

# Effektive Elektronenzahlen in Dispersionspotentialen. Oberflächenspannung assoziationsfreier Flüssigkeiten. Diamagnetismus

Raimund Ulrich

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1313—1320 [1973]; eingegangen am 20. Januar 1973)

*Effective Electron Numbers in dispersion potentials. Surface tension of nonassociated liquids.  
Diamagnetism*

Effective electron numbers are proposed for the evaluation of the dispersion forces potentials between polyatomic molecules. Using these potentials improved formulas are derived for the calculation of the surface tension of nonassociated fluids in terms of molar volume and molecular refraction (polarizability). — Critical comments are made on certain connections between polarizability and diamagnetic susceptibility supposed in the literature.

## I. Potentiale der Dispersionskräfte

a) Die theoretische Behandlung des Problems der zwischenmolekularen Kräfte hat in neuester Zeit erneut einen eindrucksvollen Aufschwung genommen<sup>1–3</sup>. Im Falle von Flüssigkeiten stößt dabei die Gegenüberstellung von exakter Theorie und Experiment auf spezifische Schwierigkeiten<sup>4–8</sup>. Aber gerade für Flüssigkeiten hätte die Abschätzung der Beiträge speziell der sogenannten allgemeinen Dispersionskräfte ein nicht unerhebliches Interesse, und zwar für Typen von Molekülen, wie sie etwa in den organischen Lösungsmitteln vorkommen. Besonders im letzteren Falle ist die Möglichkeit eines Vergleichs theoretischer Rechenergebnisse mit Experimentaldaten nur von solchen Überlegungen zu erwarten, welche in ihren Modellannahmen die Realität stark schematisieren. Yorke und De Rocco haben gewisse Molekel-Typen aufgezeigt, für welche Additivität der Wechselwirkungsenergie korrekterweise angenommen werden kann, und auch darauf hingewiesen, daß in Fällen, in welchen wenig gestörte Rotation den Effekt der Kugelsymmetrie ersetzt, stärkere Bedenken gegen die vereinfachende Annahme der Additivität unbegründet sind<sup>9, 10</sup>.

b) Sucht man für die Dispersionskräfte nach theoretischen Beziehungen, welche nur experimentell direkt bestimmbarer Parameter enthalten, so bleiben lediglich die schon vor Jahren von J. G. Kirkwood<sup>11</sup> und von Slater und Kirkwood<sup>12</sup> abgeleiteten Näherungsformeln übrig. Auch die alte London'sche<sup>13</sup>

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Ulrich, Deutsches Kunststoff-Institut, D-6100 Darmstadt, Schloßgarten-Str. 6.

Formel enthält Parameter, die an Molekülen experimentell nicht zuverlässig bestimmbar sind.

In den Formeln von Kirkwood, die sich auch als Sonderfälle neuerer theoretischer Formulierungen von weit größerer Allgemeinheit<sup>14</sup> auffassen lassen, wird als Modell ein sphärisches System von Z Elektronen vorausgesetzt, über deren Verteilung keine besonderen Annahmen bestehen. Die Polarisierbarkeit dieses Systems (Atoms) wird durch die Gesamtanzahl Z seiner Elektronen und die mittleren Hauptträgheitsmomente seiner Elektronenverteilung<sup>11</sup> ausgedrückt:

$$\alpha = (1/\varrho_0 Z) \left[ \sum_i^Z r_i^2 \right]^2. \quad (1)$$

Für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei gleichen Atomen bei großen Zentren-Abständen R findet Kirkwood nach dem gleichen Ansatz in derselben Abhandlung mit Hilfe des Variationsverfahrens:

$$q_{AA}(R) = - \frac{4}{9} \frac{\varepsilon_0}{R^6} \frac{[\sum r_i^2]^3}{Z} \quad (2)$$

und durch die Elimination von  $\sum r_i^2$  aus (1) und (2):

$$q_{AA}(R) = - \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_0 \varrho_0^{3/2}}{R^6} \cdot \sqrt{Z \alpha^3}. \quad (3)$$

Hier bedeutet  $\varrho_0$  — Bohrscher Radius des Wasserstoffatoms,  $\varepsilon_0$  = Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand.

In der bereits genannten Formel von Slater und Kirkwood<sup>12</sup> für die Wechselwirkung zweier Atome, welche sich von (3) kaum unterscheidet, werden voraussetzungsgemäß nur die z Elektronen der



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

äußeren Schale gezählt und nicht alle  $Z$  Elektronen des Atoms. Es erhebt sich also die Frage nach der Bedeutung der Elektronenzahl  $Z$  in den Formeln (1), (2) und (3).

Salem<sup>15</sup> findet in einer theoretischen Studie für die Polarisierbarkeit:

$$\alpha = \frac{2}{3} \frac{e^2}{\bar{u}} \langle (\sum_i \mathbf{r}_i)^2 \rangle$$

( $\bar{u}$ -Energie der Übergänge der Elektronen)

und für die Wechselwirkung zweier sphärischer Elektronensysteme

$$q_s = - \frac{e^2}{2 R^6} \langle (\sum_i \mathbf{r}_i)^2 \rangle \cdot \alpha,$$

wobei  $\langle (\mathbf{r}_i)^2 \rangle$  sich auf den Erwartungswert des Operators  $(\sum \mathbf{r}_i)^2$  im Grundzustand  $|0\rangle$  bezieht. Dieser Ausdruck kann als Summe geschrieben werden:

$$\langle (\sum \mathbf{r}_i)^2 \rangle = \sum \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle$$

in welcher der positive Term  $\sum \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle$  dem Anteil der Kirkwood'schen Formel (2) entspricht; der „Korrelationsterm“  $\sum_{i \neq j} \langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle$  ist negativ und entsteht infolge der gegenseitigen Wechselwirkung der Elektronen ein und desselben Systems; in einigen Fällen ist der Korrelationsterm verschwindend klein. Allgemein aber ergibt sich dank diesem Korrelationsterm im Vergleich mit der Kirkwood'schen Formel (2), welche ja die Gesamtzahl  $Z$  der Elektronen eines Atoms in die Rechnung einbezieht, ein kleinerer Energiebetrag.

