

# Berechnung der freien Exzeßenergie und des osmotischen Koeffizienten zur Gewinnung von Potential-Parametern kurzreichender Wechselwirkungen bei Elektrolytlösungen

Eckhard Schollmeyer \*

Institut für Chemiefasern, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **30 a**, 806—810 [1975]; eingegangen am 19. September 1974)

*Computing of the Free Excess Energy and the Osmotic Coefficient to obtain Potential Parameters of Short-range Interactions of Electrolyte Solutions*

Short range interaction potentials between ions are approximated by a step function with a hard core. Then from general statistical-mechanical formulas the first correction to the limiting law of the free excess energy  $F^*$  ( $\mathfrak{S}^{(2)}$ -term of the cluster theory) is computed for low concentrations, i. e. small plasma parameter  $\mu_p = e^2 \kappa / D_0 k T \ll 1$ . Fitting to a Lennard-Jones potential for symmetrical electrolytes results in values for  $F^*$ , the osmotic pressure and the osmotic coefficient. Numerical fitting to experimental results of Lange for the osmotic coefficient gives information concerning the contact distance  $a$  and attraction parameter  $E$  for some water-tetraalkylhalogenide-systems.

## Einleitung

Ein Ziel der statistischen Theorie der Ionenlösungen ist die Berechnung der freien Exzeßenergie <sup>1, 2</sup>

$$F^* = F - F^{\text{id}},$$

d. h. der Differenz zwischen der totalen freien Energie der Ionenlösung und der einer idealen Lösung gleicher Temperatur und Konzentration. Die freie Exzeßenergie kann ganz allgemein dargestellt werden durch die Formel

$$F^* = -k T V \mathfrak{S},$$

$$\text{mit } \mathfrak{S} = \frac{\kappa^3}{12\pi} + \mathfrak{S}^{(2)} + \mathfrak{S}^{(3)} + \dots + \mathfrak{S}^{(m)} + \dots$$

Der erste Term liefert das Grenzgesetz von Debye, während die Beiträge  $\mathfrak{S}^{(m)}$  eine Folge von Korrekturen zum Grenzgesetz darstellen.

In dieser Arbeit wird eine über das Grenzgesetz hinausgehende Verbesserung der freien Exzeßenergie durch eine Berechnung der ersten Cluster-Korrektur  $\mathfrak{S}^{(2)}$  vorgenommen. Aus  $F^*$  lassen sich dann alle übrigen Exzeßgrößen durch einfache Differentiationen ableiten. Man gewinnt somit Ausdrücke für den osmotischen Druck und den osmotischen Koeffizienten. Durch Anpassung an experimentelle Daten lassen sich dann Aussagen über die kurzreichen-

den interionischen Wechselwirkungen beschreibenden Parameter gewinnen.

Es gilt <sup>3</sup>:

$$\mathfrak{S}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_a \sum_b n_a n_b \int d\mathbf{r}_b [\Phi_{ab} - \frac{1}{2} g_{ab}^2], \quad (1)$$

$$\text{mit } \Phi_{ab} = \exp \{g_{ab} - \beta V'_{ab}\} - 1 - g_{ab}.$$

Hierin ist  $g_{ab}$  die Debyesche Korrelationsfunktion, die definiert wird durch

$$k T g_{ab} + V_{ab} + \sum_c n_c \int d\mathbf{r}_c V_{ac} g_{bc} = 0,$$

mit

$$V_{ab} = \text{Coulomb-Potential,}$$

$$g_{ab} = l_{ab} g(r),$$

$$g(r) = (1/r) \exp \{-\kappa r\},$$

$$l_{ab} = -e_a e_b / D_0 k T,$$

$$\kappa^2 = 4\pi \sum_a n_a e_a^2 / D_0 k T,$$

$$V'_{ab} = \text{kurzreichendes Potential,}$$

$$n_a = \text{Dichte der Teilchen der Sorte } a,$$

$$\beta = 1/k T,$$

$$e_a = \text{elektrische Ladung eines Ions der Sorte } a,$$

$$D_0 = \text{Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,}$$

$$k = \text{Boltzmann-Konstante,}$$

$$T = \text{abs. Temperatur.}$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Schollmeyer, Institut für Chemiefasern, D-7000 Stuttgart 60 (Wangen), Ulmer Str. 227.



