b}{48} - \frac{\mu\,a\,b\,C}{2} - \frac{\mu\,a\,b}{4} \ln 2 - \frac{\mu\,a\,b}{2} \ln \varkappa a + \frac{\mu^3 a\,b}{\varkappa^2} \left(\frac{3}{10} \ln 2 - \frac{3}{10}\right) \tag{49}$$

$C = 0{,}577$ Eulersche Konstante.

Die $U^{30}$-Beiträge sind von höherer Ordnung in $\varkappa a$. Für den bereits ausintegrierten Anteil von (48) erhalten wir

$$\bar{U}^{10}(a) + \bar{U}^{11}(a) + \bar{U}^{30}(a) + \bar{U}^{31}(a) = - \frac{\mu\,a}{2} - \frac{1}{8} \mu\,a\,b + \mu^3\, b\, 0\,(\varkappa^{-1}) \,. \tag{50}$$

Aus [10], Gl. (4) läßt sich noch $\bar{U}^{12}(a)$ berechnen zu $\bar{U}^{12}(a) = \frac{17}{160}\,\mu a b^2$. Damit ergibt sich

$$\frac{\Delta_3\sigma^{\mathrm{El}}}{\sigma_0} = \frac{\varkappa^2 \varrho a}{48\pi\eta}\Big(-b\ln\varkappa a + \frac{1}{b} - \frac{1}{4} - \frac{b}{24} - \frac{17}{80}b - bC - \frac{b}{2}\ln 2 + \Big(\frac{\mu}{\varkappa}\Big)^2 0(\varkappa) + \frac{3}{5}\ln 2\Big(\frac{\mu}{\varkappa}\Big)^2 b - \frac{3}{5}\Big(\frac{\mu}{\varkappa}\Big)^2 b - C_{14}\Big(\frac{\mu}{\varkappa}\Big)^2 b\Big). \tag{51}$$

Der gesamte Elektrophorese-Beitrag zur Leitfähigkeit ergibt sich aus (45), (47) und (51).

$$\frac{\sigma^{\mathrm{El}}}{\sigma_0} = -\frac{\varkappa\varrho}{6\pi\eta} + \frac{\varkappa^2\varrho a}{48\pi\eta}\Big(\frac{1}{b} + \frac{31}{4} - b\ln\varkappa a - bC - \frac{b}{2}\ln 2 - \frac{61}{240}b\Big) + \frac{\varkappa\varrho}{60\pi\eta}(3-2\sqrt{2})\Big(\frac{eE}{kT\varkappa}\Big)^2 + \frac{\varkappa^2\varrho a}{48\pi\eta}\Big(\frac{eE}{kT\varkappa}\Big)^2\Big(0(\varkappa) + \frac{3}{5}b\ln 2 - \frac{3b}{5} - c_{14}b\Big). \tag{52}$$

Dabei wäre $c_{14}$ aus $U^{32}(a)$ zu bestimmen durch $c_{14} = \bar{U}^{32}(a)\,(kT/eE)^3\,16\,\pi n/b$. Der von $E$ unabhängige Term stimmt mit der Reihenentwicklung des elektrophoretischen Anteils der Leitfähigkeit nach [10] überein.

## 4. Die Leitfähigkeitsformel

Die gesamte berechnete Leitfähigkeitsänderung ergibt sich aus (39) und (52) zu

$$\begin{aligned}\frac{\sigma}{\sigma_0} - 1 = &-\frac{\varkappa a b}{3(2+\sqrt{2})} + \frac{\varkappa^2 a^2}{12}\Big(-\frac{1}{b} + \frac{3}{4} + \frac{177}{80}b\Big) + \Big(\frac{eE}{kT\varkappa}\Big)^2\Big[\frac{\varkappa a b}{10(3+2\sqrt{2})} + \varkappa^2 a^2\big(b0(\varkappa) + c_{13}b\big)\Big] \\ &- \frac{\varkappa\varrho}{6\pi\eta} + \frac{\varkappa^2\varrho a}{48\pi\eta}\Big(\frac{1}{b} + \frac{31}{4} - b\ln\varkappa a - bC - \frac{b}{2}\ln 2 - \frac{61}{240}b\Big) + \Big(\frac{eE}{kT\varkappa}\Big)^2 \\ &\cdot\Big[\frac{\varkappa\varrho}{60\pi\eta}(3-2\sqrt{2}) + \frac{\varkappa^2\varrho a}{48\pi\eta}\Big(0(\varkappa) + \frac{3}{5}b\ln 2 - \frac{3}{5}b - c_{14}b\Big)\Big].\end{aligned} \tag{53}$$

Die Terme mit $E^2$ stellen den Ausdruck $AE^2$ in der Entwicklung

$$(\sigma(E) - \sigma(E=0))/\sigma_0(E=0) = A\,E^2 + B\,E^4 \ldots$$

dar.