Diese Rechnung von Salem als auch gewisse ältere Überlegungen von Hellmann<sup>16–18</sup> zeigen, daß man in (3) nicht die Gesamtzahl  $Z$  der Elektronen einsetzen darf, wenn man es mit einem aus mehreren Elektronenschalen aufgebauten System zu tun hat. Es wäre aber nützlich, eine einfache Vorschrift für die Berechnung einer „effektiven Elektronenzahl“  $Z^*$  zu finden, welche derart bemessene Potentiale der zwischenmolekularen Dispersionskräfte gemäß (3) ergibt, daß die unter Verwendung dieser Potentiale berechneten makrophysikalischen Effekte den betreffenden Experimentalwerten nahekommen.

Andererseits hat es sich gezeigt<sup>19</sup>, daß die Kirkwood'schen Formeln für die zwischenmolekulare Wechselwirkung, wenn man sie in der Theorie der Oberflächenspannung verwendet, sogar für assoziationsfreie organische Lösungsmittel zu Ergebnissen führen, welche sich von den Experimentalwerten der Oberflächenspannung kaum unterscheiden.

Hierbei stützt man sich auf die auch schon von Kirkwood vorgeschlagene Formel

$$q_{AA}(R) = (6 m c^2 / R^6) \cdot \frac{1}{2} \alpha \chi_{dia}, \quad (4)$$

( $m$  Masse des Elektrons,  $c$  Lichtgeschwindigkeit) welche durch die Elimination der Elektronenträgheitsmomente in (2) durch die bekannte klassische Formel für die molare diamagnetische Suszeptibilität  $\chi_{dia}$  entstanden ist, und setzt noch voraus, daß diese sich vom Experimentalwert  $\chi$  der Mol-Suszeptibilität nur wenig unterscheidet (dabei wird der Anteil  $\chi_{para}$  [nach van Vleck] der temperaturunabhängigen Suszeptibilität vernachlässigt).

Es ist demnach nicht unbegründet, nach solchen „effektiven Elektronenzahlen“  $Z^*$  von Atomen zu suchen, welche nach ihrer Addition in (3) direkt eingesetzt, die Potentiale der Dispersionskräfte auch für mehratomige Moleküle ergeben würden.

c) Zunächst seien aber Atome berachtet. Die effektiven Elektronenzahlen  $Z^*$  müßten – wie der von Salem<sup>15</sup> zusammengestellte Bericht über gewisse Experimentaldaten erwarten läßt – kleiner sein als jeweils die Gesamtanzahl der Elektronen eines jeden Atoms und größer sein als die Anzahl der äußeren Elektronen. Es sei deshalb gesetzt:

$$Z^* = z_n + \psi(z_{n-1}) \cdot f(z_n),$$

wobei  $z_n$  die Anzahl der Elektronen in der nicht abgeschlossenen  $n$ -ten Schale (Valenzelektronen) ist, und  $\psi(z_{n-1})$  eine Funktion der Elektronenzahl  $z_{n-1}$  in der darunterliegenden abgeschlossenen Schale. Die Abschirmung dieser letzteren durch die  $z_n$  Elektronen der äußeren Schale wird durch den Korrektionsfaktor  $f(z_n)$  gekennzeichnet.

Vorausgreifend auf die weiter unten dargestellten Vergleiche zwischen Rechenergebnissen und Experimentalwerten der Oberflächenspannung von organischen Flüssigkeiten sei festgestellt, daß schon sehr einfache Vorschriften über  $\psi(z_{n-1})$  und  $f(z_n)$  zu Potentialen der Dispersionskräfte führen, welche recht gute Näherungen an die makrophysikalisch meßbaren Effekte ergeben. Es seien nun für die Berechnung der atomaren effektiven Elektronenzahlen  $Z^*$  folgende Vorschriften postuliert:

$$\begin{aligned} \psi(z_{n-1}) &= z_{n-1} && \text{für } n = 1, 2, \\ \psi(z_{n-1}) &= (z_{n-1})^{2/3} && \text{für } n \geqq 3, \\ f(z_n) &= 1 && \text{für } z_n \leqq 4; \end{aligned} \quad (I)$$

$$\left. \begin{aligned} f(z_n) &= 1 - \frac{1}{4} (z_n/8)^{1/2} && \text{bei 8er} \\ & && \text{Perioden} \\ f(z_n) &= 1 - \frac{1}{4} (z_n/18)^{1/2} && \text{bei 18er} \\ & && \text{Perioden} \end{aligned} \right\} \quad \text{für } z_n > 4.$$

Für die Anschauung bedeuten diese Festsetzungen, daß jedenfalls alle  $z_n$  Elektronen der äußeren Schale eines Atoms gezählt werden müssen, und daß die darunterliegende Schale sich gedämpft auswirkt — daher der Exponent  $2/3$  in der Funktion  $\psi(z_{n-1})$ ; nur die K-Schale, auch wenn sie  $(n-1)$  te ist, wirkt sich voll aus — als einzige, zu der keine Schalen von niedrigerer Ordnung existieren. Enthält die äußere Schale mehr als vier Elektronen, so macht sich dadurch die Abschirmung der darunterliegenden Schale um so mehr bemerkbar, je höher die Zahl  $z_n$  ist;  $f(z_n)$  muß also eine monoton fallende Funktion von  $z_n$  sein; die übrigen Festsetzungen betreffend  $f(z_n)$  ergeben sich durch Anpassung an Experimentalwerte.