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 digitalized 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.

### Berechnung der ersten Korrektur zum Grenzesetz von Debye für Stufenpotentiale mit hartem Kern

Es soll angenommen werden, daß sich das kurzreichende Potential der Wechselwirkung zwischen den Ionen approximieren läßt durch

$$V'_{ab}(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } 0 \leq r < R_{ab}, \\ \varphi_{ab}(r) & \text{für } R_{ab} \leq r < R'_{ab}, \\ 0 & \text{für } R'_{ab} \leq r < \infty. \end{cases}$$

Hierbei ist  $R_{ab}$  der Radius des harten Kerns und  $\varphi_{ab}(r)$  ein analytisches Potential kurzer Reichweite, welches anziehende und abstoßende Kräfte enthält. Für  $r \geq R'_{ab}$  soll das gesamte Wechselwirkungspotential lediglich durch das Coulomb-Potential  $V_{ab}$  beschrieben werden.

In Analogie zu den Herleitungen in <sup>4</sup> kann dann für den Boltzmann-Faktor angegeben werden:

$$\exp\{-\beta V'_{ab}(r)\} = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq r < R_{ab}, \\ 1 + \tau_{ab}(r) & \text{für } R_{ab} \leq r < R'_{ab}, \\ 1 & \text{für } R'_{ab} \leq r < \infty, \end{cases} \quad \text{mit } \tau_{ab}(r) = \exp\{-\beta \varphi_{ab}(r)\} - 1.$$

Somit ergibt sich für die erste Korrektur zum Grenzesetz (1)

$$\mathfrak{S}^{(2)} = 2\pi \sum_{ab} n_a n_b \left\{ \int_{R_{ab}}^{R'_{ab}} \exp\{g_{ab}\} r^2 \exp\{-\beta \varphi_{ab}(r)\} dr + \int_{R'_{ab}}^{\infty} \exp\{g_{ab}\} r^2 dr - \int_0^{\infty} (1 + g_{ab} + \frac{1}{2} g_{ab}^2) r^2 dr \right\}.$$

Mit der Hilfsfunktion <sup>1, 5</sup>

$$F(y) = \int_y^{\infty} \exp\{g_{ab}\} r^2 dr - \int_0^{\infty} (1 + g_{ab} + \frac{1}{2} g_{ab}^2) r^2 dr,$$

läßt sich schreiben

$$F(R'_{ab}) = F(R_{ab}) - \int_{R_{ab}}^{R'_{ab}} \exp\{g_{ab}\} r^2 dr.$$

Es folgt somit

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}^{(2)} &= 2\pi \sum_{ab} n_a n_b \left\{ \int_{R_{ab}}^{R'_{ab}} \exp\{g_{ab}\} r^2 [\exp\{-\beta \varphi_{ab}(r)\} - 1] dr + F(R_{ab}) \right\} \\ &= 2\pi \sum_{ab} n_a n_b \left\{ \int_{R_{ab}}^{R'_{ab}} \exp\{g_{ab}\} r^2 \tau_{ab}(r) dr + F(R_{ab}) \right\}. \end{aligned}$$

Zur Berechnung von  $\int_{R_{ab}}^{R'_{ab}} \exp\{g_{ab}\} r^2 \tau_{ab}(r) dr$  soll versucht werden,  $\varphi_{ab}(r)$  durch eine Stufenfunktion  $\varrho_{ab}(r)$  zu approximieren, so daß im  $\nu$ -ten Intervall der Breite  $\delta$  ein mittlerer konstanter Wert für  $\varphi_{ab}(r)$  angenommen werden soll. Dabei kann  $\varphi_{ab}(r)$  irgendeine geeignete Potentialfunktion sein:

$$\varrho_{ab}(r) = \begin{cases} \varphi_{ab}(R_{ab} + \delta/2) & \text{für } R_{ab} \leq r < R_{ab} + \delta, \\ \varphi_{ab}(R_{ab} + 3\delta/2) & \text{für } R_{ab} + \delta \leq r < R_{ab} + 2\delta, \\ \vdots & \\ \varphi_{ab}[R_{ab} + (2\nu + 1)\delta/2] & \text{für } R_{ab} + \nu\delta \leq r < R_{ab} + (\nu + 1)\delta. \end{cases}$$

