

der härtesten γ -Strahlen natürlich radioaktiver Substanzen, nämlich von ThC'', die eine Energie von 2,6 Mill. Volt besitzen. Wie zu erwarten war, konnte aber mit der γ -Strahlung von ThC'' bei höheren Kernen keinerlei Kernphotoeffekt beobachtet werden.

Es war zwar mit der hier benutzten 17-Mill.-Volt-Strahlung des Lithiums die Abspaltung eines Neutrons, das infolge seiner elektrischen Neutralität besonders leicht den Atomkern verlassen kann, zu rechnen; andererseits konnte aber diese harte γ -Strahlung mit ihrer relativ kleinen Intensität nur eine geringe Menge von Neutronen erzeugen, deren direktem Nachweis große Schwierigkeiten entgegengestanden hätten. Es wurde daher bei den Versuchen nach Elementen gesucht, die unter der Einwirkung der γ -Strahlen künstlich radioaktiv wurden. Dieser Weg hat den großen Vorteil, daß der Nachweis der Kernumwandlung ganz wesentlich empfindlicher wird. Tatsächlich ergab sich eine ganze Reihe von Elementen, die unter der Einwirkung der γ -Strahlung β -Radioaktivität aufwiesen, nämlich: P, Cu, Zn, Ga, Br, Mo, Ag, In, Sb, Te. Bei fast allen Elementen wurde der chemische Nachweis erbracht, daß es sich um die Abspaltung eines Neutrons handelt, d. h. daß das radioaktive Element dieselben chemischen Eigenschaften hatte wie das Ausgangselement. Von den auf diesem Wege erhaltenen radioaktiven Isotopen waren bereits einige ihrer Halbwertszeit nach aus Versuchen über Neutronenanlagerung bekannt, während aber die hier erzeugten Isotope durch Abspaltung eines Neutrons erzielt werden. Auf diese Weise gelang es erst jetzt, besonders bei den Elementen Ga, Br, Ag, die früher schon bekannten und die neuen radioaktiven Isotope ihrer Halbwertszeit nach einzuordnen, d. h. mit einer bestimmten Massenzahl zu versehen. Diese drei Elemente bestehen nämlich aus je zwei stabilen Isotopen, deren Massenzahl sich um zwei Masseneinheiten unterscheidet. Infolgedessen muß ein radioaktives Isotop, das sowohl durch Neutronenanlagerung (n, γ) als auch durch Neutronenabspaltung (γ, n) erhalten wird, zwischen den beiden stabilen Isotopen liegen, während das radioaktive Isotop, das ausschließlich durch einen (n, γ)-Prozeß erzeugt werden kann, über dem höchsten stabilen Isotop, und das nur durch einen (γ, n)-Prozeß erzeugte unter dem niedrigsten stabilen Isotop liegen muß.

Ein besonders interessanter Fall trat beim Brom auf. Es ergab sich nämlich, daß dem zwischen den beiden stabilen gelegenen radioaktiven Isotop zwei verschiedene Halbwertszeiten zugeschrieben werden müssen. Das bedeutet, daß hier ein Fall von Kernisomerie vorliegt, da dasselbe Isotop mit der gleichen Massen- und Ordnungszahl unter zwei verschiedenen Halbwertszeiten zerfallen kann. Damit scheint der erste Fall von Kernisomerie ganz sichergestellt.

Zum Schluß ist darauf hinzuweisen, daß dieser Kernphotoeffekt nach den bisherigen Versuchen einen bevorzugten und begrenzten mittleren Teil des Periodischen Systems umfaßt. Eine theoretische Erklärung dafür kann vorläufig noch nicht gegeben werden. Der Wirkungsquerschnitt der γ -Strahlen wurde für den Fall von Kupfer mit Hilfe verschiedener Messungen zu $5 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ bestimmt.

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium vom 8. Juni 1937.

Dr.-Ing. S. Erk, Berlin: „Über absolute Zähigkeitsmessungen.“

Die Ausarbeitung einer Versuchsanordnung zur Bestimmung der Zähigkeit von Flüssigkeiten auf absolutem Wege war notwendig, um an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt eine Grundlage für die Systemprüfung und laufende Eichung von Viscosimetern für Technik und Wissenschaft und für den internationalen Vergleich von Zähigkeitsmessern zu gewinnen. Da die Strömung durch eine Capillare mathematisch am einfachsten und genauesten erfaßt werden kann, wurde ein Capillarviscosimeter entwickelt, bei dem nach Couette durch Hintereinanderschalten zweier verschieden langer, gleich weiter Capillaren die durch die Rohrenden verursachten Störungen ausgeschaltet werden können. Die erreichbare Meßgenauigkeit ist in erster Linie begrenzt durch die Genauigkeit, mit der der Capillardurchmesser bestimmt

werden kann. Vergleichsversuche mit verschiedenen Capillarsätzen ergaben eine Meßgenauigkeit von ± 2 bis 3% ²⁾. Ein noch nicht erfaßter Fehler könnte durch die an der Capillarwand adsorbierte Gashaut verursacht werden. Die Diskussion ergab jedoch, daß diese Fehlerquelle mit ziemlicher Sicherheit vernachlässigt werden darf.