Demnach findet man für das H-Atom:

$$z_n = 1; \quad \psi(z_{n-1}) = 0 \quad Z_H^* = 1,$$

für das C-Atom:

$$z_n = 4; \quad \psi(z_{n-1}) = z_{n-1} = 2; \quad f(z_n) = 1 \\ Z_C^* = 4 + 2 \cdot 1 = 6,$$

für das N-Atom:

$$z_n = 5; \quad \psi(z_{n-1}) = 2; \quad f(z_n) = 1 - \frac{1}{4}(5/8)^{1/2}, \\ Z_N^* = 5 + 2 \cdot 0,802 = 6,604.$$

Bei Brom ist die N-Schale die äußere, und hier befinden sich 7 Elektronen; die darunterliegende M-Schale hat 18 Elektronen.

$$Z_{Br}^* = 7 + (18)^{2/3} \cdot [1 - \frac{1}{4}(\frac{7}{18})^{1/2}] = 12,82.$$

Die unterhalb der M-Schale liegenden Schalen sind bereits ohne Bedeutung<sup>20</sup>. Die aus der Vorschrift I, c resultierenden atomaren „effektiven Elektronenzahlen“  $Z^*$  für einige Elemente sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Die atomaren effektiven Elektronenzahlen der in der organischen Chemie am häufigsten vorkommenden Elemente.

Element	$Z^*$	Element	$Z^*$
H	1,00		
C	6,00	Si	8,00
N	6,60	P	8,42
O	7,57	S	9,13
F	8,53	Cl	10,08 ... Br 12,82 ... J 12,82

Die molekularen effektiven Elektronenzahlen gesättigter organischer Verbindungen findet man arithmetisch aus den für die Atome geltenden Zahlen. So ist für Cyclohexan ( $C_6H_{12}$ ) die effektive Elektronenzahl  $Z^* = 6 \cdot 6 + 12 \cdot 1 = 48$  und für Tetrachlorkoh-

lenstoff  $Z^* = 1 \cdot 6 + 4 \cdot 10,08 = 46,32$ . Im Falle von ungesättigten Verbindungen jedoch muß, um in Übereinstimmung mit den Experimentalergebnissen zu bleiben, die doppelte Anzahl der  $\pi$ -Elektronen von der arithmetisch berechneten Anzahl abgezogen werden; z. B. für Cyclohexen ( $C_6H_{10}$ ) gilt  $Z^* = 6 \cdot 6 + 10 \cdot 1 - 4 = 42$ . Es sei auch vermerkt, daß die hier angegebene Vorschrift für die Berechnung der atomaren effektiven Elektronenzahlen zunächst nur für die Hauptgruppen des Periodensystems Geltung beansprucht.

Vermutlich könnten diese Vorschriften im Zusammenhang mit einer einwandfreien theoretischen Begründung noch verfeinert werden. Zunächst aber sei der mit  $Z^*$  rechnende Ausdruck (3) als eine durch die Kirkwood'schen Überlegungen suggerierte Experimentalformel für das Potential der Dispersionskräfte aufgefaßt.

## II. Auswirkung auf die Oberflächenspannung

Die mit den „effektiven Elektronenzahlen“  $Z^*$  sich gemäß (3) ergebenden Potentiale der Dispersionskräfte werden nun in eine für die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten früher<sup>19</sup> abgeleitete Formel eingesetzt und mit Experimentaldaten für Substanzen verschiedener molekularer Typen verglichen.

Für die Oberflächenspannung  $\sigma$  einer Flüssigkeit besteht, wie gezeigt werden konnte<sup>19</sup>, die Beziehung

$$\sigma = G[\frac{1}{2}E_0^* - RT \ln \beta], \quad (5 \text{ a})$$

wobei  $\frac{1}{2}E_0^*$  die molare potentielle Oberflächenenergie bedeutet —  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\ln \beta$  eine Modellkonstante. Wenn man annimmt, daß die Energie der zwischenmolekularen Wechselwirkung durch (3) aber mit  $Z = Z^*$  gegeben ist\*, so findet man analog zu den früheren Überlegungen<sup>19</sup>, nach einigen Rechnungen

$$\frac{1}{2}E_0^* [\text{erg Mol}^{-1}] \cong 7,2 \cdot 10^{11} \cdot Q (\mathcal{R}_D)^{3/2} \cdot V^{-2} \cdot (Z^*)^{1/2} \quad (5)$$

mit  $Q = (8,14 \cdot (\mathcal{R}_D)^{2/3}/M)^{1/6}$

wobei das Molvolumen  $V$  und die Molekular-Refraktion  $\mathcal{R}_D = V(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  in  $\text{cm}^3/\text{Mol}$  und das Molekulargewicht  $M$  in  $\text{g/Mol}$  anzugeben ist.

\* Betr. Vernachlässigung der Abstoßungs-Potentiale siehe z. B. Altenburg<sup>21</sup> oder Hellmann<sup>18</sup>, S. 198 ff. Die Zusammenhänge zwischen molekularen Abstoßungspotentialen und Struktur der Flüssigkeiten werden unter einem allgemeinen theoretischen Gesichtswinkel von Andersen, Chandler u. Weeks<sup>22</sup> behandelt.

Für die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit bei 20 °C ergibt sich

$$\sigma_{20}^* [\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}] = G_{20} [7,2 \cdot 10^{11} \cdot Q \cdot (\mathcal{R}_D)^{3/2} \cdot V^{-2} (Z^*)^{1/2} - 0,112 \cdot 10^{11}], \quad (6)$$

wobei

$$G_{20} [\text{cm}^{-2} \cdot \text{Mol}] = 0,505 \cdot 10^{-9},$$

und endgültig

$$\sigma_{20}^* [\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}] = 3,64 \cdot 10^2 \cdot Q (\mathcal{R}_D)^{3/2} \cdot V^{-2} \cdot (Z^*)^{1/2} - 5,67. \quad (6a)$$

Die Oberflächenspannung  $\sigma_{20}^*$  (bei 20 °C) ist demnach gegeben als Funktion der Experimentalwerte

Tab. 2. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  aprotischer Flüssigkeiten auf Basis von gesättigten organischen und einigen anorganischen Verbindungen gemäß Berechnungen (Spalte 8, 9 und 10) im Vergleich mit Experimentalwerten (Spalte 11) aus der Literatur.  $\sigma$  (8) berechnet unter Verwendung von  $Z$  (Gesamtzahl der Elektronen in den Atomen);  $\sigma$  (9) unter Verwendung von  $z$  (Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale) und  $\sigma^*$  (10) unter Verwendung von  $Z^*$  der effektiven Elektronenzahl gemäß Tab. 1.