Die Terme in $AE^2$, die den Parameter $a$ nicht enthalten, stimmen mit den entsprechenden Entwicklungsgliedern der Wilson-Theorie [4] überein.

Es sind dies die Terme der Ordnung $\varkappa a b\ (\mu/\varkappa)^2$. In der vorliegenden Arbeit wurden die Terme der Ordnung $\varkappa^2 a^2 (\mu/\varkappa)^2$ und $\varkappa^2 a^2 b\,(\mu/\varkappa)^2$ im Relaxationsanteil sowie $(\varkappa^2 \varrho a/\eta)\,(\mu/\varkappa)^2$ und $(\varkappa^2\varrho a b/\eta)\,(\mu/\varkappa)^2$ in der Elektrophorese neu berechnet. Es zeigt sich, daß der elektrische Beitrag zum Relaxationsterm wie in [5] in der betrachteten Ordnung verschwindet. In der Elektrophorese unterscheidet sich unser Ergebnis von [5], wo in der betrachteten Ordnung ebenfalls kein Beitrag resultiert. Bemerkt sei noch, daß wie in [4] bei der Entwicklung nach $E$-Potenzen der Ausdruck $eE/(kT\varkappa)$ als Entwicklungsparameter auftritt. Dieser Ausdruck gibt die durch das äußere Feld aufgebrachte Energie zur Verschiebung eines Ions um die Debye-Länge, bezogen auf die thermische Energie, an. Bei einer Entwicklung nach Feldstärkepotenzen muß also gelten

$$eE/kT\varkappa < 1\,.$$

Die hier dargestellte Theorie gilt für kleine Bjerrum-Parameter ($b \lesssim 2$) und nicht zu hohe Feldstärken ($E \lesssim 20$ kV/cm). Ein Vergleich mit dem Experiment ist z. Zt. noch nicht möglich, da im Gültigkeitsbereich der Theorie keine Meßwerte vorliegen. Es fehlt noch die Ausdehnung der Theorie auf höhere Feldstärken und große Bjerrum-Parameter, d.h. der Anschluß an die Onsager-Theorie des Dissoziationsspannungseffektes; letztere gilt nicht für kleine Feldstärken.

Untersuchungen der Feldstärkeabhängigkeit der Leitfähigkeit sind von Interesse für die Untersuchung des Dissoziationsgleichgewichtes in Systemen mit gebundenen Zuständen, auch im Hinblick auf die statistische Behandlung chemisch reagierender Systeme.

**Anhang I:** Partikuläre Lösungen der Differentialgleichung $\Delta G - \varkappa^2 G = P_2(\cos\vartheta)\,e^{-\alpha r}/r^n$.

Lösungen der homogenen Differentialgleichung sind

$$\Big(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\Big)P_2(\cos\vartheta) \quad\text{und}\quad \Big(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}\frac{e^{\varkappa r}}{r} - \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\frac{e^{\varkappa r}}{r}\Big)P_2(\cos\vartheta)\,.$$