Für fest vorgegebene Stufenbreite  $\delta$  und  $R'_{ab}$  gilt:  $\nu = 0, 1, \dots, m$ , mit

$$m = (R'_{ab} - R_{ab})/\delta - 1. \quad (2)$$

Da  $\tau_{ab}(r)$  stückweise konstant ist, läßt sich schreiben:

$$\int_{R_{ab}}^{R'_{ab}} \exp\{g_{ab}\} r^2 \tau_{ab}(r) dr = \sum_{\nu=0}^m \tau_{ab}(R_{ab} + \nu\delta) \int_{R_{ab} + \nu\delta}^{R_{ab} + (\nu+1)\delta} \exp\{g_{ab}\} r^2 dr.$$

Für das weitere Vorgehen ist es zweckmäßig, das Integral im  $\nu$ -ten Glied der Reihe umzuschreiben:

$$\int_{R_{ab} + \nu\delta}^{R_{ab} + (\nu+1)\delta} \exp\{g_{ab}\} r^2 dr = \int_{R_{ab} + \nu\delta}^{R_{ab} + (\nu+1)\delta} \dots dr + \int_{R_{ab} + (\nu+1)\delta}^{\infty} \dots dr - \int_{R_{ab} + (\nu+1)\delta}^{\infty} \dots dr - \int_0^{\infty} (1 + g_{ab} + \frac{1}{2} g_{ab}^2) r^2 dr + \int_0^{\infty} (1 + g_{ab} + \frac{1}{2} g_{ab}^2) r^2 dr,$$

somit ist

$$\int_{R_{ab} + \nu \delta}^{R_{ab} + (\nu+1)\delta} \exp \{g_{ab}\} r^2 dr = F(R_{ab} + \nu \delta) - F[R_{ab} + (\nu+1)\delta] .$$

Die Berechnung von  $\zeta^{(2)}$  ist somit im wesentlichen auf die Berechnung der Hilfsfunktion  $F(y)$  zurückgeführt worden. Führt man wie in <sup>6</sup> die dimensionslose Variable  $x=r/y$  in  $F(y)$  ein, so wird

$$\begin{aligned} \zeta^{(2)} &= 2 \pi \sum_{ab} n_a n_b \left\{ \sum_{\nu=0}^m \tau_{ab}(R_{ab} + \nu \delta) [F(R_{ab} + \nu \delta) - F(R_{ab} + (\nu+1)\delta)] + F(R_{ab}) \right\} \\ &= 2 \pi \sum_{ab} n_a n_b \left\{ \sum_{\nu=0}^m \tau_{ab}(R_{ab} + \nu \delta) [(R_{ab} + \nu \delta)^3 K(\xi''_{ab}; \mu''_{ab}) \right. \\ &\quad \left. - (R_{ab} + (\nu+1)\delta)^3 K(\xi'_{ab}; \mu'_{ab})] + R_{ab}^3 K(\xi_{ab}; \mu_{ab}) \right\} . \end{aligned} \quad (3)$$

Hierin ist die Funktion  $K$  definiert durch

$$K(\xi; \mu) = \int_1^\infty \exp \left[ \frac{\xi}{x} e^{-\mu x} \right] x^2 dx - \int_0^\infty \left[ 1 + \frac{\xi}{x} e^{-\mu x} + \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{x^2} e^{-2\mu x} \right] x^2 dx .$$

