

da eine solche Betrachtung bereits dem statistischen Teil einer Theorie strahlungsloser Übergänge angehören würde. In ihm müssen die Einfangwahrscheinlichkeiten der Störstelle berechnet werden, ebenso die Verweilzeiten in der Störstelle, und die Anzahl der Störstellen, in denen solche Prozesse stattfinden können. Eng verknüpft damit sind die Fragen nach dem zeitlichen Verlauf dieser Reaktionen. Die beschriebenen Sprünge liefern nur einen Mechanismus ohne die zugehörige Dynamik. Daher sind noch weitere Untersuchungen in den angedeuteten Pro-

blemkreisen notwendig, um zu einer Prüfung der Theorie am experimentellen Material durchzustoßen.

Der Mechanismus ist auf einatomige Kristalle anwendbar, da er nur von der Lokalisation einer anfänglich ausgebreiteten Ladung und anschließender Wiederverteilung Gebrauch macht, was auch an neutralen Störstellen möglich erscheint.

Herrn Prof. Dr. E. Fues möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine andauernde Unterstützung, Herrn Prof. Dr. H. Pick, Herrn Dr. A. Seeger und Herrn Dr. H. Schenk für anregende Diskussionen herzlich danken.

## Dichte- und Viskositätsmessungen an Quecksilber und hochverdünnten Kalium- und Cäsiumamalgamen vom Erstarrungspunkt bis $+30^{\circ}\text{C}$

VON R. SUHRMANN und E.-O. WINTER

Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover\*  
(Z. Naturforschg. **10 a**, 985–996 [1955]; eingegangen am 13. September 1955)

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte und der Viskosität des Quecksilbers sowie hochverdünnter Kalium- und Cäsiumamalgame wird von  $30^{\circ}\text{C}$  bis zum Erstarrungspunkt gemessen. Der Volumenausdehnungskoeffizient  $\alpha$  ist bei Cs-Amalgamen größer als bei K-Amalgamen und nimmt von  $\alpha_{\text{Hg}}$  beginnend proportional der Alkalimetall-Konzentration zu. Auch die spez. Volumina der Amalgame nehmen von dem des reinen Quecksilbers an proportional der Konzentration zu. Die hieraus berechneten Atomvolumen ( $V_K$ ) und ( $V_{\text{Cs}}$ ) der beiden Alkalimetalle im Amalgam sind nur um etwa 10% verschieden und von der Konzentration unabhängig. Sie nehmen linear mit der Temperatur zu; die Volumenkontraktion  $\delta$  hingegen verringert sich mit zunehmender Temperatur. — Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $\eta$  läßt sich mit einer Genauigkeit bis zu einigen Zehntel Promille durch  $\eta = \eta_0 \cdot e^{q/RT}$  wiedergeben mit  $\eta_0 = \text{const}$ ; die Ansätze  $\eta_0 \sim T^{-1/2}$ ,  $\eta_0 \sim T^{1/2}$ ,  $\eta_0 \sim T$  ergeben größere Abweichungen. Für reines Quecksilber ist die Platzwechselenergie  $q = 657,9$  cal, für K-Amalgam von  $c' = 1,91$  Atomen K in 1000 Atomen Amalgam ist  $q_K = 714,6$  cal und für gleichverdünntes Cs-Amalgam  $q_{\text{Cs}} = 690,4$ . Hieraus und aus dem Dichteverhalten wird gefolgert, daß die K-Atome eine (weniger dicht gepackte) Hg-Hülle von größerem Volumen mit sich führen als die Cs-Atome. Das Volumen  $\varphi$  dieser Hülle läßt sich berechnen unter Verwendung eines Ansatzes von Einstein für die Viskosität einer Lösung von größeren Kugeln in einem Medium kleinerer Kugeln. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\varphi$  erhält man die zur Abtrennung von 1 g-Atom Quecksilber erforderliche Energie  $\varepsilon$ ;  $\varepsilon_K = 278,9$  cal,  $\varepsilon_{\text{Cs}} = 359,3$  cal.  $\varepsilon_K$  ist kleiner als  $\varepsilon_{\text{Cs}}$ , weil die Hg-Atome um die K-Atome weniger dicht gepackt sind. — Zwischen der Volumenkontraktion  $\delta$  der Alkaliatome im Amalgam und  $\varphi$  besteht eine lineare Beziehung;  $\delta$  setzt sich additiv aus einem temperaturunabhängigen und einem temperaturabhängigen Anteil zusammen. Beide Anteile kommen beim Cs-Amalgam stärker zur Geltung als beim K-Amalgam.

### A) Problemstellung

Wie die bei der Bildung intermetallischer Verbindungen der Systeme Quecksilber – Alkalimetall beobachteten Volumenkontraktionen<sup>1,2</sup> erkennen lassen, treten bei der Legierungsbildung solcher Systeme beträchtliche Wechselwirkungskräfte auf, die sich auch in der Zunahme der inneren Reibung flüssiger Amalgame gegenüber der des reinen

Quecksilbers äußern sollten und bei hochkonzentrierten Kalium- und Natriumamalgamen auch gefunden wurden<sup>3</sup>.

Nähere Aufschlüsse über die Art der Wechselwirkung zwischen Quecksilber- und Alkaliatomen sind nun besonders dann zu erwarten, wenn die letzteren in *sehr geringer Konzentration* vorliegen und die durch sie hervorgerufene *Änderung* der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung des

\* Vgl. auch E.-O. Winter, Dissertation Braunschweig 1954.

<sup>1</sup> W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **223**, 321 [1935].

<sup>2</sup> F. Weibke, Z. Elektrochem. **44**, 209, 263 [1938].

<sup>3</sup> J. Degenkolbe u. F. Sauerwald, Z. anorg. u. allg. Chem. **270**, 317 [1952].

<sup>4</sup> Kritische Zusammenstellung aller bis 1928 erhaltenen Ergebnisse bei S. Erk, Z. Phys. **47**, 886 [1928].



Quecksilbers mit der hierfür notwendigen hohen Meßgenauigkeit untersucht wird. Die Ergebnisse solcher Messungen werden im folgenden geschildert.

Da die Bestimmung der dynamischen Viskosität einer Flüssigkeit die Kenntnis der Dichte erfordert, wurden auch Dichtemessungen des Quecksilbers und der hochverdünnten Amalgame durchgeführt, welche die Volumenkontraktion infolge der Wechselwirkungskräfte zwischen den gelösten Alkaliatomen und den sie umgebenden Quecksilberatomen in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln gestatten.

Messungen der inneren Reibung des Quecksilbers liegen bis  $-20^{\circ}\text{C}$  vor<sup>4</sup>. Die Dichten hochverdünnter Alkaliamalgame in Abhängigkeit von der Temperatur wurden bisher nicht ermittelt.

## B) Herstellung und Analyse der Amalgame

Das von der Firma Dr. Andreas K o s s e l, Marktrechwitz, als chemisch rein und doppelt destilliert gelieferte Quecksilber wurde mit verdünnter Salpetersäure, 10-proz. Kalilauge und destilliertem Wasser in einem Tropfrohr gereinigt, getrocknet und nach mehrfacher Filtration durch Papier und Ziegenleder im Hochvakuum destilliert. Im Funkenspektrum waren nach der Reinigung keine Zusatzelemente zu erkennen.

Das verwendete Kalium wurde im Hochvakuum mehrfach destilliert und in größere Glasampullen mit Vakuum-Zertrümmerungsvorrichtungen gefüllt, aus denen es erneut in kleinere Ampullen umdestilliert wurde, so daß diese etwa 100 bis 500 mg enthielten.

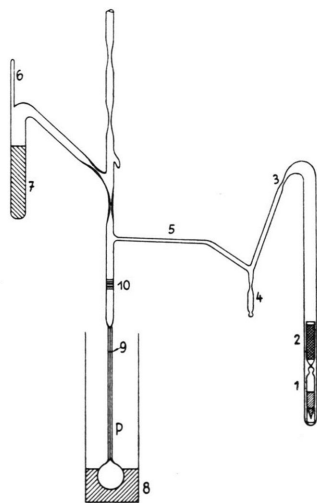


Abb. 1. Apparatur zur Herstellung der Amalgame und Füllung des Pyknometers an der Hochvakuumapparatur.

Cäsium wurde durch Umsetzung zwischen  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  und Zirkon zu  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{Cs}$  an der Hochvakuumapparatur gewonnen. Das Gemisch befand sich in einem Zylinder aus

vakuumgeschmolzenem Nickelblech, das durch induktive Heizung mit einem Hochfrequenzgenerator zum Glühen gebracht wurde. Das Destillieren und Abfüllen erfolgte in der gleichen Weise wie beim Kalium.

Alle Metalle wurden im Vakuum unter den üblichen hochvakuumtechnischen Maßnahmen in die Geräte destilliert, in denen ihre Dichte bzw. Viskosität gemessen werden sollte. Um Verunreinigungen durch Fettdämpfe zu vermeiden, besaß die Hochvakuumapparatur keine Hähne und Schiffe und zwei mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Ausfrieraschen.

Abb. 1 zeigt die Füllung eines Quarzpyknometers P für die Dichtebestimmung, das mit einem Quarz-Glas-Übergangsstück 10 angeschmolzen war. Die Ampulle 1 mit dem Alkalimetall war mit dem in einem Glasmantel eingeschmolzenen Eisenkern 2 in ein weiteres Rohr eingesetzt. Das Quecksilber 7 wurde bei 6 eingefüllt.