Substanz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		$Q$	$7,2 \cdot \mathcal{R}_D \cdot 10^{-9}$	$Z$	$z$	$Z^*$	$\frac{1}{2} E_0^* \cdot 10^{-10}$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma_{20}^*$	$\sigma_{\text{exp}}$
			erg/Mol				erg/Mol	erg/cm²	erg/cm²	erg/cm²	erg/cm²
iso-Pentan	1,0	6,74	42	32	42	4,36	16,3	13,5	16,3	15,0 a	
n-Pentan	1,0	6,85	42	32	42	4,45	16,8	13,9	16,8	16,9 b	
n-Hexan	1,0	6,90	50	38	50	4,90	19,1	15,7	19,1	19,5 b	
n-Heptan	1,0	6,90	50	44	58	5,24	20,8	17,6	20,8	20,3 b	
n-Octan	1,0	6,79	66	50	66	5,52	22,2	19,0	22,2	21,7 b	
n-Nonan	1,0	6,72	74	56	74	5,79	23,5	19,7	23,5	22,9 b	
n-Dekan	1,0	6,40	82	62	82	5,81	23,7	19,7	23,7	23,9 b	
Cyclopentan	1,0	9,09	40	30	40	5,77	23,0	18,9	23,0	23,0 a	
Cyclohexan	1,0	8,98	48	36	48	6,25	26,2	21,8	26,2	26,34 c	
Äthylocyclohexan	1,0	7,90	64	48	64	6,32	26,2	21,9	26,2	25,65 a	
Cis-Dekahydro-											
naphthalin	0,96	8,83	78	58	78	7,50	32,2	27,1	32,2	32,18 a	
Dicyclohexyl	0,96	8,00	94	70	94	7,33	31,4	26,6	31,4	32,68 a	
Dekalin	0,96	8,68	78	58	78	7,36	31,4	27,7	31,4	31,5 b	
(Isomeren-Gemisch)											
trans-Dekahydro-											
naphthalin	0,96	8,35	78	58	78	7,08	30,3	25,1	30,3	29,9 a	
Triäthylamin	1,0	6,94	58	44	57,6	5,25	21,0	17,7	20,9	20,7 a	
Diäthyläther	1,0	7,04	42	32	41,56	4,55	17,4	14,1	17,3	17,06 a	
Äthylbutyläther	1,0	6,92	58	44	57,56	5,25	20,9	17,45	20,8	20,75 a	
n-Perfluorpentan	0,81	3,26	138	104	132,5	3,06	10,0	7,8	9,8	9,87 d	
Fluortrichlormethan	0,89	8,42	64	32	44,71	5,02	23,3	15,1	19,5	19,0 e	
Tetrachlorkohlenstoff	0,90	10,52	74	32	46,32	6,43	40,5	22,0	26,8	26,75 a	
Siliciumtetrachlorid	0,87	8,20	82	32	48,32	4,96	27,2	14,7	19,4	19,71 f	
Tetraäthylsilan	0,97	6,85	82	56	76	5,80	24,9	19,6	23,4	23,0 g	
Triäthylsilan	0,98	7,02	66	44	60	5,32	22,6	17,4	21,2	20,71 g	
Tetramethylsilan	0,99	6,28	44	32	44	4,12	16,7	12,1	15,2	—	
Hexamethyldisiloxan	0,96	5,45	90	56	77,56	4,58	20,7	14,3	17,4	16,8 h	
Octamethylcyclotetrasiloxan	0,90	4,80	160	96	134,24	4,98	21,3	15,5	19,5	19,1 h	
Phosphortrichlorid	0,91	12,00	66	26	38,60	6,75	39,2	25,8	28,4	29,1 c	
Phosphotribromid	0,85	17,7	120	26	46,8	10,3	50,1	33,2	46,4	45,8 c	
Methylthiophan	0,97	10,8	53	33	46,13	7,10	32,6	24,7	30,2	31,0 i	

a J. A. Riddick u. W. B. Bunker, Organic Solvents, 3th ed. Wiley Interscience, New York 1970.

b K. L. Wolf, Physik und Chemie der Grenzflächen, Springer Verlag, Berlin 1957.

c Handbook of Chemistry and Physics, Herausg. R. C. Weast, Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1969.

d J. H. Simons u. R. D. Dunlap, J. chem. Phys. **18**, No. 3, 335 [1950], Table VII.

e Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, Band 7, Urban & Schwarzenberg, München 1956.

f Gmelin's Handbuch der organischen Chemie, Silicium — Teil B, S. 676, Verlag Chemie, Weinheim 1959.

g Gmelin's Handbuch der organischen Chemie, Silicium — Teil C, S. 107, Verlag Chemie, Weinheim 1958.

h H. I. Waterman, W. E. R. van Herwijnen u. H. W. Den Hartog, J. Appl. Chem. **8**, 625 [1958].

i V. S. Soldatov u. G. L. Starobinec, Zh. Fiz. Khim. **39**, 168 [1965].

von Dichte und optischem Brechungsindex (bzw. Molvolumen und Molekularrefraktion) sowie der nach I. c leicht zu vermittelnden effektiven Elektronenzahl  $Z^*$ .