$\xi_{ab}$  ist der Bjerrum-Parameter. Für die in Gl. (3) eingeführten Parameter gilt:

$$\begin{aligned} \xi_{ab} &= \frac{l_{ab}}{R_{ab}} , \quad \xi''_{ab} = \frac{l_{ab}}{R_{ab} + \nu \delta} , \quad \xi'_{ab} = \frac{l_{ab}}{R_{ab} + (\nu+1)\delta} , \\ \mu_{ab} &= \kappa R_{ab} , \quad \mu''_{ab} = \kappa(R_{ab} + \nu \delta) , \quad \mu'_{ab} = \kappa[R_{ab} + (\nu+1)\delta] . \end{aligned}$$

Für die freie Exzeßenergie ergibt sich dann mit den obigen Funktionen:

$$\begin{aligned} F^* &= -k T V \left\{ \frac{\kappa^3}{12 \pi} + 2 \pi \sum_{ab} n_a n_b \left\{ \sum_{\nu=0}^m \tau_{ab}(R_{ab} + \nu \delta) [(R_{ab} + \nu \delta)^3 K(\xi''_{ab}; \mu''_{ab}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (R_{ab} + (\nu+1)\delta)^3 K(\xi'_{ab}; \mu'_{ab})] + R_{ab}^3 K(\xi_{ab}; \mu_{ab}) \right\} + \dots \right\} . \end{aligned} \quad (4)$$

Gleichung (4) geht für den Spezialfall  $m=0$ ,  $\delta=R'_{ab}-R_{ab}$  und  $\varphi_{ab}(r)=-\varepsilon_{ab}=\text{const.}$  in die für ein Kastenpotential hergeleitete Beziehung über <sup>1, 5</sup>

$$F^* = -k T V \left\{ \frac{\kappa^3}{12 \pi} + 2 \pi \sum_{ab} n_a n_b [(1 + \tau_{ab}) R_{ab}^3 K(\xi_{ab}; \mu_{ab}) - \tau_{ab} R_{ab}'^3 K(\xi'_{ab}; \mu'_{ab})] + \dots \right\} ,$$

$\varepsilon_{ab}$  ist die Tiefe des Potentialtopfes, für  $\tau_{ab}$  gilt  $\tau_{ab} = \exp[\beta \varepsilon_{ab}] - 1$ .

### Anpassung an das Lennard-Jones-Potential

Im folgenden soll angenommen werden, daß  $\varphi_{ab}(r)$  durch das 6-12-Lennard-Jones-Potential <sup>7</sup> festgelegt sei,

$$\varphi_{ab}(r) = 4 E_{ab} \left[ \left( \frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^6 \right] . \quad (5)$$

Die Größe  $E_{ab}$  bestimmt hierbei die Tiefe des Potentials im Minimum und ist somit ein Maß für die Stärke der anziehenden kurzreichenden Wechselwirkung.

Weiterhin seien die Formeln des vorigen Abschnittes auf den einfachsten möglichen Fall spezialisiert: Man betrachtet einen Elektrolyten mit zwei Sorten von Ionen (Index 1 und 2), der bezüglich der Ladungen und der kurzreichenden Kräfte vollständig symmetrisch ist. Es gilt also <sup>8</sup>:

Teilchenzahldichte:	$n_1 = n_2 = n_0$ [Teilchen/cm <sup>3</sup> ] ,
Ionenladung:	$e_2 = -e_1 = e$ [C] ,
Kontaktabstand:	$R_{11} = R_{12} = R_{22} = \alpha$ [Å] ,
L-J-Parameter:	$\sigma_{11} = \sigma_{12} = \sigma_{22} = \sigma$ [Å] ,
Tiefe des L-J-Potentials:	$E_{11} = E_{12} = E_{22} = E$ [erg] .