Nach dem Ausheizen der gesamten Apparatur destillierte man das Quecksilber bei Klebvakuum, bis die Kugel des Pyknometers von 3 cm Durchmesser zu einem Drittel gefüllt war. Nun wurde der Boden der Ampulle 1 magnetisch zertrümmert, das Alkalimetall nach 4 destilliert und bei 3 abgeschmolzen. Aus 4 verdampfte das Metall langsam und kondensierte sich in der Dosierkapillare 5 von 2,5 mm Durchmesser zu einem zusammenhängenden Faden der für die gewünschte Konzentration berechneten Länge. 4 wurde nun abgeschmolzen und das Alkalimetall aus 5 in das Rohr über dem Pyknometer getrieben, in dem es mit dem herabtropfenden Quecksilber Amalgam bildete. Während sich das Pyknometer mit dem Amalgam und dem nachfolgenden Quecksilber füllte, wurde das Sandbad 8 zur Homogenisierung des Amalgams langsam bis  $120^{\circ}\text{C}$  erwärmt und das Pyknometer bis zur Marke 9 aufgefüllt; das Sandbad behielt die hohe Temperatur eine Stunde lang. Nach längerer Abkühlungszeit wurde die noch fehlende geringe Menge Quecksilber bis zur Marke zudestilliert und das Pyknometer oberhalb von 9 abgeschmolzen.

Die Füllung der Viskosimeter erfolgte in entsprechender Weise an der Abschmelzstelle  $P_2$  (Abb. 7a). Bei  $P_1$  wurden sie von der Hochvakuumapparatur abgeschmolzen.

Für die Amalgam-Analyse füllte man je  $100\text{ cm}^3$  einer  $n/40\text{-HCl}$  in drei Kolben, auf die man das Amalgam nach dem Öffnen des Pyknometers bzw. Viskosimeters verteilte. Durch Erhitzen auf  $60^{\circ}\text{C}$  wurde die Zersetzung des Amalgams beschleunigt. Nach dem Abkühlen ergab die Titration der nicht verbrauchten HCl mit  $n/40\text{-KOH}$  aus einer Mikrobürette die vorhandene Alkalimetallmenge. Entsprechende Wägungen ermöglichten die Berechnung der Konzentration des Amalgams.

## C) Apparatur zur Konstanthaltung und Messung der Temperatur

Zum Thermostaten-System gehörten ein Ultrathermostat T (Abb. 2a), ein Kältespeicher K und das Temperaturbad B für Viskosimeter und Pyknometer. T faßte 15 l und besaß eine Umlaufpumpe von 8 l/min, einen 1000 Watt-Tauchsieder, ein Kontrollthermometer ( $0,1^{\circ}\text{-Einteilung}$  von  $-28^{\circ}\text{C}$  bis  $+50^{\circ}\text{C}$ ) und ein bis  $-60^{\circ}\text{C}$  reichendes Kontaktthermometer. Das Relais war wegen des sicheren Arbeitens bei tie-

fen Temperaturen gesondert montiert. K nahm 4 l Badflüssigkeit und 7,5 l Kältemittel auf.

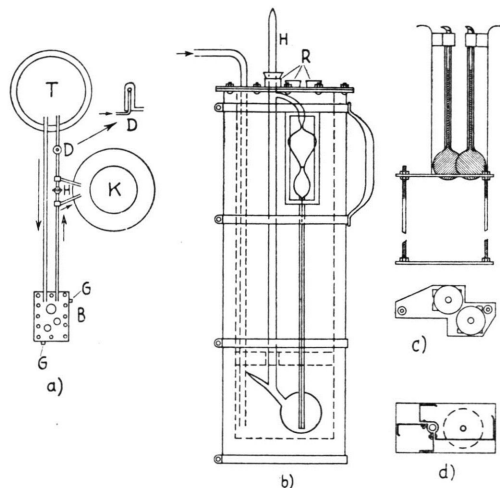


Abb. 2. a) Thermostatsystem: T Ultrathermostat, K Kältespeicher, B Bad. b) Temperaturbad. c) Bühne mit Pyknometern. d) Halterungsvorrichtung für Viskosimeter.

Das Temperaturbad B (Abb. 2b) war ein schmaler hoher doppelwandiger Messingblechkasten ( $40 \times 6 \times 12 \text{ cm}^3$ ) von 2,6 l mit zwei gegenüberliegenden Doppelfenstern in den Seitenwänden. Der 2 cm weite Raum zwischen der äußeren und inneren Wand des Kastens war mit Glaswolle ausgefüllt. Verschluss wurde der Kasten durch einen Deckel aus Messingblech, der mit 15 Schrauben und einer 5 mm starken Gummipatte dicht aufgezogen werden konnte. In dem Deckel waren das bis zum Boden des Kastens reichende Zulaufrohr, das Ablaufrohr und 3 konische Messingringe R eingelassen. Der mittlere und größte diente zur Halterung des eingesetzten Viskosimeters, dessen senkrechte Stellung durch einen zweiteiligen gewinkelten Halter (Abb. 2d) gesichert war. Durch die beiden anderen Ringe konnten Thermometer oder Proberöhren in das Temperaturbad eingebracht werden. Um es während der Viskositätsversuche kippen und drehen zu können, waren vorn oben und seitlich unten Metallgriffe G an Eisenbändern angebracht.

Für die Dichtebestimmungen konnten gleichzeitig zwei Pyknometer auf eine Bühne montiert und in das Bad eingesetzt werden (Abb. 2c). Ihre Kapillaren wurden durch die Fenster beobachtet.

Zur Verbindung zwischen T, K und B (Abb. 2a) dienten Gummischläuche. K war so in den Rückfluß der Badflüssigkeit (22 l Äthylalkohol) zum Thermostaten T eingeschaltet, daß die durchfließende Menge und damit die Abkühlung mittels des Hahnes H reguliert werden konnte. Zwischen K und T war ein Durchflußanzeiger D eingebaut. Alle Teile, auch die Verbindungsschläuche und der herausragende Teil des Viskosimeter-Hauptrohres, wurden sorgfältig thermisch isoliert, so daß die erreichte Temperaturkonstanz im Bad  $0,02^\circ$  bei  $-30^\circ \text{C}$  betrug. In der Höhe des Bades konnten keine Temperaturdifferenzen gemessen werden.

Zur Temperaturmessung diente ein Platin-Widerstandsthermometer, dessen Wicklung sich neben der Viskosimeterkapillare befand. Es wurde beim Siedepunkt des Wassers, des Sauerstoffs und beim Eispunkt geeicht. Die geringste feststellbare Temperaturdifferenz betrug  $0,0018^\circ \text{C}$ . Zur Kontrolle der Konstanz des Thermometers wurde der Widerstand beim Tripelpunkt des luftfreien Wassers ( $+0,01^\circ \text{C}$ ) in einem Eismantelgefäß nach Moser<sup>5</sup> ständig kontrolliert.

## D) Dichtemessungen

Die verwendeten Quarzpyknometer (vgl. Abb. 1) von 30 mm Durchmesser mit angesetzter Kapillare von 150 mm Länge und 1,5 mm innerem Durchmesser waren so berechnet, daß die Volumenänderung der Amalgame über den ganzen Temperaturbereich von der Kapillare aufgenommen und mit dem Kathetometer verfolgt werden konnte.

Ihre Volumina von der oben angebrachten Marke abwärts wurden im gesamten Temperaturgebiet ( $\vartheta = \text{Celsiustemperatur}$ ) mittels reinem Quecksilber bestimmt unter Verwendung der Formel von Chappuis<sup>6</sup> für das spez. Volumen  $v$  bei  $\vartheta^\circ \text{C}$ :

$$v = v_0(1 + 1,815405 \cdot 10^{-4} \vartheta + 1,95130 \cdot 10^{-9} \vartheta^2). \quad (1)$$

Die Menisken in den Kapillaren waren vollkommen plan, da das Quecksilber infolge des Ausheizens des Pyknometers an der Hochvakuumapparatur die Wandung der Kapillaren benetzte, so daß die Kapillardepression aufgehoben war.

Die Badtemperatur wurde von Zimmertemperatur aus schrittweise um je  $5^\circ$  erhöht bzw. erniedrigt und die Höhendifferenz gegen die Marke bis  $0^\circ \text{C}$  nach jeweils 30 min, bis  $-20^\circ$  nach 40 min und darunter nach 60 min abgelesen. Diese Zeiten reichten aus, um einen Temperatúrausgleich zwischen Bad und Quecksilber (bzw. Amalgam) herbeizuführen, wie eine Vergleichsmessung in einem offenen Proberohr mit der gleichen Menge Quecksilber erkennen ließ. Nach dem Erreichen der Endtemperatur wurden jedesmal die Volumenmessungen bei entgegengesetzter Temperaturänderung wiederholt.

In Tab. 1 und 2 sind die aus den gemessenen Volumina und den Einwaagen berechneten Dichten  $\rho$  der Amalgame in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben.

Beschränkt man sich bei den Werten für  $\rho$  auf 4 Stellen nach dem Komma, so läßt sich die Temperaturabhängigkeit der spez. Volumina der Amalgame

<sup>5</sup> H. Moser, Ann. Phys., Lpz. 1, 341 [1929].