Die Wronski-Determinante $W$ hat den Wert $W = 2\varkappa^5/r^2$

| $n$ | $G_n \cdot 2\varkappa^5 / P_2(\cos\vartheta)$ |
|---|---|
| 1 | $\left\{\frac{12\varkappa^3 - 18\varkappa\alpha^2}{(\varkappa^2-\alpha^2)r^3} - \frac{6\varkappa^3\alpha}{(\varkappa^2-\alpha^2)r^2} - \frac{2\varkappa^5}{(\varkappa^2-\alpha^2)r}\right\} e^{-\alpha r} - 3\alpha\, Q(\varkappa r, \alpha r)$ |
| 2 | $\left\{-\frac{9\varkappa\alpha}{r^3} - \frac{3\varkappa^3}{r^2}\right\} e^{-\alpha r} + \left(\frac{3\alpha^2}{2} - \frac{\varkappa^2}{2}\right) Q(\varkappa r, \alpha r)$ |
| 3 | $\left\{(-2\varkappa^3 + 3\varkappa\alpha^2)\frac{1}{r^3} + \frac{\varkappa^3\alpha}{r^2}\right\} e^{-\alpha r} + \left(\frac{\varkappa^2\alpha}{2} - \frac{\alpha^3}{2}\right) Q(\varkappa r, \alpha r)$ |
| 4 | $\left\{\left(\frac{5}{4}\varkappa^3\alpha - \frac{3}{4}\alpha^3\varkappa\right)\frac{1}{r^3} + \left(\frac{\varkappa^5}{4} - \frac{\varkappa^3\alpha^2}{4}\right)\frac{1}{r^2}\right\} e^{-\alpha r} + \left(\frac{\varkappa^4}{8} - \frac{\varkappa^2\alpha^2}{4} + \frac{\alpha^4}{8}\right) Q(\varkappa r, \alpha r)$ |
| 5 | $\left\{\left(\frac{8}{15}\varkappa^5 - \frac{9}{20}\varkappa^3\alpha^2 + \frac{3}{20}\varkappa\alpha^4\right)\frac{1}{r^3} + \left(-\frac{7}{60}\varkappa^5\alpha + \frac{1}{20}\varkappa^3\alpha^3\right)\frac{1}{r^2}\right\} e^{-\alpha r}$ $+ \left(-\frac{\varkappa^4\alpha}{8} + \frac{\varkappa^2\alpha^3}{12} - \frac{\alpha^5}{40}\right) Q(\varkappa r, \alpha r) - \frac{1}{15}\varkappa^5 R(\varkappa r, \alpha r)$ |
| 6 | $\left\{\frac{\varkappa^5}{3r^4} + \left(-\frac{13}{40}\varkappa^5\alpha + \frac{7}{60}\varkappa^3\alpha^3 - \frac{1}{40}\varkappa\alpha^5\right)\frac{1}{r^3} + \left(\frac{\varkappa^7}{24} + \frac{\varkappa^5\alpha^2}{30} - \frac{\varkappa^3\alpha^4}{120}\right)\frac{1}{r^2}\right\} e^{-\alpha r}$ $+ \left(\frac{\varkappa^6}{48} + \frac{\varkappa^4\alpha^2}{16} - \frac{\varkappa^2\alpha^4}{48} + \frac{\alpha^6}{240}\right) Q(\varkappa r, \alpha r) + \frac{\varkappa^5\alpha}{15} R(\varkappa r, \alpha r)\,.$ |

Dabei sind $Q(\varkappa r, \alpha r)$ und $R(\varkappa r, \alpha r)$ durch (24) festgelegt.

**Anhang II:** Partikuläre Lösungen der Differentialgleichung $\Delta G - \alpha^2 G = \cos\vartheta\, e^{-\alpha r}/r^n$.

Lösungen der homogenen Differentialgleichung sind

$$\left(\frac{1}{r^2} + \frac{\alpha}{r}\right) e^{-\alpha r}\cos\vartheta \quad \text{und} \quad \left(\frac{1}{r^2} - \frac{\alpha}{r}\right) e^{\alpha r}\cos\vartheta;\; W = -2\alpha^3/r^2.$$