Ferner sei abkürzend symbolisiert

$$a + \nu \delta = a'', \quad a + (\nu + 1) \delta = a'.$$

Für den Bjerrum-Parameter gilt dann

$$\begin{aligned} \xi_{12} &= -\xi_{11} = -\xi_{22} = b, \\ \xi'_{12} &= -\xi'_{11} = -\xi'_{22} = b', \\ \xi''_{12} &= -\xi''_{11} = -\xi''_{22} = b''. \end{aligned}$$

Es folgt somit für die freie Exzeßenergie \*

$$\begin{aligned} F^* &= -kT V \left\{ \frac{\kappa^3}{12\pi} + 2(2\pi n_0^2) \left[ \sum_{\nu=0}^m \tau(a'') [a''^3 K(b''; \kappa a'') - a'^3 K(b'; \kappa a')] + a^3 K(b; \kappa a) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{\nu=0}^m \tau(a'') [a''^3 K(-b''; \kappa a'') - a'^3 K(-b'; \kappa a')] + a^3 K(-b; \kappa a) \right] + \dots \right\}, \\ F^* &= -kT V \left\{ \frac{\kappa^3}{12\pi} + 8\pi n_0^2 \left[ \sum_{\nu=0}^m \tau(a'') [a''^3 k(b''; \kappa a'') - a'^3 k(b'; \kappa a')] + a^3 k(b; \kappa a) \right] + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Die Funktionen

$$k(\xi; \mu) = -\frac{1}{2} [K(\xi; \mu) + K(-\xi; \mu)]$$

wurden speziell für die Behandlung symmetrischer Elektrolyte eingeführt<sup>5, 9</sup>.

Für den osmotischen Druck gilt

$$P - \bar{P} = -\partial F^* / \partial V,$$

mit

$$\bar{P} = \sum_a n_a kT.$$

Unter Benutzung der Beziehungen

$$\partial \kappa / \partial V = -\kappa / 2V, \quad \partial n_a / \partial V = -n_a / V$$

und

$$\mu \sim \kappa \sim \sqrt{n}$$

$$\begin{aligned} \text{folgt} \quad P &= kT \sum_a n_a \left\{ 1 - \frac{e_a^2 \kappa}{6 D_0 kT} - 2\pi \sum_b n_b \left\{ \sum_{\nu=0}^m \tau_{ab} (R_{ab} + \nu \delta) [(R_{ab} + \nu \delta)^3 \bar{K}(\xi''_{ab}; \mu''_{ab}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (R_{ab} + (\nu + 1) \delta)^3 \bar{K}(\xi'_{ab}; \mu'_{ab})] + R_{ab}^3 \bar{K}(\xi_{ab}; \mu_{ab}) \right\} + \dots \right\} \\ &= 2n_0 kT \left\{ 1 - \frac{e^2 \kappa}{6 D_0 kT} - 4\pi n_0 \left\{ \sum_{\nu=0}^m \tau(a'') [a''^3 \bar{k}(b''; \kappa a'') - a'^3 \bar{k}(b'; \kappa a')] + a^3 \bar{k}(b; \kappa a) \right\} + \dots \right\}, \end{aligned}$$

$$\text{mit} \quad \bar{K}(\xi; \mu) = K(\xi; \mu) + \frac{1}{2} \mu \frac{\partial}{\partial \mu} K(\xi; \mu) \quad \text{und} \quad \bar{k}(\xi; \mu) = \frac{1}{2} [\bar{K}(\xi; \mu) + \bar{K}(-\xi; \mu)] \quad \text{wie in } ^5,$$

Tab. 1. Parameter der kurzreichenden Kräfte für Tetraalkylammoniumhalogenide. Es bedeuten hier  $r_{\min} = \sigma \sqrt{n/6}$  der Wert von  $r$  für das Energieminimum nach Gl. (5),  $s$  die Standardabweichung der Beobachtungen. Die Bedeutung der anderen Symbole entnehme man dem Text.