<sup>6</sup> M. P. Chappuis, Trav. e. mem. bur. intern. 13, 208 [1907].

ebenso wie des Quecksilbers durch die linearen Beziehungen

$$v = v_0(1 + \alpha_1 \vartheta) \text{ und } v = v_0(1 + \alpha_2 \vartheta)$$

darstellen, wobei  $\alpha_1$  den Ausdehnungskoeffizienten oberhalb  $0^\circ\text{C}$  bedeutet,  $\alpha_2$  denjenigen unterhalb  $0^\circ\text{C}$  bis zum Erstarrungspunkt. Wie Abb. 3 erkennen läßt, nimmt  $\alpha$  (Mittelwert von  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ ) vom Ausdehnungskoeffizienten des reinen Quecksilbers aus proportional der Alkalimetall-Konzentration zu, bei den Kalium-Amalgamen schwächer als bei den Cäsiumamalgamen.

$\vartheta^\circ\text{C}$	$c = 2,60 \cdot 10^{-4}$ $c' = 1,33$	$c = 8,58 \cdot 10^{-4}$ $c' = 4,39$	$\vartheta^\circ\text{C}$	$c = 13,55 \cdot 10^{-4}$ $c' = 6,91$
30,08	13,4870	13,4102	29,89	13,3461
25,00	13,4995	13,4228	25,23	13,3575
20,60	13,5103	13,4337	20,14	13,3702
14,70	13,5248	13,4484	15,04	13,3830
9,89	13,5367	13,4604	10,12	13,3953
6,01	13,5463	13,4701	5,22	13,4077
0,00	13,5612	13,4850	0,19	13,4203
- 5,11	13,5738	13,4978	- 4,78	13,4329
-10,08	13,5862	13,5102	-10,18	13,4465
-15,10	13,5987	13,5282	-15,06	13,4588
-21,01	13,6134	13,5376	-20,34	13,4722
-25,57	13,6248	13,5491	-25,16	fest
-30,04	13,6359	13,5604		
-34,45	13,6419	13,5715		
-38,10	13,6561	fest		
$\alpha_1$	$1,829 \cdot 10^{-4}$	$1,854 \cdot 10^{-4}$	$\alpha_1$	$1,876 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_2$	$1,824 \cdot 10^{-4}$	$1,850 \cdot 10^{-4}$	$\alpha_2$	$1,872 \cdot 10^{-4}$

Tab. 1. Dichte  $\rho$  der Kaliumamalgame in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  (g Kalium in 1 g Amalgam) bzw.  $c'$  (Atome Kalium in 1000 Atomen Amalgam) und der Celsiustemperatur  $\vartheta$ ; Volumen-Ausdehnungskoeffizienten \*  $\alpha_1$  für  $\vartheta > 0^\circ$  und  $\alpha_2$  für  $\vartheta < 0^\circ\text{C}$ .

Die Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus der Volumenänderung, welche die Alkaliatome

beim Auflösen im Quecksilber erleiden. Bezeichnet man das spez. Volumen des Alkalimetalls im Amalgam mit  $(v_M)$ , das des Quecksilbers im Amalgam mit  $(v_{Hg})$ , das des Amalgams mit  $v$  und die Alkalimetallkonzentration in g Alkalimetall pro g Amalgam mit  $c$ , so ist bei konstanter Temperatur

$$v = c(v_M) + (1 - c)(v_{Hg}) \\ = c[(v_M) - (v_{Hg})] + (v_{Hg}). \quad (2)$$

Wie Abb. 4 und 5 erkennen lassen<sup>7</sup>, ist Gl. (2) bei den hochverdünnten K- und Cs-Amalgamen sehr gut erfüllt:  $v$  steigt, beim Werte für reines Quecksilber beginnend, proportional der Alkalimetallkonzentration an. Es dürfte daher berechtigt sein,  $(v_{Hg})$  bei kleinen Alkalikonzentrationen als konstant gleich  $v_{Hg}$  des reinen Quecksilbers anzunehmen und  $v$  additiv aus dem veränderten Volumen  $(v_M)$  des Alkalimetalls und dem unveränderten des Quecksilbers zu berechnen, d. h. die Volumenveränderung dem Alkalimetall allein zuzuschreiben oder auch den Alkalimetall-Atomen mit den sie unmittelbar umgebenden Hg-Atomen, mit denen sie in Wechselwirkung treten. Die stärkere Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  mit der Alkalimetall-Konzentration bei den Cs-Amalgamen (Abb. 3) wäre danach durch die stärkere Volumenzunahme der Cs-Atome bzw. der Cs-Atome mit der ihnen anhaftenden Quecksilberhülle durch Zunahme der Wärmebewegung zu erklären, denn die Wechselwirkung zwischen Alkali- und Hg-

$\vartheta^\circ\text{C}$	$c = 1,22 \cdot 10^{-4}$ $c' = 0,184$	$c = 6,56 \cdot 10^{-4}$ $c' = 0,990$	$\vartheta^\circ\text{C}$	$c = 8,76 \cdot 10^{-4}$ $c' = 1,323$	$c = 18,19 \cdot 10^{-4}$ $c' = 2,743$
30,52	13,5141	13,4959	29,85	13,4915	13,4582
26,10	13,5248	13,5068	24,80	13,5040	13,4707
20,06	13,5397	13,5216	19,85	13,5162	13,4831
14,83	13,5526	13,5345	15,01	13,5283	13,4951
10,15	13,5640	13,5463	9,32	13,5424	13,5094
5,02	13,5768	13,5589	4,42	13,5546	13,5218
- 0,16	13,5896	13,5718	0,00	13,5656	13,5329
- 6,00	13,6040	13,5863	- 5,34	13,5789	13,5463
-10,20	13,6143	13,5968	-10,12	13,5909	13,5584
-15,18	13,6268	13,6092	-15,24	13,6036	13,5714
-20,46	13,6398	13,6224	-20,06	13,6157	13,5835
-24,94	13,6509	13,6336	-25,10	13,6284	13,5963
-31,04	13,6661	13,6490	-31,28	13,6440	13,6120
-35,02	13,6761	13,6589	-35,04	13,6535	13,6216
-37,96	13,6835	13,6664	-38,30	13,6616	13,6299
$\alpha_1$	$1,820 \cdot 10^{-4}$	$1,834 \cdot 10^{-4}$	$\alpha_1$	$1,839 \cdot 10^{-4}$	$1,862 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_2$	$1,816 \cdot 10^{-4}$	$1,830 \cdot 10^{-4}$	$\alpha_2$	$1,835 \cdot 10^{-4}$	$1,858 \cdot 10^{-4}$

Tab. 2. Dichte  $\rho$  der Cäsiumamalgame in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  (g Cäsium in 1 g Amalgam) bzw.  $c'$  (Atome Cäsium in 1000 Atomen Amalgam) und der Celsiustemperatur  $\vartheta$ ; Volumen-Ausdehnungskoeffizienten \*  $\alpha_1$  für  $\vartheta > 0^\circ$ ,  $\alpha_2$  für  $\vartheta < 0^\circ\text{C}$ .

\* Zwischen  $\alpha$  und dem Temperaturkoeffizienten  $\beta$  der Dichte besteht die Beziehung  $\beta = \alpha / (\alpha + 1)$ .

\* Zwischen  $\alpha$  und dem Temperaturkoeffizienten  $\beta$  der Dichte besteht die Beziehung  $\beta = \alpha / (\alpha + 1)$ .

<sup>7</sup> Die in Abb. 4 und 5 eingetragenen Werte wurden mittels der Tabellen 1 und 2 berechnet, indem man die gemessenen  $\rho$ -Werte auf die in den Abb. und in den Tab. 3 und 4 angegebenen Temperaturen umrechnete. Die geringen Ab-

weichungen der beiden ersten Cäsiumamalgam-Werte in Abb. 5 bei jeder Temperatur sind auf Meßfehler der Konzentration zurückzuführen, die hier nur  $1 \cdot 10^{-5}$  bzw.  $7 \cdot 10^{-5}$  g-Atome Cs in 1 cm<sup>3</sup> Amalgam betrug. In der folgenden Tab. 4 werden daher diese beiden Konzentrationen nicht berücksichtigt.



Atomen nimmt hierbei ab, so daß sich das Volumen der Alkali-Atome und des sie umgebenden Quecksilbers wieder vergrößert.

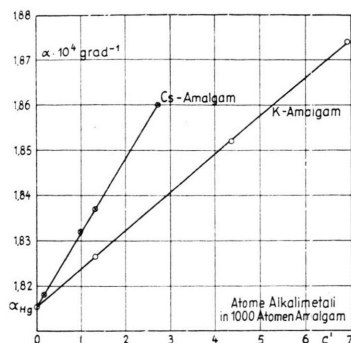


Abb. 3. Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  der Amalgame von der Alkalimetall-Konzentration  $c'$  (Atome Alkalimetall in 1000 Atomen Amalgam).

Der wesentlich schwächere Anstieg der Geraden in Abb. 5 gegenüber Abb. 4 kommt dadurch zustande, daß als Abszisse die Anzahl g Alkalimetall in 1 g Amalgam verwendet wurde. Benutzt man als Konzentrationsangabe  $c'$  Atome Alkalimetall in 1000 Atomen Amalgam, so ist der Unterschied im Anstieg der Geraden weniger ausgeprägt; aber auch jetzt ist für Cäsiumamalgam  $dv/dc'$  kleiner als für Kaliumamalgam.