| $n$ | $G_n \cdot 2\alpha^3/\cos\vartheta$ |
|---|---|
| 0 | $\left(\frac{3}{4\alpha r^2} + \frac{3}{4r} - \frac{\alpha^2 r}{2}\right) e^{-\alpha r}$ |
| 1 | $\left(\frac{1}{2r^2} - \frac{3\alpha}{2r} - \alpha^2 + \frac{1}{r^2}\ln r + \frac{\alpha}{r}\ln r\right) e^{-\alpha r} - \left(\frac{1}{r^2} - \frac{\alpha}{r}\right) e^{\alpha r}\,\mathrm{Ei}(-2\alpha r)$ |
| 2 | $\left(-\frac{2\alpha}{r^2} - \frac{\alpha}{r^2}\ln r - \frac{\alpha^2}{r}\ln r\right) e^{-\alpha r} + \alpha\left(\frac{1}{r^2} - \frac{\alpha}{r}\right) e^{\alpha r}\,\mathrm{Ei}(-2\alpha r)$ |
| 3 | $\frac{\alpha^2}{r^2}\, e^{-\alpha r}$ |
| 4 | $\frac{\alpha^3}{3r^2}\, e^{-\alpha r} - \frac{2\alpha^3}{3}\left(\frac{1}{r^2} - \frac{\alpha}{r}\right) e^{\alpha r}\,\mathrm{Ei}(-2\alpha r)$ |
| 5 | $\left(\frac{\alpha^3}{2r^3} - \frac{\alpha^4}{3r^2}\right) e^{-\alpha r} + \frac{2\alpha^4}{3}\left(\frac{1}{r^2} - \frac{\alpha}{r}\right) e^{\alpha r}\,\mathrm{Ei}(-2\alpha r)$ |
| 6 | $\left(\frac{\alpha^3}{5r^4} - \frac{3\alpha^4}{10r^3} + \frac{\alpha^5}{5r^2}\right) e^{-\alpha r} - \frac{2}{5}\alpha^5\left(\frac{1}{r^2} - \frac{\alpha}{r}\right) e^{\alpha r}\,\mathrm{Ei}(-2\alpha r)\,.$ |

Lösungen der Differentialgleichung $\Delta G - \alpha^2 G = \cos\vartheta\, e^{-\varkappa r}/r^n$ findet man bei Fuoss und Accascina[13].

[13] R. M. Fuoss und F. Accascina Electrolytic Conductance, New York 1959.

**Anhang III:** Partikuläre Lösungen der Differentialgleichung $\Delta G = P_2(\cos\vartheta)\, e^{-\alpha r}/r^n$.

Lösungen der homogenen Gleichung sind $r^2 P_2(\cos\vartheta)$ und $P_2(\cos\vartheta)/r^3$; $W = 5/r^2$.

| $n$ | $G_n \cdot 5/P_2(\cos\vartheta)$ |
|---|---|
| 2 | $\left(\frac{2}{\alpha^3 r^3}+\frac{2}{\alpha^2 r^2}+\frac{1}{\alpha r}-\frac{1}{2}+\frac{\alpha r}{2}\right)e^{-\alpha r}+\frac{\alpha^2 r^2}{2}\,\mathrm{Ei}(-\alpha r)$ |
| 3 | $\left(-\frac{1}{3r}+\frac{\alpha}{6}-\frac{\alpha^2 r}{6}\right)e^{-\alpha r}-\frac{\alpha^3 r^2}{6}\,\mathrm{Ei}(-\alpha r)+\left(\frac{1}{\alpha^2 r^3}+\frac{1}{\alpha r^2}\right)e^{-\alpha r}$ |
| 4 | $\left(\frac{1}{\alpha r^3}-\frac{1}{4r^2}+\frac{\alpha}{12r}-\frac{\alpha^2}{24}+\frac{\alpha^3 r}{24}\right)e^{-\alpha r}+\frac{\alpha^4 r^2}{24}\,\mathrm{Ei}(-\alpha r)$ |
| 5 | $\left(-\frac{1}{5r^3}+\frac{\alpha}{20r^2}-\frac{\alpha^2}{60r}+\frac{\alpha^3}{120}-\frac{\alpha^4 r}{120}\right)e^{-\alpha r}-\left(\frac{1}{r^3}+\frac{\alpha^5 r^2}{120}\right)\mathrm{Ei}(-\alpha r)$ |
| 6 | $\left(\frac{5}{6r^4}+\frac{\alpha}{30r^3}-\frac{\alpha^2}{120r^2}+\frac{\alpha^3}{360r}-\frac{\alpha^4}{720}+\frac{\alpha^5 r}{720}\right)e^{-\alpha r}+\left(\frac{\alpha}{r^3}+\frac{\alpha^6 r^2}{720}\right)\mathrm{Ei}(-\alpha r)$. |

**Anhang IV:** Partikuläre Lösungen der Differentialgleichung $\Delta G - \varkappa^2 G = P_3(\cos\vartheta)\, e^{-\alpha r}/r^n$.