Verbindung	$a \cdot 10^7$ cm	$E \cdot 10^{13}$ erg	$E/k$ [K]	$\tau_{ab}(r_{\min})$	$r_{\min} \cdot 10^7$ cm	$s$
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl	0,560 ± 0,048	0,29 ± 0,13	211	1,17	0,6282	0,0039
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> J	0,4703 ± 0,0056	0,611 ± 0,057	442	4,05	0,5279	0,00210
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Cl	0,506 ± 0,017	0,380 ± 0,083	275	1,74	0,5679	0,00211
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> J	0,483 ± 0,037	0,58 ± 0,30	417	3,59	0,5422	0,0041
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> J	0,472 ± 0,044	0,58 ± 0,42	423	3,71	0,5302	0,0115
N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> Cl	0,523 ± 0,021	0,346 ± 0,071	250	1,50	0,5875	0,00084
N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> J	0,245 ± 0,020	0,496 ± 0,074	359	2,73	0,6119	0,00136
N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> Cl	0,860 ± 0,091	0,144 ± 0,030	104	0,47	0,9656	0,00099
N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> J	0,95 ± 0,34	0,24 ± 0,22	175	0,89	1,063	0,0032

\* Die hier benötigten Formeln im Zusammenhang mit der Auswertung der Funktionen  $K$  und  $\bar{K}$  findet man in<sup>9</sup>.

Für den osmotischen Koeffizienten ergibt sich hieraus dann

$$1 - g = \frac{e^2 \kappa}{6 D_0 k T} + 4 \pi n_0 \left\{ \sum_{v=0}^m \tau(a'') [a''^3 \bar{k}(b''; \kappa a'') - a'^3 \bar{k}(b'; \kappa a')] + a^3 \bar{k}(b; \kappa a) + \dots \right\}. \quad (6)$$

Gleichung (6) enthält als Parameter die noch nicht von vornherein festzulegenden Größen  $E$ ,  $\sigma$  nach Gl. (5), den Kontaktabstand  $a$  und die mit Gl. (2) verbundenen Größen  $\delta$  und  $m$ . Zur Verminderung der Anzahl der Parameter wird  $\sigma = a$  angenommen; d. h. für  $r = a$  wird  $\varphi(r) = 0$ . Für  $r < a$  schließt sich der harte Kern an,  $\varphi(r < a) = \infty$ . Diese Annahme ist sinnvoll, da das Lennard-Jones-Potential wegen des  $r^{-12}$ -Termes ohnehin einen sehr steilen Anstieg besitzt.  $E$  und  $a$  werden als auszugleichende Parameter angesehen. Setzt man  $R'_{ab} = \alpha R_{ab}$ , so läßt sich wegen des kurzreichenden Charakters von  $\varphi(r)$  für  $\alpha$  durch Ausprobieren ein Wert  $\alpha^*$  finden, von dem ab eine weitere Vergrößerung von  $\alpha$  keine wesentlichen Änderungen in den auszugleichenden Parametern  $E$  und  $a$  mehr bewirkt.

In allen hier untersuchten Fällen war  $\alpha = 6$  ausreichend. Durch Probieren läßt sich auch ein zweckmäßiger Wert für die Stufenbreite  $\delta$  gewinnen. Man findet  $\delta \approx a/25$  als hinreichende Breite.

Wendet man Gl. (4) auf die von Lange<sup>10</sup> angegebenen experimentellen Daten für den osmotischen Koeffizienten von wäßrigen Tetraalkylammonium-halogenid-Lösungen an, so können der Parameter  $E$  und der Kontaktabstand  $a$  nach der Methode der kleinsten Quadrate vermittelnder unbedingter Beobachtungen errechnet werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die dort angegebenen Kontaktabstände liegen zwischen etwa 5 und 10 Å. Zieht man als Beitrag der Halogenionen etwa 2 Å ab (Ionenradius)<sup>11</sup>, so würden sich bei Annahme einer Additivität der Abstandsbeiträge Werte von

etwa 3 bis 8 Å für die Anteile der Tetraalkylammoniumionen ergeben. Diese Werte erscheinen physikalisch nicht unvernünftig. Eine Abschätzung mit Hilfe gewöhnlicher Bindungslängenangaben ergab für Tetraäthylammonium einen Radius von ca. 3,5 Å\*. Lange konnte zeigen, daß sich das Verhalten der genannten Elektrolyte nicht auf verschieden starke chemische Dissoziation zurückführen läßt, sondern daß hier spezifische physikalische Anziehungskräfte vorliegen müssen. Durch Verwendung eines Kastenpotentials konnte bereits Kelbg<sup>12</sup> eine quantitative Deutung der Effekte geben. Kelbg gab dabei  $a$  als Summe der Kristallographischen Radien von Anion und Kation vor, setzte  $R = R'_{ab}/R_{ab} = 2$  und sah lediglich  $E$  als auszugleichenden Parameter an.