In den Tab. 2 und 3 sind die nach (6), bzw. nach (6 a) unter Verwendung der molekularen „effektiven Elektronenzahlen“  $Z^*$  berechneten Oberflächenspannungen (Spalte 10) mit den Experimentalwerten (Spalte 11) für Flüssigkeiten ohne Assoziation verglichen. Die Übereinstimmung ist recht gut. Verwendet man in dem Potential für die Dispersionskräfte (3) dagegen die Gesamtzahl  $Z$  der Elektronen (Spalte 8) in allen Atomen der Moleköl, so erhält man Koinzidenz mit den Experimentaldaten zwar für die gesättigten Kohlenwasserstoffe (denn hierfür ist  $Z = Z^*$ ), aber in allen anderen Fällen ist die Überhöhung durch die errechneten Werte selbstverständlich um so größer, je mehr Elemente höheren Atomgewichts die betreffende Moleköl enthält (Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Phosphortribromid u. a.). Umgekehrt findet man zu niedrige Werte der Oberflächenspannung, wenn man bei der Rechnung die Anzahl  $z$  der Elektronen nur in den äußeren Schalen der Atome berücksichtigt (Spalte 9).

Die Gleichung (6) lässt sich auch schreiben, wenn vereinfachend  $Q = 1$  angenommen wird:

$$\sigma_{20}^* [\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}] = 3,64 w (w Z^*/V)^{1/2} - 5,67,$$

wobei

$$w \equiv (n^2 - 1)/(n^2 + 2).$$

Der Faktor  $(w Z^*/V)^{1/2} \equiv B$  sollte nach einer pauschalen Abschätzung einen für die meisten der in den Tab. 2 und 3 genannten Flüssigkeiten nur wenig differierenden Wert haben. So ist für *n*-Hexan  $B = 29,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-3/2}$ , für Cyclohexan  $B = 33,4$ , für Benzol  $B = 31,4$  und für Tetrachlorkohlenstoff  $B = 32,4$ .

Setzt man als Mittelwert  $(w \cdot Z^*/V)^{1/2} \sim 32 \cdot 10^{-2}$  in die Gleichung (6) ein, so ergibt sich

$$\sigma_{20} [\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}] \sim 117 \cdot (n^2 - 1)/(n^2 + 2) - 5,7 \quad (6b)$$

als eine Beziehung, mit deren Hilfe die Oberflächenspannung (bei 20 °C) von Flüssigkeiten, welche frei von Assoziation sind, schnell abgeschätzt werden kann. Als einziger Experimental-Parameter figuriert der optische Brechungsindex. Die nach (61) sich ergebenden Werte der Oberflächenspannung sind für einige Substanzen in Tab. 4 zusammengestellt.

Eine der Gl. (6 a) analoge Erfahrungsformel hat neulich auch Papazian<sup>23</sup> angegeben, aber unter Bezug auf  $(n^2 - 1)/(2 n^2 + 1)$ . Natürlich ist von derarti-

Tab. 3. Die Oberflächenspannung aprotischer Flüssigkeiten auf Basis von ungesättigten organischen Verbindungen gemäß Berechnungen (Spalten 8, 9 und 10) im Vergleich mit Experimentalwerten (Spalte 11).  $\sigma$  (8) berechnet unter Verwendung von  $Z$  (Gesamtzahl der Elektronen in den Atomen),  $\sigma$  (9) entsprechend  $z$  (Elektronenanzahl in den äußeren Schalen),  $\sigma^*$  — auf Grund effektiver Elektronenzahl (10) gemäß Tab. 1. Cyclohexan ist zum Vergleich der Liste vorangesetzt. Alle Daten gelten bei 20 °C, wenn nicht anders angegeben.

1 Substanz	2 $Q$	3 $7,2 \cdot \mathcal{R}_D \cdot 10^{-9}$ $V^2$	4 $Z$	5 $z$	6 $Z^*$	7 $\frac{1}{2}E \cdot 10^{-10}$	8 $\sigma$	9 $\sigma$	10 $\sigma^*$	11 $\sigma_{\text{exp}}$
		erg/Mol				erg/Mol	erg/cm²	erg/cm²	erg/cm²	erg/cm²
(Cyclohexan)	1,00	9,10	48	36	48	6,30	26,2	21,8	26,2	26,34 c
Cyclohexen	1,00	9,83	46	34	42	6,38	29,3	25,0	26,6	26,54 a
Cyclohexadien	1,00	11,00	44	32	36	6,60	31,0	25,6	27,6	27,32 a
Benzol	1,00	12,20	42	30	30	6,65	34,2	28,2	28,0	28,4 b
Toluol	1,00	11,00	50	36	38	6,80	33,6	27,6	28,6	28,53 a
Äthylbenzol	1,00	10,20	58	42	46	6,90	33,7	28,5	29,2	29,20 c
										29,04 a
Styrol	1,00	11,90	56	40	40	7,51	39,3	32,2	32,2	32,3 a
Hexafluorbenzol	0,87	7,44	90	66	75,12	5,65	25,8	20,8	22,9	22,6 a
Chlornaphthalin	0,95	13,10	84	54	57,6	9,40	52,0	40,05	42,0	42,05 a
Hexen	1,00	7,40	48	36	44	4,90	19,60	16,2	18,50	17,90 a
		25 °C			25 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
Butylvinyläther	1,00	7,63	56	42	51,57	4,34	23,1	19,3	21,9	21,99 a
Tetrachloräthylen	0,91	11,50	80	36	48,24	7,21	41,2	25,7	31,0	31,74 c
Tetralin	0,97	10,92	72	52	60	8,20	39,8	33,0	35,7	35,46 a (21,5)

Bedeutung der Hinweise a, b und c für Fußnoten wie in Tab. 2.

gen, nur einen einzigen Experimental-Parameter enthaltenden Formeln keine große Genauigkeit zu erwarten.

Tab. 4. Oberflächenspannung assoziationsfreier Flüssigkeiten, berechnet nach (6c) im Vergleich mit Experimentalwerten bei 20 °C.

