

Es bedeuten dabei:

$$\gamma_{1,2} = \frac{1}{\cos^2 \varepsilon_{1,2} \sqrt{\left[1 + \left(\frac{r}{l_{1,2}} + \operatorname{tg} \varepsilon_{1,2}\right)^2\right]^3}},$$

$$c_{1,2} = \frac{r^2}{l_{1,2}^2} \frac{\left[\frac{r}{l_{1,2}} + 3 \operatorname{tg} \varepsilon_{1,2}\right]}{\sqrt{\left[1 + \left(\frac{r}{l_{1,2}} + \operatorname{tg} \varepsilon_{1,2}\right)^2\right]^3}},$$

r = Bahnradius der Teilchen im Magnetfeld,
 l_1 = Abstand des Gegenstandspunktes vom Eintrittspunkt des Mittelstrahls ins Magnetfeld,
 l_2 = Abstand des Bildpunktes vom Austrittspunkt des Mittelstrahls aus dem Magnetfeld,

ε_1 = Winkel zwischen dem Vektor $\overrightarrow{EP_1}$ (E = Eintrittspunkt des Mittelstrahls, P_1 = Gegenstandspunkt) und der Normalen auf die Feldbegrenzung im Eintrittspunkt,

ε_2 = Winkel zwischen dem Vektor $\overrightarrow{AP_2}$ (A = Austrittspunkt des Mittelstrahls, P_2 = Bildpunkt) und der Normalen auf die Feldgrenze im Austrittspunkt des Mittelstrahls. Die Normalen zeigen vom Magnetfeld weg. ε ist positiv, wenn mit wachsendem ε sich die Spitze der Normalen vom Mittelpunkt der mittleren Kreisbahn entfernt.

R_1 = Krümmungsradius der Feldgrenze im Eintrittspunkt des Mittelstrahls,

R_2 = Krümmungsradius der Feldgrenze im Austrittspunkt des Mittelstrahls,

R_1 bzw. R_2 zählt positiv, wenn das Feld an der Ein- bzw. Austrittsstelle konvex, negativ, wenn es konkav ist.

Die obige Formel gilt auch für den Fall, daß eine oder beide Feldgrenzen gerade sind. Ist eine Grenze gerade, so ist z. B. $1/R_1 = 0$ und $r/R_2 = (c_1 + c_2)/\gamma_2$. Sind beide Feldgrenzen gerade, so ist $c_1 + c_2 = 0$.

Eine genaue Ableitung und Diskussion dieser Beziehungen und ihrer Anwendungsmöglichkeiten wird bei anderer Gelegenheit gegeben werden. Die in der früheren Arbeit¹ abgeleitete Fokussierungsbedingung entspricht dem Spezialfall

$$\frac{r}{R_1} \gamma_1 = c_1 \quad \text{und} \quad \frac{r}{R_2} \gamma_2 = c_2.$$

Zum galvanischen Element Na-Amalgam/NaOH/CuO

Von Helmut Jedlicka*

(Z. Naturforschg. 3a, 670–671 [1948]; eingeg. am 29. April 1948)

An anderer Stelle wurde über die Oxydation der Alkalimetalle im galvanischen Element und die technischen Ausblicke hierzu berichtet¹. Weitere Untersuchungen am Element Na-Amalgam/NaOH/CuO ergeben folgende physikalische Besonderheiten:

* Schwenningen a. N., Austraße 20.

a) Die Spannung des Elementes ist entgegen den ersten Annahmen nur wenig von der Amalgamkonzentration der negativen Elektrode abhängig. Eine Konzentrationsänderung des Na-Gehaltes von 0,003 Gewichtsprozent auf 0,1% ergibt unter Belastung des Elementes einen Spannungsanstieg von etwa 0,1 V. Bei einer Änderung der Konzentration im Verhältnis 1 : 10 von 0,003 zu 0,3% Na-Gehalt werden etwa 0,2 V Spannungserhöhung beobachtet. Bei Änderungen von 0,3 auf 1,5 Gewichtsprozent Na-Gehalt tritt dagegen keine bleibende Spannungserhöhung mehr auf. Das Optimum liegt demnach offenbar bei kleinem Na-Gehalt, und zwar bei etwa 0,2–0,3 Gewichtsprozent.

b) Das Element arbeitet bei praktisch unveränderter Leistung mit der Amalgamelektrode auch noch bei einem Na-Gehalt von ungefähr 0,0003%. Die Herabsetzung der Amalgamkonzentration von 0,003 auf etwa 0,0003 Gewichtsprozent ergibt eine Spannungsverminderung von etwa 0,07 V bei konstanter Stromlieferung.