Die Atomvolumina ( $V_K$ ) und ( $V_{Cs}$ ) der beiden Alkalimetalle im Amalgam unterscheiden sich nur um etwa 10%, wie man aus den Spalten 5 bzw. 4 der Tab. 3 und 4 ersieht. Man kann diesen Befund dahingehend deuten, daß in ( $V_K$ ) und ( $V_{Cs}$ ) außer der Volumenkontraktion der Alkaliatome noch deren teilweiser Ausgleich durch anhaftende Hg-Atome enthalten ist. Das Cs-Atom als solches erfährt zwar wegen der leichteren Verschiebbarkeit des Valenzelektrons und dadurch größeren Wechselwirkung mit den anhaftenden Hg-Atomen eine stärkere Volumenverminderung; die das K-Atom unmittelbar

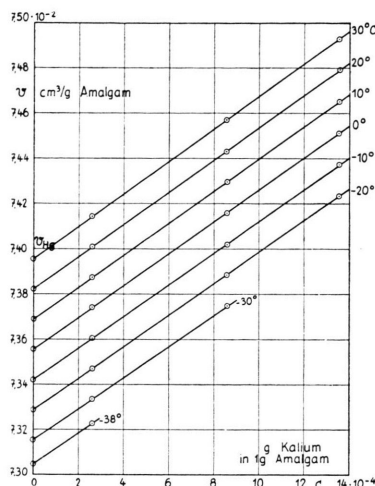


Abb. 4. Abhängigkeit des spez. Volumens  $v$  der Kaliumamalgame von der Konzentration  $c$  (g K in 1 g Amalgam) bei verschiedenen Temperaturen.

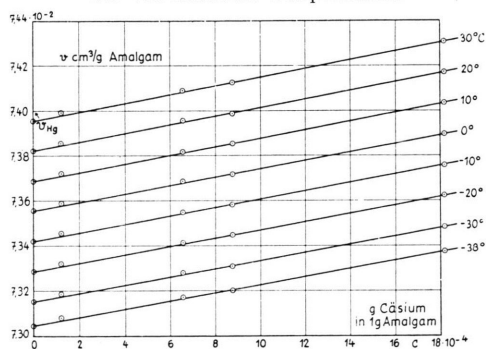


Abb. 5. Abhängigkeit des spez. Volumens  $v$  der Cäsiumamalgame von der Konzentration  $c$  (g Cs in 1 g Amalgam) bei verschiedenen Temperaturen.

umgebende Quecksilberhülle ist jedoch wegen der geringeren Wechselwirkung weniger dicht gepackt, so daß sich die scheinbaren Atomvolumina ( $V_K$ ) und ( $V_{Cs}$ ) wieder mehr angleichen.

Im untersuchten Konzentrationsbereich stimmen die Werte ( $V_K$ ) bzw. ( $V_{Cs}$ ) bei derselben Temperatur innerhalb der durch die Konzentrationsermitt-

$\vartheta^\circ\text{C}$	$(V_K)$			$(V_K)$ in $\text{cm}^3$ Mittelwert	$V_K$ in $\text{cm}^3$	$\vartheta_K$ in %
	$c = 2,60 \cdot 10^{-4}$ $c' = 1,33$	$c = 8,58 \cdot 10^{-4}$ $c' = 4,39$	$c = 13,55 \cdot 10^{-4}$ $c' = 6,91$			
30	31,12	30,81	31,00	30,98	45,49	31,90
20	30,96	30,61	30,85	30,81	45,38	32,11
10	30,96	30,49	30,69	30,71	45,27	32,16
0	30,81	30,30	30,49	30,53	45,15	32,38
-10	30,69	30,18	30,34	30,40	45,04	32,50
-20	30,38	30,03	30,10	30,17	44,93	32,85
-30	30,38	29,83	fest	(30,07)	44,81	(32,89)
-38	30,06	fest		(29,93)	44,72	(33,07)

Tab. 3. Atomvolumen ( $V_K$ ) des Kaliums im Amalgam, Atomvolumen  $V_K$  des kompakten Kaliums und Volumenkontraktion  $\vartheta_K = [V_K - (V_K)]/V_K$  in Prozent des Atomvolumens  $V_K$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$  bei verschiedenen Kaliumkonzentrationen  $c$  (g K in 1 g Amalgam) bzw.  $c'$  (Atome K in 1000 Atomen Amalgam).

$\vartheta^{\circ}\text{C}$	$(V_{\text{Cs}})$		$(V_{\text{Cs}})$ in $\text{cm}^3$ Mittelwert	$V_{\text{Cs}}$ in $\text{cm}^3$	$\vartheta_{\text{Cs}}$ in %
	$c = 8,76 \cdot 10^{-4}$ $c' = 1,323$	$c = 18,19 \cdot 10^{-4}$ $c' = 2,743$			
30	35,21	35,43	35,32	70,56	49,94
20	34,90	35,14	35,02	70,29	50,18
10	34,60	34,93	34,77	70,08	50,39
0	34,29	34,64	34,47	69,88	50,67
-10	33,99	34,41	34,20	69,68	50,92
-20	33,84	34,05	33,95	69,47	51,13
-30	33,39	33,76	33,58	69,27	51,52
-38	33,23	33,53	33,38	69,11	51,70

Tab. 4. Atomvolumen ( $V_{\text{Cs}}$ ) des Cäsiums im Amalgam, Atomvolumen  $V_{\text{Cs}}$  des kompakten Cäsiums und Volumenkontraktion  $\delta_{\text{Cs}} = [V_{\text{Cs}} - (V_{\text{Cs}})]/V_{\text{Cs}}$  in Prozent des Atomvolumens  $V_{\text{Cs}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$  bei verschiedenen Cäsiumkonzentrationen  $c$  (g Cs in 1 g Amalgam) bzw.  $c'$  (Atome Cs in 1000 Atomen Amalgam).

lung bedingten Fehlergrenze von etwa 1% überein. Die Volumenkontraktionen von etwa 32% bei K-Amalgam und 50% bei Cs-Amalgam liegen unterhalb der für die festen intermetallischen Verbindungen von Biltz<sup>1</sup> und Weibke<sup>2</sup> erhaltenen Werte von 44% bzw. 53%. Dies liegt offenbar daran, daß die den Alkaliatomen benachbarten Hg-Atome in den flüssigen Amalgamen wegen der Wärmebewegung weniger dicht angeordnet sind als in der festen Verbindung, so daß die Wechselwirkungskräfte schwächer sind.

Da sich  $v$  und  $v_{\text{Hg}}$  mit sinkender Temperatur linear verringern, nehmen auf Grund von Gl. (2) auch  $(V_{\text{K}})$  und  $(V_{\text{Cs}})$  mit fallender Temperatur linear ab, wie Abb. 6 erkennen läßt, und zwar stärker als die Atomvolumina  $V_{\text{K}}$  und  $V_{\text{Cs}}$  der kompakten Metalle. Die Volumenkontraktion

$$\delta_{\text{K}} \equiv [V_{\text{K}} - (V_{\text{K}})]/V_{\text{K}}$$

$$\text{bzw. } \delta_{\text{Cs}} \equiv [V_{\text{Cs}} - (V_{\text{Cs}})]/V_{\text{Cs}}$$

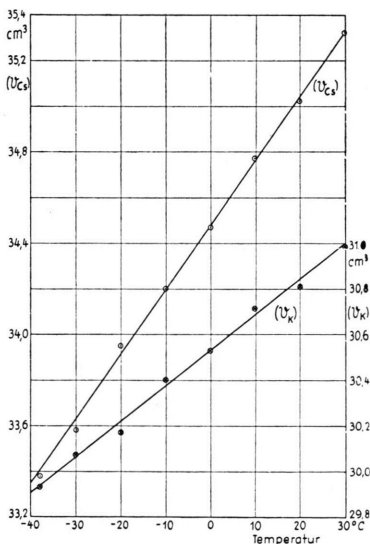


Abb. 6. Abhängigkeit des Atomvolumens  $(V_{\text{K}})$  bzw.  $(V_{\text{Cs}})$  des Kaliums bzw. Cäsiums im Amalgam von der Temperatur.

wächst also mit abnehmender Temperatur (Spalte 7 in Tab. 3 und 6 in Tab. 4), weil die Wechselwirkung der Alkaliatome mit den unmittelbar benachbarten Hg-Atomen wegen der Abnahme der Wärmebewegung zunimmt.

## E) Viskositätsmessungen

### 1. Meßmethode

Die verwendeten Viskosimeter sind in Abb. 7 dargestellt. Das Rohr H (Abb. 7a) besaß 10 mm, die Kugel B 36 mm Durchmesser. Die Meßkugel M hatte zwischen den Marken m ein Volumen von 6  $\text{cm}^3$ , die (ausgesuchte) Kapillare K einen Durchmesser von 0,25 mm und eine Länge von 150 mm. Ihr Auslaßröhrchen A (innerer Durchmesser 1 mm) ermöglichte ein völlig störungsfreies Ausfließen. Da die Viskosimeter nach einer Amalgammessung bei erneuter Benutzung nach dem Öffnen und Ausspülen, infolge Anätzung der inneren Kapillarenoberflächen, nicht mehr die erforderliche Konstanz der Durchflußzeiten besaßen, wurde für jedes Amalgam ein neues Glasviskosimeter (Abb. 7b) angefertigt von 0,4 mm Kapillarendurchmesser und 250 mm Länge. Bei 300 bzw. 200 sec Durchflußzeit betrug die Reynoldssche Zahl der Quarz- bzw. Glasviskosimeter 800 bzw. 1200. Sie lag also unterhalb des zulässigen Höchstwertes von 2000. Die Durchflußzeiten wurden mit einer Zehntelsekunden-Stoppuhr gemessen.