	$\sigma_{20}$ nach (6b) erg/cm <sup>2</sup>	$\sigma_{20}$ exper. erg/cm <sup>2</sup>
n-Hexan	21,1	19,5
n-Octan	22,5	21,7
Cyclohexan	24,4	26,34
Cyclohexen	25,6	26,54
Benzol	28,7	28,4
Dekahydronaphthalin	27,5	31,5
Bicyclohexyl	27,5	31,6
Tetralin	31,1	35,46
Tetrachlorkohlenstoff	26,5	26,75
Tetrachloräthylen	29,1	32,00
Fluortrichlormethan	21,6	19,00
Chlornaphthalin	36,1	42,05
Triäthylamin	19,1	20,7
Äthylbutyläther	21,5	20,75
Styrol	31,3	32,3
Phosphortrichlorid	28,3	29,1
Phosphortribromid	39,3	45,0
Octamethylcyclotetrasiloxan	22,3	19,1
Perfluor n-Pentan	12,3	9,87

Für Flüssigkeiten mit kooperativen Effekten (Dipol-Dipol-Wirkung, H-Brücken) erzielt man – wie vorauszusehen – unter Verwendung der nur die Dispersionskräfte berücksichtigenden Formel (6) keine Übereinstimmung mit den Experimentalwerten der Oberflächenspannung. Die Abweichungen sind um so größer, je kleiner der aliphatische Rest im Verhältnis zu den funktionellen Gruppen (Carbonyl, -Hydroxyl, -Carbonyl-) der betreffenden Moleköl ist. Für rechnerische Zusammenhänge gelten die in einer früheren Abhandlung fixierten Gesichtspunkte<sup>24</sup>.

Der durch (5) gegebene Energie-Parameter  $\frac{1}{2}E_0^*$ , der Anteil der Dispersionskräfte an der potentiellen Energie der Oberfläche erweist sich als eine sehr charakteristische Größe für eine jede Flüssigkeit der in dieser Abhandlung untersuchten Typen. Mit seiner Hilfe lassen sich die Experimentalwerte der Oberflächenspannung und – wie gezeigt werden kann – auch des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ziemlich genau ausrechnen. Analog dürfte es möglich sein, auch andere ausgesprochen von den zwischenmolekularen Anziehungseffekten abhängige Effekte z.B. in der Chromatographie oder in der Physik der Lösungen (Mischungswärmen,  $\theta$ -Lösungsmittel für Polymeren u.a.m.) abzuschätzen. Die zutreffenden, d. h. solche Werte des Energie-Parameters  $\frac{1}{2}E_0^*$ , welche auf die mit den Experimentalwerten übereinstimmenden theoretische Voraussagen der betreffenden Phänomene führen, erhält man unter Verwendung der nach I. c definierten und in Tab. 1 zusammengefaßten effektiven Elektronenzahlen.

Die zutreffenden, d. h. solche Werte des Energie-Parameters  $\frac{1}{2}E_0^*$ , welche auf die mit den Experimentalwerten übereinstimmenden theoretische Voraussagen der betreffenden Phänomene führen, erhält man unter Verwendung der nach I. c definierten und in Tab. 1 zusammengefaßten effektiven Elektronenzahlen.

### III. Polarisierbarkeit und Diamagnetismus

Der analytische Ausdruck für  $\frac{1}{2}E_0^*$  wurde aus den Kirkwood'schen Näherungsformeln (1) und (2) durch Elimination der Elektronen-Trägheitsmomente  $\sum \bar{r}_i^2$  gewonnen. Die aus dieser Elimination hervorgegangene Formel (3) bzw. (5) hat aber nur bei einer Rechnung mit  $Z^*$  und nicht mit der Gesamtanzahl  $Z$  der Elektronen des Systems die verifizierte Abschätzung der Dispersionskräfte möglich gemacht, wobei  $Z^* \leq Z$ . Respektiert man die Übereinstimmung der Rechnung mit den experimentellen Werten, so ist es richtiger, statt (1) den Ausdruck einzuführen:

$$\alpha = \frac{4}{9} \frac{1}{\varrho_0 Z^*} \left( \sum_i^Z \bar{r}_i^2 b_i \right), \quad (7)$$

worin  $0 \leq b_i \leq 1$ . Diese Koeffizienten  $b_i$  sollen die Tatsache berücksichtigen, daß nicht alle  $Z$  Elektronen des Systems (Atom, Moleköl) sich auf die Polarisierbarkeit in gleicher Weise auswirken<sup>18</sup>, sondern daß die Anteile der inneren Schalen relativ unbedeutend sind; daher können einige der Koeffizienten  $b_i$  sehr klein sein oder verschwinden.

Hier ergibt sich ein Gesichtswinkel für die Beurteilung gewisser neulich in der Literatur diskutierten<sup>25, 26</sup> Zusammenhänge zwischen der durch (1) bzw. durch (7) gegebenen Polarisierbarkeit und der durch die klassische Formel bestimmten diamagnetischen Mol-Suszeptibilität:

$$\chi_{\text{dia}} = - \frac{6 m c^2}{e^2 N} \sum_i^Z r_i^2 \quad (8)$$

( $e$  Ladung des Elektrons,  $m$  Masse des Elektrons,  $c$  Lichtgeschwindigkeit).

Analog zur Elimination der Summen  $\sum \bar{r}_i^2$  aus (1) und (2) pflegt man gemäß einem noch auf Kirkwood<sup>11</sup> zurückgehenden Vorschlag auch die Formeln (8) und (1) miteinander zu kombinieren und erhält:

$$\chi_{\text{dia}} = - \frac{1}{4} \frac{e^2 N}{m c^2} \varrho_0^{1/2} \alpha^{1/2} Z^{1/2}. \quad (9)$$

In den Fällen  $Z^* < Z$  müßten die Absolutbeträge der durch (9) gegebenen diamagnetischen Suszeptibilitäten ebenso zu hoch sein wie die Werte des Energie-Parameters  $\frac{1}{2} E_0^*$  nach (5) oder die Oberflächenspannung nach (6), wenn man nicht mit  $Z^*$ , sondern mit der Gesamtzahl  $Z$  der Elektronen des Systems rechnen würde. Die Experimentalergebnisse nämlich sprechen dafür, daß die Polarisierbarkeit  $\alpha$  richtiger durch (7) als durch (1) beschrieben wird. Nur wenn  $Z^* = Z$  kann man — was hier im einzelnen nicht ausgeführt sei — von (7) zu (9) gelangen.