Der Versuch wurde so durchgeführt, daß in ein 3-l-Glas mit 1,678 kg Hg am Boden als Negative (Oberfläche etwa 158 cm²) und elektrolytisch oxydiertem Kupferdrahtgewebe als Positive sowie mit 10-proz. NaOH als Elektrolyt, ein linsenförmiges Korn von festem 23-proz. Na-Amalgam mit 0,05 g Na-Gehalt eingeschüttet wurde. Dies entspricht anfangs rd. 0,003 Gewichtsprozent Na-Gehalt zum Hg. Bei konstanter Belastung mit 0,2 A betrug die Spannung

nach	2 Min.	1,57 V
	3	1,59
	8	1,59
	10	1,56
	12	1,52
	13½	1,23
	14	1

dann folgt ein schneller weiterer Abfall. Nach 12 Min. wurden somit $0,2 \text{ h} \times 0,2 \text{ A} = 0,04 \text{ Ah}$, das sind rd. 90% der insgesamt geleisteten Energie, unter Absinken von nur 0,07 V erreicht. Dementsprechend dürfte die Amalgamkonzentration nach 12 Min. auch ungefähr auf $1/10$ des Anfangswertes abgesunken sein.

c) Es ist für die Leistung des Elementes (gemessen in VAh) ohne großen Einfluß, ob auf die Quecksiloberfläche der negativen Elektrode ein mehr oder weniger großes Stück festes, insbesondere 23-proz. Na-Amalgam geworfen wird, das auf der Hg-Oberfläche hin und her schwimmt und dort nur langsam verschwindet, oder ob das gleiche Stück Na-Amalgam bzw. ein äquivalentes Stück Na vorher in der 350-fachen Menge Quecksilber unter Petroleum aufgelöst und dieses schwache Amalgam dann in die Zelle geschüttet und dabei mit dem Elektrodenquecksilber durch Rühren gut vermischt wird. Auch dieser Versuch wurde mit der unter b) beschriebenen Zelle durchgeführt. Die Menge des insgesamt zugefügten 0,07-proz. Amalgams (67,5 g) war im Verhältnis zum Elektrodenquecksilber klein.

¹ H. Jedlicka, Zur Oxydation der Alkalimetalle im galvanischen Element, Angew. Chem. (A) 60, 282 [1948].



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.

d) Die gesamte Quecksilberelektrode wird augenblicklich aktiv, das Element beginnt zu arbeiten, sobald nur an irgendeiner Stelle ein Tropfen flüssiges oder ein Stück festes Amalgam die Hg-Oberfläche berührt. Die obere Konzentrationsgrenze des verwendeten Amalgams liegt, sofern man dasselbe durch den Elektrolyten hindurch dem Elektrodenquecksilber zufügen will, ungefähr bei 23 Gewichtsprozent Na-Gehalt. Das 23-proz. Amalgam ist sehr fest, unter heißem Petroleum formen sich kleine Stücke zu Kugeln (Schrotkörner), die bei schneller Abkühlung diese Form beibehalten.

Wird metallisches Na verwendet, so empfiehlt sich eine Vermischung desselben mit dem Hg in einer besonderen Kammer unter Petroleum. Flüssiges Amalgam wird von dort in die Zellen geleitet. Der Ah-Nutzeffekt in bezug auf den Na-Verbrauch erreicht dann im Mittel 90% (aus 1 g Na rd. 1 Ah).

e) Die Selbstentladung, also die Zersetzung des Amalgams gegen den Elektrolyten, ist bei Amalgam unter 0,3% klein, so daß noch nach Tagen dem Element die elektrische Energie ohne wesentlichen Verlust entnommen werden kann. Voraussetzung ist dabei, wie von der NaOH-Herstellung nach dem Hg-Verfahren bekannt ist, daß weder Kohle noch Metalle, die sich nicht amalgamieren, wie Eisen, die Grenze Quecksilber-Elektrolyt berühren und auch keine Verunreinigungen auf der Hg-Oberfläche abgelagert werden.