Lösungen der homogenen Gleichung sind $P_3(\cos\vartheta)$.

$$\left(\frac{15}{r^4}+\frac{15\varkappa}{r^3}+\frac{6\varkappa^2}{r^2}+\frac{\varkappa^3}{r}\right)e^{-\varkappa r} \quad \text{und} \quad P_3(\cos\vartheta)\left(\frac{15}{r^4}-\frac{15\varkappa}{r^3}+\frac{6\varkappa^2}{r^2}-\frac{\varkappa^3}{r}\right)e^{\varkappa r};\quad W = -2\varkappa^7/r^2.$$

| $n$ | $G_n \cdot 2\varkappa^7/P_3(\cos\vartheta)$ |
|---|---|
| 2 | $\left\{\left(\frac{20}{r^4}\varkappa^3-\frac{75\varkappa\alpha^2}{r^4}\right)-\frac{25\varkappa^3\alpha}{r^3}-(2\varkappa^5+5\varkappa^3\alpha^2)\frac{1}{r^2}\right\}e^{-\alpha r}+\left(\frac{5}{2}\alpha^3-\frac{3\varkappa^2\alpha}{2}\right)S(\varkappa r,\alpha r)$ |
| 3 | $\left\{\left(-\frac{65}{4}\varkappa^3\alpha+\frac{75}{4}\varkappa\alpha^3\right)\frac{1}{r^4}+\left(-\frac{15}{4}\varkappa^5+\frac{25}{4}\varkappa^3\alpha^2\right)\frac{1}{r^3}+\left(-\frac{\varkappa^5\alpha}{4}+\frac{5}{4}\varkappa^3\alpha^3\right)\frac{1}{r^2}\right\}e^{-\alpha r}$ $-\left(\frac{\varkappa^4}{8}-\frac{3}{4}\varkappa^2\alpha^2+\frac{5}{8}\alpha^4\right)S(\varkappa r,\alpha r)$ |
| 4 | $\Bigl\{\left(-2\varkappa^5+\frac{25}{4}\varkappa^3\alpha^2-\frac{15}{4}\varkappa\alpha^4\right)\frac{1}{r^4}+\left(\frac{7}{4}\varkappa^5\alpha-\frac{5}{4}\varkappa^3\alpha^3\right)\frac{1}{r^3}$ $+\left(\frac{\varkappa^5\alpha^2}{4}-\frac{\varkappa^3\alpha^4}{4}\right)\frac{1}{r^2}\Bigr\}e^{-\alpha r}+\left(\frac{1}{8}\varkappa^4\alpha-\frac{1}{4}\varkappa^2\alpha^3+\frac{1}{8}\alpha^5\right)S(\varkappa r,\alpha r)$ |
| 5 | $\Bigl\{\left(\frac{11}{8}\varkappa^5\alpha-\frac{5}{3}\varkappa^3\alpha^3+\frac{5}{8}\varkappa\alpha^5\right)\frac{1}{r^4}+\left(\frac{7\varkappa^7}{24}-\frac{\varkappa^5\alpha^2}{2}+\frac{5\varkappa^3\alpha^4}{24}\right)\frac{1}{r^3}$ $+\frac{\varkappa^7\alpha}{24}-\frac{\varkappa^5\alpha^3}{12}+\frac{\varkappa^3\alpha^5}{24}\Bigr)\frac{1}{r^2}\Bigr\}e^{-\alpha r}+\left(\frac{\varkappa^6}{48}-\frac{3}{48}\varkappa^4\alpha^2+\frac{3}{48}\varkappa^2\alpha^4-\frac{\alpha^6}{48}\right)S(\varkappa r,\alpha r)$. |

Dabei ist

$$S(\varkappa r,\alpha r) = -\left(\frac{15}{r^4}+\frac{15\varkappa}{r^3}+\frac{6\varkappa^2}{r^2}+\frac{\varkappa^3}{r}\right)e^{-\varkappa r}\,\mathrm{Ei}((\varkappa-\alpha)\,r)+\left(\frac{15}{r^4}-\frac{15\varkappa}{r^3}+\frac{6\varkappa^2}{r^2}-\frac{\varkappa^3}{r}\right)e^{\varkappa r}\,\mathrm{Ei}(-(\varkappa+\alpha)\,r).$$