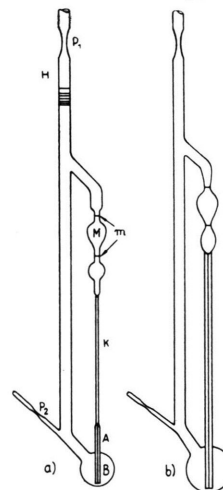


Abb. 7. Viskosimeter aus Quarz (a) und Jenaer Geräteglas (b).

Zur Ermittlung der dynamischen Viskosität  $\eta$  diente Gl. (3) von Hagen-Poiseuille mit der Korrektur von Hagenbach:

$$\eta = \frac{\pi r^4 t p}{8 v l} - \frac{m \varrho v}{8 \pi l t}, \quad (3)$$

in der  $v$  das Flüssigkeitsvolumen darstellt, das in der Zeit  $t$  unter der Wirkung der Druckdifferenz  $p$  durch eine Kapillare der Länge  $l$  und dem Radius  $r$  fließt;  $\varrho$  ist die Dichte der Flüssigkeit und  $m$  ein empirischer Faktor, der bei Metallen den Wert 1 besitzt<sup>8</sup>.

Bezeichnet  $h$  den zeitlichen Mittelwert des Abstandes zwischen der oberen und unteren Flüssigkeitsoberfläche im Viskosimeter, so kann  $p$  in Gl. (3) durch  $g h \varrho$  ersetzt werden, so daß Gl. (3) die Form erhält

$$\eta = M \varrho t - N \varrho / t, \quad (4)$$

wobei die Apparatekonstanten  $r$ ,  $h$ ,  $v$  und  $l$  in  $M$  und  $N$  zusammengefaßt sind. Man kann nun ein Viskosimeter, mit dem die Viskosität eines Amalgams gemessen werden soll, mit reinem Quecksilber aus-eichen, d. h.  $M$  und  $N$  bestimmen und nach Füllung mit dem Amalgam Gl. (4) anwenden. Bei der Füllung ist zu beachten, daß das Flüssigkeitsvolumen dasselbe ist, damit  $h$  bei Eichung und Messung den gleichen Wert hat. Die Viskosität des reinen Quecksilbers wurde im ganzen Temperaturbereich in einer Absolutbestimmung nach Gl. (3) mit dem Quarzviskosimeter gemessen. Die Konstanten des letzteren ergaben sich hierbei zu

$$M = 0,014403 \text{ und } N = 24,740.$$

Für die Glasviskosimeter wurden  $M$  und  $N$  mit den  $\eta$ -Werten für  $+20^\circ \text{C}$  und  $-20^\circ \text{C}$  ermittelt.

Die Absolutbestimmung und die Eichung der Glasviskosimeter ging in folgender Weise vor sich:

Nach dem Abschmelzen von der Hochvakuumapparatur und dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Höhe des Meniskus in der Bodenkugel B (Abb. 7) gegenüber den beiden Marken  $m$  mit dem Kathetometer gemessen und durch Ätzung markiert; darauf das Viskosimeter mit dem Halter (Abb. 2d) versehen und in das Bad B (Abb. 2) eingesetzt. Nach dessen Verschuß wurde die senkrechte Stellung der Kapillare mit einem Pendel längs des herausragenden Rohres H (Abb. 7 und 2b) geprüft und festgelegt. Die Messung der Durchflußzeit erfolgte oberhalb Zimmertemperatur 30 min nach der Veränderung der Badtemperatur um jeweils  $5^\circ$ ; sie wurde bei jeder Temperatur bis zur Konstanz der Durchfluß-

zeiten mehrfach wiederholt. Nach Erreichen von  $30^\circ \text{C}$  wurden die Messungen bei absteigender Temperatur vorgenommen. Unterhalb Zimmertemperatur hatte die Badtemperatur etwa 15 bis 20 min nach dem Einstellen einen um  $0,02^\circ$  schwankenden Wert erreicht. Unterhalb  $0^\circ \text{C}$  wurde die Ausgleichszeit auf 45 min, ab  $-20^\circ \text{C}$  auf 60 min gesteigert.

Auch unterhalb seines Erstarrungspunktes blieb das Quecksilber noch flüssig. Die bis zum Verschuß der Kapillare bei  $-40^\circ \text{C}$  gemessenen Zeiten schwankten aber erheblich. Eine Untersuchung in einem Proberohr mit Thermometer ergab für das Erstarren folgendes Bild: Bei einer Temperaturdifferenz von  $1,15^\circ$  zum Bad trat eine Unterkühlung von  $0,9^\circ \text{C}$  unter den Erstarrungspunkt von  $-38,87^\circ \text{C}$  ein. Beim Einsetzen der Kristallisation stieg die Temperatur innerhalb von 3 min auf  $-38,86^\circ \text{C}$ . Nach 26 min war das gesamte Quecksilber fest, und die Temperatur sank in 6 min auf die des Bades.

Die Messungen der Durchflußzeit wurden vom Erstarrungspunkt aus mit ansteigender Temperatur wiederholt.

Bei der Eichung der Glasviskosimeter und bei den Amalgammessungen wurde aus den 50 bis 80 Einzelmessungen der Durchflußzeit in Abhängigkeit von der mit dem Widerstandsthermometer gemessenen Temperatur eine stetige Kurve gezeichnet, aus der die Durchflußzeiten bei den in den folgenden Tabellen angegebenen Temperaturen interpoliert wurden. Mit diesen Werten wurden bei der Eichung  $M$  und  $N$  nach Gl. (4) berechnet und mit diesen Konstanten die Viskosität des Amalgams in Abhängigkeit von der Temperatur nach Gl. (4) aus den Durchflußzeiten ermittelt.

Für die *Erstarrungspunkte* der Kaliumamalgame ergaben sich hierbei die folgenden Werte:

$c$ (g K in 1 g Amalgam)	Schmp. $^\circ \text{C}$
$3,7 \cdot 10^{-4}$	$-39,0^\circ$
$10,3 \cdot 10^{-4}$	$-31,0^\circ$
$13,6 \cdot 10^{-4}$	$-23,5^\circ$
$22,8 \cdot 10^{-4}$	$-8,2^\circ$

Die Werte bilden die Fortsetzung nach kleineren Konzentrationen der von Karp, Böttger und Winter<sup>9</sup> bei höheren Konzentrationen bis zu  $c = 31 \cdot 10^{-4}$  gefundenen Werte und der von Kurnakow<sup>10</sup> erhaltenen Schmelzpunktskurve und wei-

<sup>8</sup> Vgl. F. Sauerwald, Z. Phys. 54, 844 [1929].

<sup>9</sup> W. Karp, W. Böttger u. H. Winter, Z. anorg. u. allg. Chem. 25, 19 [1900].

<sup>10</sup> N. S. Kurnakow, Z. anorg. u. allg. Chem. 23, 441 [1900].

chen von dem von J ä n e c k e<sup>11</sup> angegebenen Diagramm ab, das eine Schmelzpunktserniedrigung bei  $c = 40 \cdot 10^{-4}$  enthält.

Die Schmelzpunkte der *Cäsiumamalgame* lagen unterhalb des Quecksilberschmelzpunktes bis zu  $-40^\circ \text{C}$  und entsprachen damit dem Zustandsdiagramm Quecksilber – Cäsium von K u r n a k o w<sup>12</sup>, der ein geringes Absinken der Erstarrungstemperatur für Cs-Konzentrationen bis  $c = 150 \cdot 10^{-4} \text{ g Cs}$  in 1 g Amalgam angibt.

Die für die Berechnung von  $\eta$  nach Gl. (4) außer den Ausflußzeiten  $t$  erforderlichen Dichten  $\rho$  der Amalgame wurden aus den Dichtemessungen in Abschnitt D interpoliert, nachdem die Konzentrationen der in den Viskosimetern untersuchten Amalgame, wie im Abschnitt B angegeben, ermittelt worden waren. Der Gesamtfehler der Viskositätsmessungen beträgt etwa 0,6 Promille. Er setzt sich zusammen aus 0,04‰ Fehler bei der Dichtebestimmung, 0,1‰ Schwankungen durch Inkonzanz der Temperatur, 0,5‰ Fehler bei der Messung der Durchflußzeit. Die Konzentrationsangaben sind jedoch wegen der großen Verdünnungen mit einem größeren Fehler behaftet.