In den Fällen  $Z^* = Z$  (z. B. für gesättigte Kohlenwasserstoffe) findet man gemäß (9) unter Verwendung des durch die Molekularrefraktion gegebenen

Tab. 5. Diamagnetische Mol-Suszeptibilität, berechnet mit der Gesamtzahl  $Z$  der Elektronen (Spalte 2), mit der Anzahl  $z$  der Elektronen in den äußeren Schalen (Spalte 3) und mit der effektiven Elektronanzahl  $Z^*$  (Spalte 4) im Vergleich mit dem Experimentalwert der temperaturunabhängigen magnetischen Mol-Suszeptibilität (Spalte 5).

Substanz	1	2	3	4	5
		$-\chi_{\text{dia}}$ $\cdot 10^6$	$-\chi_{\text{dia}}$ $\cdot 10^6$	$-\chi_{\text{dia}}^*$ $\cdot 10^6$	$-\chi_{\text{exp}}$ $\cdot 10^6$
<b>A)</b>					
n-Pentan	63,7	55,6	63,7	63,05 a	
n-Hexan	75,5	65,5	75,5	74,05 a	
n-Heptan	87,1	76,0	87,1	85,24 b	
n-Octan	99,8	88,0	99,8	96,93 a	
Cyclopentan	59,4	51,2	59,4	59,6 c	
				59,18 b	
				66,09 a	
Cyclohexan	71,0	61,5	71,0	68,13 b	
				66,20 c	
Triäthylamin	85,2	74,2	85,0	81,4 b	
Diäthyläther	59,6	52,1	59,5	55,10 b	
Tetramethylsilan	76,0	61,0	71,0	74,8 f	
				71,96 e	
Tetrachlorkohlenstoff	86,5	57	68,3	66,6 a	
Phosphortrichlorid	80,0	50,1	61,5	63,6 d	
Phosphortribromid	139,5	64,5	87,5	86,0 b	
Hexen	73,2	63,4	68,4	65,66 e	
				65,7 b	
Cyclohexen	70,0	57,0	67,1	57,5 b	
Cyclohexadien	67,00	57,2	60,6	48,7 b	
Benzol	65,00	54,8	54,8	54,8 b	
Styrol	87,9	74,2	74,9	68,2 b	
Tetrachloräthylen	96,00	64,2	74,5	81,6 b	
				73,3 e	

a S. Broersma, J. Chem. Phys. **17**, 873 [1949].

b R. C. Weast, Editor Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland (Ohio).

c J. Baudet, J. Chim. phys. Physico-Chim. Biol. **58**, 228 [1961].

d H. Staudé, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch, Leipzig 1943.

e nach Pascal berechnet.

f E. W. Abel u. P. R. Bush, Trans. Faraday Soc. **59**, 630 [1963].

Werte von  $\alpha$  in der Tat Rechenergebnisse, welche mit den Experimentalwerten der temperaturunabhängigen magnetischen Suszeptibilität — abgesehen von einer leichten Überhöhung — nahezu übereinstimmen (Tab. 5, Spalte 2 und 5). Dagegen für Moleküle mit den elektronenreicherem Atomen (III. und IV. Periode), bei welchen  $Z^* < Z$ , ergeben sich im Vergleich mit den Experimentalwerten stark überhöhte Absolutbeträge von  $\chi_{\text{dia}}$ .

Dorfman<sup>25, 26</sup> deutet in seiner von der Formel (9) ausgehenden Interpretation des Diamagnetismus alle diese schwachen und starken Überhöhungen mit dem Anteil  $\chi_{\text{para}}$  des Paramagnetismus (Van Vleck) am Experimentalwert der temperaturunabhängigen magnetischen Suszeptibilität  $\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}}$  und gründet auf dieser Deutung sein Verfahren zur Berechnung des Van Vleck-Paramagnetismus, dessen Ermittlung auf anderem Wege sehr schwierig ist. Nach Dorfman aber ist der temperaturunabhängige Paramagnetismus einfach die algebraische Differenz zwischen dem Experimentalwert  $\chi$  und der nach (9) berechneten diamagnetischen Suszeptibilität.

Sieht man schon davon ab, daß die zur Gewinnung der Formel (9) führende Elimination lediglich für  $Z^* = Z$ , zulässig sein kann, denn die klassische Formel gilt ja nur für diesen Fall (alle Elektronen gleichberechtigt in einem sphärischen System), so ist es auch sehr unwahrscheinlich, daß der temperaturunabhängige Paramagnetismus, der ja bekanntlich nur in der Asymmetrie des Molekelaufbaues seinen Ursprung hat, derart hohe Beträge erreichen könnte, wie sie sich gemäß Tab. 5 (Differenz der Spalten 2 und 5) oder gemäß den Tabellen im Buche von Dorfman für  $\text{CCl}_4$  u. a. ergeben. So ist z. B. für  $\text{CCl}_4$ :  $\chi_{\text{para}} = -\chi_{\text{dia}} + \chi = 86,5 - 66,8 = 19,7 \cdot 10^{-6}$ ; für  $\text{PBr}_3$  wäre sogar  $\chi_{\text{para}} = 139,5 - 86 = 53,5 \cdot 10^{-6}$ . Nun sind gerade  $\text{CCl}_4$  und  $\text{PBr}_3$  Moleküle von hoher Symmetrie des Aufbaus; das ließe aber einen niedrigen Van Vleck-Paramagnetismus erwarten. Der Differenzbetrag zwischen der vermeintlich durch (9) gegebenen diamagnetischen Komponente und dem Experimentalwert der temperaturunabhängigen magnetischen Suszeptibilität kann demnach mit dem Van Vleck-Paramagnetismus nur wenig zu tun haben.