des gleichen Molekelzustandes für die flüssige und die Gasphase: $3 \leq \varphi = \lambda/\Sigma \leq 4$. Für Dipolflüssigkeiten steigt φ auf größere Werte, z. B. für Wasser auf 6,8 an. Es wird an Hand der kristallwasserhaltigen anorganischen Salze gezeigt, daß man mit Hilfe des Molvolumens $V_M^{H_2O}$ der einzelnen Kristallwassermolekel entsprechend den verschiedenen Kristallsystemen eine Rangordnung der Bindungsfestigkeit im Gitter ermitteln kann, die sich in der Molwärme $C_p^{H_2O}$ des Kristallwassers äußert. Äußere Gründe machen es nötig, die C_p -Werte statt der physikalisch richtigeren C_v -Werte zu verwenden. Hierdurch läßt sich $C_p^{H_2O}$ auf die Bindungsfestigkeit Null extrapoliieren und ergibt 11,6 cal · Mol⁻¹. Dieser Wert entspricht der wahren Molwärme. Seine Abweichung um 6,4 cal · Mol⁻¹ · Grad⁻¹ von der makroskopisch ermittelten scheinbaren Molwärme des Wassers von 18,02 cal · Mol⁻¹ · Grad⁻¹ wird als Assoziationsanteil gedeutet. Zum Beweis werden die Hydratationsenthalpien der Kristallwassermolekülen herangezogen, die, wie erwartet, einen Anstieg mit kleiner werdendem $V_M^{H_2O}$ ergeben. Der extrapolierte Grenzwert für die Bindungsfestigkeit Null beträgt 1,44 cal · Mol⁻¹. Er stellt gleichzeitig die Schmelzwärme des Eises bei dem Druck von 1 kg/cm⁻² dar. Ferner wird festgestellt, daß in den Oxyden MgO, CaO und ZnO die bei der Bildung der Hydroxyde aufgenommenen Wassermolekülen eine konstante Molwärme von 1,9 cal · Mol⁻¹ unabhängig von $V_M^{H_2O}$ besitzen, die gleich der des Eises I ist. Mangels weiterer Unterlagen kann über diese Erscheinung nichts Näheres ausgesagt werden. Es ergibt sich die Möglichkeit, thermische Daten für kristallographische Zwecke in den Fällen zu verwenden, in denen die Ermittlung der Kristallklasse von Oxyden und Hydroxyden Schwierigkeiten bereitet. Eine Eichung der Bindungsfestigkeit der Kristallwassermolekülen wird mit Hilfe der Druckbeeinflussung des Volumens des flüssigen Wassers großenordnungsmäßig durchgeführt. Diese Eichung ist deshalb möglich, weil die Dichten fester und geschmolzener Salze einander gleich sind. Teilt man die innere Verdampfungswärme λ des Wassers nach dem Verhältnis der wahren zur scheinbaren Molwärme in den wahren Anteil und den Assoziationsanteil auf und verwendet für den Stefanschen Satz die wahre innere Verdampfungswärme, so erhält man $\varphi = 4,21$, also fast den theoretischen Wert für nichtassoziierte Flüssigkeiten. Über die molare Oberflächenenergie Σ läßt sich mangels experimenteller Unterlagen nur soviel sagen, daß der Assoziationseinfluß eine geringe Verkleinerung des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung verursacht, wie der Vergleich der Polythermen der Oberflächenspannung von unpolaren mit polaren Flüssigkeiten ergibt. Die Eliminierung des Assoziationsanteils dürfte daher den Σ -Wert etwas erhöhen. Die Untersuchungsmethode der Hydrate ist gleichfalls anwendbar auf alle anderen Solvate, wie Ammoniakate, Cyanide u. dergl., so daß sich mit Hilfe des Stefanschen Satzes Strukturfragen assoziierter Flüssigkeiten weitgehend aufklären lassen.

ZUSAMMENFASSUNGEN AUS BAND 3b

Zur Theorie der Viskosität der Kolloide

Von Wladimir Philippoff*

Es werden die Theorien der Viskosität von Suspensionen starrer Ellipsoide einerseits, statistischer Knäuel andererseits, im Hinblick auf die Beeinflussung der Viskositätszahl [η] durch das Lösungsmittel und die Temperatur kritisch betrachtet. Die Theorie der starren Ellipsoide gibt diese Möglichkeit nicht. Dagegen kann die Theorie des statistischen Knäuels, welche die Knäuelung des Fadenmoleküls durch den Faktor s_m (Anzahl der monomeren Reste im statistischen Faden-element) bestimmt, nach einigen Zusatzannahmen diese Erscheinungen zwanglos erklären.

* Vgl. diese Z. 3b, 151 [1948].

Über die Gültigkeit des Stefanschen Satzes für assoziierte Flüssigkeiten

Von Hans Tollert*

Der Stefansche Satz für den Quotienten φ aus innerer Verdampfungswärme λ und gesamter molarer Oberflächenenergie Σ lautet unter der Voraussetzung

* Vgl. diese Z. 3b, 249 [1948].