## 2. Ergebnisse

### a) Reines Quecksilber

Nach der Platzwechseltheorie<sup>13</sup> läßt sich die Viskosität  $\eta$  Newtonscher Flüssigkeiten durch die Beziehung

$$\eta = \eta_0 e^{q/RT} \quad (5); \quad \eta_0 = 6 RT / (l^3 j_0) \quad (6)$$

darstellen, wobei  $q$  die für den Platzwechsel erforderliche Aktivierungsenergie,  $l^2$  die Fläche eines Teilchens und  $j_0$  eine der thermischen Schwingungsfrequenz  $\nu$  des Teilchens proportionale Größe bedeuten. Nach E y r i n g<sup>14</sup> ist  $\nu \sim RT/h$ , so daß sich  $T$  in Gl. (6) heraushebt und  $\eta_0$  bei Gültigkeit von Gl. (6) eine von  $T$  unabhängige Konstante ist. Nach F o w l e r und S l a t e r<sup>15</sup> wäre  $\nu \sim \sqrt{T}$  und damit  $\eta_0 \sim \sqrt{T}$ , also

$$\eta = a \sqrt{T} e^{q/RT}. \quad (7)$$

Bei der früher angewendeten Genauigkeit der Viskositätsmessungen in Abhängigkeit von  $T$  ver-

mochte man nicht zu entscheiden, ob eine einfache Exponentialfunktion entsprechend Gl. (5) oder eine Beziehung ähnlich Gl. (7) oder auch eine Proportionalität von  $\eta_0$  mit  $T$ , also die Beziehung<sup>16</sup>

$$\eta = b T e^{q/RT} \quad (8)$$

das Verhalten von  $\eta$  am besten wiedergibt. Die vorliegende Absolutbestimmung der Viskosität in Abhängigkeit von  $T$  mit dem Quarzviskosimeter (Tab. 5, Kolonne 1 und 2) erlaubt jedoch eine derartige Prüfung durchzuführen, indem man durch Logarithmieren von Gl. (5), (7) oder (8) eine lineare Beziehung zwischen  $\log \eta$ ,  $\log \eta - \frac{1}{2} \log T$  oder  $\log \eta - \log T$  einerseits und  $1/T$  andererseits herstellt und die Konstanten  $q$  bzw.  $\eta_0$ ,  $a$  und  $b$  der drei Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Meßwerten  $\eta$  und  $T$  in Tab. 5 berechnet. Man erhält auf diese Weise

$$\log \eta = 143,859 \cdot 1/T + 0,700208 \quad (5a)$$

$$\text{mit } \eta_0 = 5,014 \quad \text{und } q = 657,9 \text{ cal;}$$

$$\log \eta - \frac{1}{2} \log T = 200,874 \cdot 1/T - 0,727425 \quad (7a)$$

$$\text{mit } a = 0,1873 \quad \text{und } q = 918,6 \text{ cal;}$$

$$\log \eta - \log T = 258,06 \cdot 1/T - 2,15577 \quad (8a)$$

$$\text{mit } b = 6,99 \cdot 10^{-3} \quad \text{und } q = 1180,1 \text{ cal.}$$

Die Abweichungen  $\Delta\eta/\eta \cdot 1000$  der gemessenen von den nach diesen Gleichungen berechneten  $\eta$ -Werten sowie die Summe der jeweiligen Fehlerquadrate sind in Tab. 5 angegeben. Die letzte Kolonne dieser Tabelle enthält die Abweichungen, wenn man ansetzt:

$$\eta = (c/\sqrt{T}) \cdot e^{q/RT} \quad (9)$$

bzw.

$$\log \eta + \frac{1}{2} \log T = 86,826 \cdot 1/T - 2,12793 \quad (9a)$$

$$\text{mit } c = 134,25 \text{ und } q = 397,0 \text{ cal.}$$

Man erkennt aus Tab. 5, daß Gl. (5) bzw. (5a) die Meßergebnisse am besten wiedergibt, daß also der Ansatz von Eyring für die thermische Schwingungsfrequenz  $\nu \sim RT/h$  mit der Platzwechselenergie  $q = 657,9 \text{ cal}$  dem Experiment am nächsten kommt. Die nach Gl. (5a) berechneten Werte für  $\eta$  in Abhängigkeit von der Temperatur stimmen mit

<sup>11</sup> E. J ä n e c k e, Z. physik. Chem. **53**, 245 [1907].

<sup>12</sup> N. S. K u r n a k o w, Z. anorg. u. allg. Chem. **52**, 416 [1907].

<sup>13</sup> Vgl. hierzu den Bericht von K. W i r t z, Z. Naturforsch. **3a**, 672 [1948].

<sup>14</sup> H. E y r i n g, J. chem. Phys. **4**, 283 [1936].

<sup>15</sup> R. H. F o w l e r u. N. B. S l a t e r, Trans. Faraday Soc. **34**, 81 [1938].

<sup>16</sup> K. S c h ä f e r, Koll.-Z. **100**, 21 [1942]; vgl. auch A. E u c k e n, Lehrb. d. Chem. Physik 3. Aufl. II, 2 S. 911.



$\vartheta^{\circ}\text{C}$	$\eta$ gemessen	$\eta$ berechnet nach Gl. (5a)	$1000 \cdot \Delta\eta/\eta$ nach Gl. (5a)	$1000 \cdot \Delta\eta/\eta$ nach Gl. (7a)	$1000 \cdot \Delta\eta/\eta$ nach Gl. (8a)	$1000 \cdot \Delta\eta/\eta$ nach Gl. (9)
30,20	14,934	14,943	-0,6	-3,6	-6,2	+2,3
24,81	15,250	15,241	+0,6	-1,2	-2,8	+2,1
20,42	15,493	15,497	-0,3	-1,2	-1,9	+0,6
15,43	15,829	15,802	+2,7	+1,5	+1,7	+1,8
10,22	16,120	16,139	-1,2	-0,2	+0,3	-1,9
4,70	16,548	16,518	+1,8	+3,0	+4,5	+0,6
0,00	16,870	16,861	+0,5	+2,2	+4,0	-1,1
-5,45	17,262	17,282	-1,2	+0,8	+0,5	-3,1
-10,51	17,681	17,699	-1,0	+1,0	+3,1	-3,1
-15,47	18,130	18,134	-0,2	+1,7	+3,7	-2,2
-21,22	18,644	18,673	-1,6	+0,1	+1,6	-3,2
-26,24	19,176	19,180	-0,2	+0,8	+1,9	-1,3
-31,85	19,764	19,787	-1,2	-1,0	-0,4	-1,4
-33,65	20,004	19,993	+0,6	+0,4	+0,2	+0,7
-36,37	20,325	20,313	+0,6	-0,2	-1,0	+1,3
-38,00	20,508	20,510	-0,1	-1,3	-2,5	+1,0
-38,38	20,576	20,558	+0,2	-0,3	+1,7	+2,1
-38,85	20,620	20,616	+0,2	-1,2	-2,6	+1,6
$\Sigma (1000 \cdot \Delta\eta/\eta)^2$			20,36	41,57	136,04	64,02

Tab. 5. Viskosität  $\eta$  des Quecksilbers in Millipoise in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen und berechnet nach Gl. (5). Abweichungen  $1000 \cdot \Delta\eta/\eta$  der gemessenen von den nach Gl. (5a), (7a), (8a) und (9) berechneten  $\eta$ -Werte.

den von Erk<sup>4</sup> zusammengestellten besten Werten innerhalb der von ihm angegebenen Fehlergrenze von  $\pm 0,05$  Millipoise überein, wie Tab. 6 zeigt.

$\vartheta^{\circ}\text{C}$	Mit Gl. (5a) berechnet	nach Erk
30	14,954	14,99
20	15,522	15,54
10	16,154	16,15
0	16,860	16,85
-10	17,656	17,64
-20	18,556	18,55
-30	19,582	—
-38,87	20,618	—

Tab. 6. Viskosität des Quecksilbers in Millipoise.

Die Platzwechselenergie von 657,9 cal pro Mol ist etwas größer als die Schmelzwärme des Quecksilbers von 560 cal.

#### b) Kalium- und Cäsiumamalgame

Wie oben erwähnt, wurden aus der stetigen Kurve der gemessenen Durchflußzeiten  $t$  der Amalgame in Abhängigkeit von der Temperatur die für die Berechnung von  $\eta$  nach Gl. (4) erforderlichen  $t$ -Werte interpoliert. Mit diesen  $t$ -Werten und mit den aus Abschnitt D entnommenen Dichtewerten  $\rho$  sowie den durch die Eichung mit reinem Quecksilber für jedes Viskosimeter bestimmten Konstanten  $M$  und  $N$  wurden dann die in Tab. 7 eingetragenen  $\eta$ -Werte der Amalgame in Abhängigkeit von der Temperatur nach Gl. (4) ermittelt.

Auch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Amalgame läßt sich, ebenso wie die des reinen

Quecksilbers, sehr gut durch Gl. (5) darstellen. Da die Fehlerschwankungen durch das Interpolationsverfahren besser eliminiert sind als bei der Absolutmessung in Tab. 5, sind die Abweichungen

$$1000 \cdot \Delta\eta/\eta$$

der nach Gl. (5) berechneten von den gemessenen  $\eta$ -Werten in Tab. 7 noch kleiner als in Tab. 5. Sie betragen z. B. bei dem Cs-Amalgam mit  $c_1' = 0,324$  Atomen Cs in 1000 Atomen Amalgam nur wenige Zehntel Promille.

Die nach Gl. (5) berechneten Werte  $\eta_0$  und  $q$  der Amalgame sind in Tab. 8 zusammengestellt.

$c'$	$\eta_0$ (Millipoise)	$q$ (cal)
Kaliumamalgame		
1,91	4,82	714,6
5,26	4,95	729,9
11,58	4,81	760,1
Cäsiumamalgame		
0,324	4,78	693,7
2,095	4,98	691,1
2,595	5,09	686,4
Quecksilber		
—	5,01	657,9

Tab. 8.  $\eta_0$  und  $q$  nach Gl. (5) der Kalium- und Cäsiumamalgame.  $c' = \text{Atome Alkalimetall in 1000 Atomen Amalgam}$ .