Die in dieser Arbeit errechneten Tiefen der Potentialmulden ( $E/k$  in der Tabelle 1) entsprechen etwa den Verhältnissen bei Edelgasen. Mason und Rice<sup>13</sup> fanden für das Lennard-Jones-Potential an Edelgasen die folgenden Werte

Substanz	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$E/k$ [K]	10,22	36,3	119,3	159	228

Damit liegt die Vermutung nahe, daß es sich auch bei den Ionen um van-der-Waals-Anziehung handelt. Diese Vermutung wird auch gestützt dadurch, daß mit der Zunahme der Elektronenzahl beim Übergang von Chlor- zu Jodionen eine deutliche Erhöhung des Wertes von  $E/k$  auftritt.

Für weitere Informationen über den Charakter der kurzreichenden Wechselwirkungen auch bei anderen Elektrolytsystemen wären dringend weitere gezielte experimentelle Untersuchungen nötig.

Herrn Prof. Dr. W. Seidel, Gießen, danke ich für hilfreiche Diskussionen.

\* Es ist zu bedenken, daß bei einer Vernachlässigung des kurzreichenden anziehenden Wechselwirkungstermes absurd kleine oder sogar negative  $a$ -Parameter gefunden werden.

<sup>1</sup> H. Falkenhagen, W. Ebeling u. H. G. Hertz, Theorie der Elektrolyte, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 1971.

<sup>2</sup> H. Falkenhagen u. W. Ebeling, in „Ionic Interactions“, Hrsg. S. Petrucci, Academic Press, New York 1970.

<sup>3</sup> H. L. Friedman, Ionic Solution Theorie, Wiley (Interscience), New York 1962. — G. Kelbg, Ann. Phys. **9**, 159, 168 [1962]. — I. R. Juchnowski, Sh. Exp. Teor. Fis. UdSSR **34**, 179 [1958]; Autorreferat der Habilitationsschrift, Lwow 1965. — A. O. Nekrot, Ukrain. Fis. Sh. **11**, 363 [1966]. — G. Kelbg, Wiss. Z. Univ. Rostock (Math. Nat. Reihe) **14**, 251 [1965]. — G. Kelbg, Einige Methoden der statistischen Thermodynamik hochionisierter Plasmen, in „Ergebnisse der Plasmaphysik und Gaselek-

tronik“, Hrsg. R. Rompe u. M. Steenbeck, Berlin 1970.

<sup>4</sup> siehe <sup>1</sup>, S. 396.

<sup>5</sup> W. Ebeling u. G. Kelbg, Z. phys. Chem. **233**, 209 [1966]. — G. Kelbg, W. Ebeling u. H. Krienke, Z. phys. Chem. **238**, 76 [1968].

<sup>6</sup> siehe <sup>1</sup>, S. 397.

<sup>7</sup> I. Z. Fisher, Statistical Theory of Liquids, The University of Chicago Press, Chicago and London 1964.

<sup>8</sup> siehe <sup>1</sup>, S. 405.

<sup>9</sup> siehe <sup>1</sup>, S. 401.

<sup>10</sup> J. Lange, Z. phys. Chem. **168**, 147 [1934].

<sup>11</sup> B. S. Gourary u. F. J. Adrian, Sol. State Phys. **10**, 127 [1960].

<sup>12</sup> G. Kelbg, Z. phys. Chem. **214**, 8, 26, 141, 153 [1960].

<sup>13</sup> E. A. Mason u. W. E. Rice, Report WIS-ONR-6, Univ. of Wisconsin 1953. — E. A. Mason u. W. E. Rice, J. Chem. Phys. **22**, 522 [1954].