Das von Dorfman vorgeschlagene Verfahren zur Berechnung des temperaturunabhängigen Paramagnetismus verwendet für die diamagnetische Komponente die Formel (9), welche durch eine unzulässige Gleichsetzung der im allgemeinen voneinander verschiedenen Summen  $\sum r_i^2$  und  $\sum r_i^2 b_i$  erhalten

worben ist. Infolge dieser Elimination ergeben sich gemäß (9) unwahrscheinlich hohe Werte für die diamagnetische Komponente der temperaturunabhängigen Suszeptibilität. Diese sind experimentell nicht nachprüfbar, denn es ist bisher nicht möglich, den gemessenen Wert der temperaturunabhängigen magnetischen Suszeptibilität in die paramagnetische Komponente  $\chi_{\text{para}}$  und in die diamagnetische  $\chi_{\text{dia}}$  aufzuspalten. Die letztere soll nach der Hypothese von Dorfman durch (9) gegeben sein. Die gemäß (9) errechnete Überhöhung der diamagnetischen Komponente im Vergleich mit dem Experimentalwert der temperaturunabhängigen magnetischen Suszeptibilität bewegt sich bemerkenswerterweise etwa in dem gleichen Verhältnis wie die experimentell nachprüfbaren Überhöhungen der mit (3), also unter Verwendung von  $Z$  errechneten Werte der Oberflächenspannung (Tab. 2 und 3, Spalte 8 und 11).

Eine Deutung der Rechenergebnisse in Spalte 4 der Tab. 5 wird hier nicht versucht.

#### IV. Zusammenfassung

„Effektive Elektronenzahlen“ werden vorgeschlagen, welche in der Kirkwood'schen Näherungsformel für das Potential der Dispersionskräfte zu verwen-

den sind. — Die effektiven Elektronenzahlen von Molekülen lassen sich auf Grund der angegebenen einfachen Regeln aus der Stellung der an der Molekül beteiligten Atome im Perioden-System leicht berechnen.

Aus dem so gefundenen Potential ergibt sich für assoziationsfreie Flüssigkeiten der Energie-Parameter  $\frac{1}{2}E_0^*$  als Funktion von Molvolumen und Molekularrefraktion. Von diesem Energie-Parameter werden die auf zwischenmolekularer Wechselwirkung beruhenden makrophysikalischen Effekte in Flüssigkeiten entscheidend bestimmt.

Unter Verwendung des Parameters  $\frac{1}{2}E_0^*$  ergibt sich auf Grund einer einfachen Theorie eine Formel für die Oberflächenspannung von assoziationsfreien Flüssigkeiten (Lösungsmitteln) bei 20 °C in Abhängigkeit von den „effektiven Elektronenzahlen“ ihrer Moleküle sowie den Experimentalwerten von optischem Brechungsindex und Dichten. Die Richtigkeit der gefundenen Formel wird an 40 Substanzen verschiedener molekularer Typen bestätigt (Tabellen 2 – 3).

Gewisse in der Literatur diskutierte Zusammenhänge zwischen Polarisierbarkeit und diamagnetischer Suszeptibilität von Flüssigkeiten erweisen sich als zweifelhaft.

- <sup>1</sup> H. Margenau u. N. R. Kestner, *Intermolecular Forces*, Pergamon, Oxford 1969.
- <sup>2</sup> A. D. Buckingham u. B. D. Utting, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **21**, 287 [1970].
- <sup>3</sup> R. R. Dorsch u. A. G. De Bocco, *J. Chem. Phys.* **54**, 2727 [1971].
- <sup>4</sup> A. D. McLachlan, *Disc. Faraday Soc.* **40**, 239 [1965].
- <sup>5</sup> N. R. Kestner u. O. Sinanoglu, *Disc. Faraday Soc.* **40**, 266 [1965].
- <sup>6</sup> O. Sinanoglu, *Advan. Chem. Phys.* **12**, 283 [1967].
- <sup>7</sup> A. T. Halicioglu u. O. Sinanoglu, *J. Chem. Phys.* **49**, 996 [1968].
- <sup>8</sup> E. A. Mason u. L. Monchick, *Advan. Chem. Phys.* **12**, 329 [1967].
- <sup>9</sup> E. D. Yorke u. A. D. De Rocco, *J. Chem. Phys.* **53**, 764 [1970].
- <sup>10</sup> E. D. Yorke u. A. G. De Rocco, *J. Chem. Phys.* **55**, 1900 [1971].
- <sup>11</sup> J. G. Kirkwood, *Phys. Z.* **33**, 57 [1932].
- <sup>12</sup> J. C. Slater u. J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **37**, 682 [1931].
- <sup>13</sup> F. London, *Z. phys. Chem.* **B 11**, 222 [1930].
- <sup>14</sup> P. W. Langhoff, R. G. Gordon u. M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **55**, 2126 [1971].
- <sup>15</sup> L. Salem, *Mol. Physics* **3**, 441 [1960].
- <sup>16</sup> Diskussionsbeitrag zum Vortrage von F. London, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8 [1937], (S. 40–41).
- <sup>17</sup> H. Hellmann, *Acta Physico Chim. USSR* **2**, 273 [1935].
- <sup>18</sup> H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Verlag Deuticke, Leipzig und Wien 1937, S. 180–192.
- <sup>19</sup> R. Ulbrich, *Z. Naturforsch.* **21 a**, 763 [1966].
- <sup>20</sup> vgl. Hellmann<sup>18</sup>, S. 180.
- <sup>21</sup> K. Altenburg, *Kolloid-Z.* **117**, 153 [1950].
- <sup>22</sup> H. C. Anderson, D. Chandler, J. D. Peeks, *J. Chem. Phys.* **56**, 3812 [1972].
- <sup>23</sup> H. A. Papazian, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5634 [1971].
- <sup>24</sup> R. Ulbrich, *Z. Naturforsch.* **22 a**, 407 [1967].
- <sup>25</sup> J. G. Dorfman, *Diamagnetismus und chemische Bindung*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt-Zürich 1964.
- <sup>26</sup> J. G. Dorfman, *Zurn, Fiz. Chim.* **33**, 1299 [1959].