Die  $\eta_0$ -Werte zeigen, insbesondere bei den Kaliumamalgame, bei denen die Konzentration im Verhältnis 1 : 6 verändert wurde, keine Konzentrations-

$\vartheta^{\circ}\text{C}$	Kaliumamalgame						Cäsiumamalgame					
	$c_1' = 1,91$ $c_1 = 3,72 \cdot 10^{-4}$		$c_2' = 5,26$ $c_2 = 1,029 \cdot 10^{-3}$		$c_3' = 11,58$ $c_3 = 2,278 \cdot 10^{-3}$		$c_1' = 0,324$ $c_1 = 2,15 \cdot 10^{-4}$		$c_2' = 2,095$ $c_2 = 1,389 \cdot 10^{-3}$		$c_3' = 2,595$ $c_3 = 1,719 \cdot 10^{-3}$	
	$\eta$	$\frac{\Delta\eta}{\eta}$	$\eta$	$\frac{\Delta\eta}{\eta}$	$\eta$	$\frac{\Delta\eta}{\eta}$	$\eta$	$\frac{\Delta\eta}{\eta}$	$\eta$	$\frac{\Delta\eta}{\eta}$	$\eta$	$\frac{\Delta\eta}{\eta}$
	Promille		Promille		Promille		Promille		Promille		Promille	
30	15,797	+0,7	16,624	+0,2	17,022	+1,5	15,119	-0,1	15,684	0,0	15,929	+1,1
24	16,165	-0,2	17,024	-0,5	17,443	+0,5	15,473	-0,2	16,067	+0,8	16,286	+0,2
20	16,423	-0,9	17,322	+0,1	17,754	+0,5	15,737	+0,6	16,330	+1,0	16,547	+0,3
16	16,697	-1,4	17,629	+0,2	18,043	-1,3	15,984	-0,3	16,614	+1,9	16,806	-1,1
12	17,029	+0,8	17,931	-0,6	18,360	-2,5	16,265	+0,2	16,875	+0,6	17,093	-0,4
8	17,322	-0,1	18,262	-0,6	18,721	-2,1	16,544	-0,2	17,154	-0,4	17,393	-0,2
4	17,634	-0,7	18,609	-0,7	19,143	+0,5	16,857	+0,5	17,441	-1,7	17,697	-0,6
0	17,982	-0,2	19,000	+0,7	19,511	-0,7	17,153	-0,5	17,769	-1,4	18,023	-0,6
-4	18,347	+0,4	19,390	+1,0	19,950	+0,7	17,497	+0,3	18,118	-0,9	18,371	-0,3
-8	18,730	+0,9	19,795	+1,1	20,394	+1,3	17,841	+0,2	18,489	-0,1	18,741	+0,3
-12	19,112	+0,3	20,200	+0,1	fest		18,200	0,0	18,859	-0,4	19,111	-0,1
-16	19,540	+1,2	20,635	-0,7			18,577	-0,3	19,251	-0,6	19,513	+0,1
-20	19,965	+0,4	21,113	-0,1			18,984	-0,1	19,664	-0,7	19,925	-0,3
-24	20,435	+0,8	21,606	-0,4			19,408	-0,1	20,099	-0,9	20,372	0,0
-28	20,922	+0,8	22,142	+0,1			19,863	+0,1	20,598	+0,8	20,850	+0,6
-30	21,147	-0,5	22,410	-0,2			20,099	+0,2	20,825	+0,1	21,089	+0,4
-32	21,407	-0,6	fest				20,334	0,0	21,074	+0,1	21,329	-0,1
-34	21,686	-0,1					20,585	+0,1	21,345	+0,8	21,600	+0,6
-36	21,945	-0,9					20,836	-0,1	21,595	+0,2	21,850	-0,1
-38	22,241	-0,4					21,102	0,0	21,884	+1,5	22,121	-0,2
$\log \eta_0$	0,68279		0,69412		0,68186		0,67917		0,69703		0,70654	
$\frac{q \log e}{R}$	156,271		159,607		166,271		151,705		151,122		150,110	

Tab. 7. Viskosität  $\eta$  der Kalium- und Cäsiumamalgame in Millipoise in Abhängigkeit von der Temperatur. Abweichungen  $1000 \cdot \Delta\eta/\eta$  der gemessenen von den nach Gl. (5) berechneten  $\eta$ -Werten. Konzentration:  $c'$  = Atome Alkalimetall in 1000 Atomen Amalgam;  $c$  = g Alkalimetall in 1 g Amalgam.

abhängigkeit. Die Mittelwerte sind für die K-Amalgame 4,86 und für die Cs-Amalgame 4,95 Millipoise, stimmen also bis auf 2% überein. Die Abweichung vom  $\eta_0$ -Wert des reinen Quecksilbers beträgt auch nur 1 bis 3%.

Dagegen nehmen die  $q$ -Werte bei den K-Amalgamen deutlich mit der Konzentration zu. Bei den Cs-Amalgamen, deren Konzentration die kleinste Konzentration der K-Amalgame nur wenig überschreitet, liegt die geringe Abnahme von  $q$  wahrscheinlich innerhalb der Fehlerschwankungen<sup>17</sup>, so daß man im Mittel für sie  $q_{\text{Cs}} = 690,4$  annehmen und diesen Wert mit dem der kleinsten Kaliumkonzentration,  $q_{\text{K}} = 714,6$ , und dem des reinen Quecksilbers  $q_{\text{Hg}} = 657,9$  vergleichen kann. Man erkennt nun: Durch das Hinzufügen von etwa 2 Atomen Alkalimetall auf 1000 Atome Quecksilber nimmt  $q$  um 5% bei Cäsiumatomen, um 8,6% bei Kaliumatomen zu. Die zugefügten Kaliumatome hindern also das Fließen des Quecksilbers stärker als die Cäsiumatome, sie sollten daher bei gleicher Konzentration eine ausgedehntere Hg-Atomhülle beim Fließen mit sich führen als die Cs-Atome, eine Folgerung, die sich auch aus der

Größe der Atomvolumina der Alkalimetalle im Amalgam, ( $V_{\text{K}}$ ) und ( $V_{\text{Cs}}$ ), in Abschnitt D ergeben hatte.

## F) Beziehungen zwischen Viskosität und Volumenkontraktion der Amalgame

Betrachtet man die einzelnen Alkaliatome mit der ihnen je nach der Höhe der Temperatur mehr oder weniger dicht anhaftenden Quecksilberatomhülle als größere Kugeln, die in einem Medium aus kleineren Kugeln gelöst sind, so kann man auf dieses System die von Einstein<sup>18</sup> auf Grund hydrodynamischer Betrachtungen erhaltene Beziehung anwenden

$$\eta = \eta_m (1 + 2,5 \Phi/v), \quad (10)$$

in der  $\eta$  die Viskosität der Lösung,  $\eta_m$  diejenige des Lösungsmittels,  $\Phi/v$  das Verhältnis des Gesamtvolumens der gelösten Kugeln zu dem der Lösung bedeuten. Die gelösten Teilchen dürfen sich hierbei nicht gegenseitig beeinflussen, was bei den kleinsten der untersuchten Amalgamkonzentrationen zutreffen

<sup>17</sup> In den Fehler der  $\eta_0$ - und  $q$ -Werte gehen die relativ großen Fehler der Konzentrationsbestimmung über die Dichtewerte ein.

<sup>18</sup> A. Einstein, Ann. Phys., Lpz. **19**, 289 [1906]; **34**, 591 [1911].

dürfte. Um Kalium- und Cäsiumamalgame miteinander vergleichen zu können, führen wir die Rechnung durch für die Amalgame  $c_1' = 1,91$  Atome Kalium und  $c_2' = 2,095$  Atome Cäsium in 1000 Atomen Amalgam, bei denen sich die Konzentration noch mit der für die Ermittlung von  $v$  in Gl. (10) erforderlichen Genauigkeit bestimmen ließ (vgl. 7).

Ist  $v$  in Gl. (10) das spez. Volumen des Amalgams und  $\varrho$  ( $\equiv 1/v$ ) seine Dichte, so bedeutet  $\Phi$  das Volumen der Alkalimetallatome plus ihrer mitgeführten Quecksilberhülle in 1 g Amalgam, das nach Gl. (10) aus der Viskosität  $\eta$  des Amalgams,  $\eta_m \equiv \eta_{Hg}$  des Quecksilbers und  $\varrho$  berechnet werden kann. Für das Volumen  $\varphi$  des einem g-Atom Alkalimetall anhaftenden Quecksilbers ergibt sich dann

$$\varphi = \Phi / (c/M) - (V_M), \quad (11)$$

wobei ( $V_M$ ) das Atomvolumen des Alkalimetalls im Amalgam,  $M$  sein Atomgewicht und  $c$  die Konzentration in g Alkalimetall pro g Amalgam bedeuten. Die zur Anwendung von Gl. (10) und (11) erforderlichen Werte von  $\eta$  und  $v$  der Amalgame, sowie  $\eta_{Hg}$  und ( $V_M$ ) können den in Abschnitt D und E mitgeteilten Ergebnissen entnommen werden. Für die Temperaturen von  $30^\circ$  bis  $-38^\circ$  C erhält man auf diese Weise für das Volumenverhältnis  $\Phi/v$  und das Volumen  $\varphi$  des den Alkaliatomen anhaftenden Quecksilbers die in Tab. 9 zusammengestellten Werte.

$\vartheta^\circ\text{C}$	K-Amalgam		Cs-Amalgam	
	$\Phi/v$	$\varphi$ (cm <sup>3</sup> )	$\Phi/v$	$\varphi$ (cm <sup>3</sup> )
$30^\circ$	0,02224	136,60	0,01961	103,94
$20^\circ$	0,02364	153,36	0,02038	109,49
$10^\circ$	0,02508	164,33	0,02124	115,56
$0^\circ$	0,02668	176,57	0,02218	122,22
$-10^\circ$	0,02836	189,34	0,02313	128,88
$-20^\circ$	0,03020	203,40	0,02419	136,25
$-30^\circ$	0,03220	218,50	0,02535	144,46
$-38^\circ$	0,03396	231,85	0,02635	151,41

Tab. 9. Volumenverhältnis  $\Phi/v$  der Alkaliatome plus Quecksilberhülle zum Gesamtvolumen des Amalgams;  $\varphi$  Volumen des einem g-Atom Alkalimetall anhaftenden Quecksilbers;  $c'$  = Atome Alkalimetall in 1000 Atomen Amalgam;  $c$  = g Alkalimetall in 1 g Amalgam. Kaliumamalgame:  $c_1' = 1,91$ ;  $c_1 = 3,72 \cdot 10^{-4}$ ; Cäsiumamalgame:  $c_2' = 2,095$ ;  $c_2 = 1,389 \cdot 10^{-4}$ .

Mit abnehmender Temperatur wächst der Volumenanteil  $\Phi/v$  der Alkaliatome einschließlich der ihnen anhaftenden Quecksilberhülle am Gesamtvolumen des Amalgams, da das Volumen  $\varphi$  der Quecksilberhülle bei Temperaturerniedrigung zunimmt.  $\Phi/v$  und  $\varphi$  sind beim K-Amalgam größer als beim Cs-Amalgam, weil die Wechselwirkung der Quecksilberatome mit den Kaliumatomen geringer ist als mit den Cäsiumatomen, so daß die Quecksilberhülle der

Kaliumatome weniger dicht gepackt ist als die der Cäsiumatome. Wegen des größeren Volumens  $\varphi_K$  der Quecksilberhülle der Kaliumatome ist die Platzwechselenergie  $q_K$  beim Fließen des K-Amalgams größer als  $q_{Cs}$ , wie im Abschnitt E, 2 b gezeigt wurde.

Die weniger dichte Packung der den K-Atomen anhaftenden Quecksilberhülle bewirkt, daß deren Volumen  $\varphi$  beim K-Amalgam mit zunehmender Temperatur stärker abnimmt als beim Cs-Amalgam (Tab. 9). Die Volumenabnahme  $-d\varphi$  bei Zunahme der Temperatur um  $dT$  ist proportional der Energiezunahme  $k dT$  der anhaftenden Quecksilberatome und ihrem Volumen  $\varphi$  und umgekehrt proportional der zu ihrer Abtrennung erforderlichen Energie  $\varepsilon/N_L$  ( $N_L$  = Loschmidtsche Zahl):

$$d\varphi = - \frac{\varphi k dT}{\varepsilon/N_L}; \quad \varphi = \varphi_0 e^{-R T/\varepsilon}. \quad (12)$$

Wie Abb. 8 erkennen läßt, ist Gl. (12) für beide Amalgame sehr gut erfüllt. Aus der Neigung der Geraden erhält man für das K-Amalgam  $\varepsilon_K = 278,9$  cal, für das Cs-Amalgam  $\varepsilon_{Cs} = 359,3$  cal. Die Hg-Atome in der Quecksilberhülle der K-Atome können also leichter abgetrennt werden als die der Cs-Atome, deren Quecksilberhülle wegen der stärkeren Wechselwirkung zwischen Cs-Atomen und Quecksilber dichter gepackt ist. Die Abtrennungsenergie  $\varepsilon$  der an-

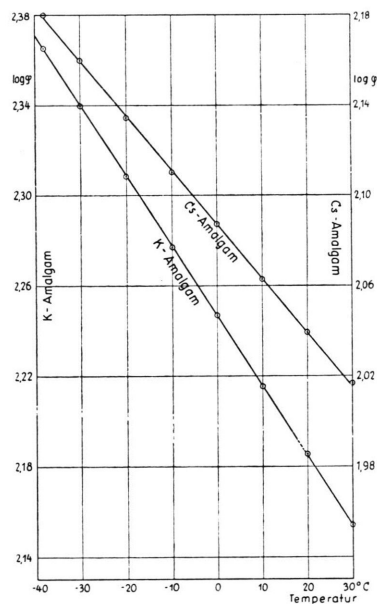


Abb. 8. Abhängigkeit des einem g-Atom Alkalimetall anhaftenden Quecksilbervolumens  $\varphi$  von der Temperatur. K-Amalgam:  $c_1' = 1,91$  Atome K in 1000 Atomen Amalgam; Cs-Amalgam:  $c_2' = 2,095$  Atome Cs in 1000 Atomen Amalgam.

haftenden Hg-Atome beträgt etwa die Hälfte der Schmelzwärme des Quecksilbers. Für die  $\varphi_0$ -Werte in Gl. (12) ergibt sich:

$$\varphi_0(\text{K-Amalgam}) = 1234,9 \text{ cm}^3;$$

$$\varphi_0(\text{Cs-Amalgam}) = 553,5 \text{ cm}^3.$$

Eine bemerkenswerte Beziehung zwischen  $\varphi$  und der in Abschnitt D aus den Dichten der Amalgame berechneten prozentuellen Volumenkontraktion  $\delta$  der im Quecksilber gelösten Alkaliatome ersieht man aus Abb. 9, in der  $\delta$  als Funktion von  $\varphi$  aufgetragen ist<sup>19</sup>; man erkennt, daß

$$\delta = \delta_u + \delta_1 \varphi, \quad (13)$$

d. h.  $\delta$  läßt sich aus zwei Anteilen zusammensetzen: Einem von der Temperatur unabhängigen Anteil  $\delta_u$  und einem Anteil  $\delta_1 \varphi$ , der sich bei der Lockerung

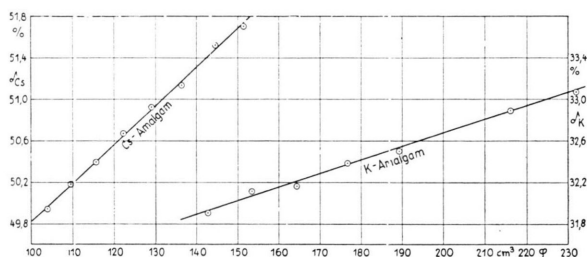


Abb. 9. Beziehung zwischen der Volumenkontraktion  $\delta \equiv 100 [V_M - (V_M)]/V_M$  der im Quecksilber gelösten Alkaliatome und dem ihnen anhaftenden Quecksilbervolumen  $\varphi$  pro Mol Alkalimetall. K-Amalgam:  $c_1' = 1,91$  Atome K in 1000 Atomen Amalgam; Cs-Amalgam:  $c_2' = 2,095$  Atome Cs in 1000 Atomen Amalgam.

<sup>19</sup> Da  $\delta$ , wie wir aus Tab. 3 und 4 entnommen hatten, bei den verwendeten kleinen Konzentrationen von der Konzentra-

tion des Alkalimetalls nicht merklich beeinflusst wird, ist diese Zuordnung erlaubt.

tion des Alkalimetalls nicht merklich beeinflusst wird, ist diese Zuordnung erlaubt.

Aus Gl. (12) und (13) erhält man

$$\delta = \delta_u + \delta_1 \varphi_0 e^{-RT/\varepsilon}. \quad (13a)$$

Der von der Wärmebewegung abhängige Anteil der Volumenkontraktion hängt also in gleicher Weise von der Temperatur ab wie das Volumen des den Alkaliatomen anhaftenden Quecksilbers. Aus Abb. 9 ergibt sich für die Konstanten:  $\delta_u(\text{K}) = 30,04\%$ ;  $\delta_1(\text{K}) = 0,01320\%$  und  $\delta_u(\text{Cs}) = 46,09\%$ ;  $\delta_1(\text{Cs}) = 0,03729\%$ . Der temperaturunabhängige Anteil der Volumenkontraktion ist demnach, wie zu erwarten, wesentlich größer als der temperaturabhängige. Bei Cäsiumamalgam sind  $\delta_u$  und  $\delta_1$  größer als bei Kaliumamalgam, entsprechend der stärkeren Wechselwirkung zwischen Cs-Atomen und Quecksilber. Der von der Temperatur abhängige Anteil der Volumenkontraktion verringert sich mit zunehmender Temperatur und bewirkt hierdurch die in Abschnitt D behandelte Vergrößerung des Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  des Quecksilbers durch Auflösen von Alkaliatomen, die wegen des größeren Einflusses von  $\delta_1 \varphi$  beim Cäsiumamalgam größer ist als beim Kaliumamalgam.

Für die Unterstützung mit Geldmitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der Firma Dr. Andreas Kossel, Marktredwitz.