Münchener Chemische Gesellschaft.

459. Sitzung.

München, 24. Juni 1937, Chemisches Staatslaboratorium.

Vorsitzender: G. Scheibe.

Doz. Dr. F. Klages: „Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes.“

Vortr. ging zunächst auf den Mechanismus der Druckentstehung ein und konnte an Hand eines Modellversuches zeigen, daß auch ohne gelöste Moleküle zwischen zwei, in verschiedenen Dampfdruck besitzenden Phasen einer Flüssigkeit ein dem osmotischen Druck analoger Druck entsteht, und daß der osmotische Druck selbst nur einen Spezialfall dieses allgemein gültigen Mechanismus darstellt. Danach kommt die Strömung des Lösungsmittels in die Lösung dadurch zustande, daß die beiden Seiten der Membran verschieden stark gequollen sind und dieser Quellungsunterschied sich infolge ihrer Permeabilität ausgleichen muß. Bei geschlossenen Gefäßen führt diese Strömung dann zum Aufbau eines hydrostatischen Druckes. — Die kinetische Behandlung des Problems zerfällt auf Grund dieses Mechanismus in die Deutung zweier Teilvorgänge: 1. der Ableitung der Abhängigkeit des Quellungsgrades der Membran (bzw. des Dampfdruckes) von der Molkonzentration, also des Raoultischen Gesetzes, und 2. der Berechnung des dieser Dampfdruckerniedrigung entsprechenden hydrostatischen Druckes. — Die kinetische Deutung des Raoultischen Gesetzes machte bisher Schwierigkeiten, da nach der bekannten Ableitung des Dampfdruckes reiner Flüssigkeiten dieser der Zahl der verdampfenden Moleküle und damit der Zahl der Oberflächenmoleküle proportional sein soll, so daß sich nach *Fredenhagen*, da große gelöste Moleküle mehr Lösungsmittelmoleküle aus der Oberfläche verdrängen als kleine, eine Abhängigkeit der Dampfdruckerniedrigung von der Volum- und nicht der Molkonzentration ergibt. Nimmt man nun entgegen dieser Auffassung an, daß nicht alle aus dem Dampfraum auf die Flüssigkeit treffenden Moleküle kondensiert werden, sondern daß z. T. auch Reflexion eintritt, und daß der kondensierte Anteil von der Anzahl der energiearmen Stellen der Oberfläche, also wiederum von der Zahl der Oberflächenmoleküle abhängt, dann wird die Abhängigkeit der Zahl der verdampfenden Moleküle von der Volumkonzentration umgewandelt in die gesuchte Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Molkonzentration. — Die Einführung dieser Reflexionshypothese ist nur dann statthaft, wenn sie auch bei reinen Flüssigkeiten die Verhältnisse richtig wiedergibt. Hierfür spricht vor allem, daß sich aus ihr eine vollständige (bis auf eine empirisch zu ermittelnde Konstante) kinetische Ableitung der *Troutonschen* Regel ergibt, die für eine große Anzahl von Verbindungen zu einer befriedigenden Berechnung der L_m/T_s -Werte führt. Vor allem ist die geforderte Unabhängigkeit von der Zahl der Oberflächenmoleküle gut erfüllt, so daß die Zurückführung der Raoultischen Beziehung auf diese Hypothese zulässig erscheint. — Zur Berechnung der Abhängigkeit des Dampfdruckes von dem auf einer Flüssigkeit lastenden hydrostatischen Druck wird angenommen, daß durch die Zunahme des Abstoßungsdruckes und die Abnahme des Kohäsionsdruckes die die Flüssigkeit verlassenden Moleküle einen zusätzlichen Impuls erhalten, der eine Herabsetzung der Verdampfungswärme und damit eine Heraufsetzung des Dampfdruckes bedingt. Durch Kombination der verschiedenen Gleichungen erhält man die gesuchte Beziehung und damit eine vollständige kinetische Ableitung des osmotischen Druckes. — Zum Schluß konnte Vortr. zeigen, daß sich die Reflexionsvorstellung auch auf andere Phasenübergänge übertragen läßt und sich hier eine, dem Raoultischen Gesetz analoge Beziehung ergibt. Danach kommen sämtliche osmotischen Effekte dadurch zustande, daß zwischen Lösung und Lösungs-

²⁾ Vgl. S. Erk u. A. Schmidt, Physik. Z. 37, 489 [1936].

mittel erst dann ein Gleichgewicht bestehen kann, wenn die Zahl der Phasenübergänge vom Lösungsmittel zur Lösung entsprechend der molaren Konzentration herabgesetzt wird, das Lösungsmittel also in einen der Lösung „isotonen“ Zustand übergeführt wird (z. B. durch Dampfdruck- und Gefrierpunktniedrigung, einen negativen hydrostatischen Druck usw.). Die verschiedenen osmotischen Effekte beruhen also auch kinetisch auf vollkommen gleichartigen und gleichwertigen Vorgängen.

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Sitzung der Berliner Bezirksgruppe, 16. Juni 1937.

Vorsitzender: Prof. Korn.

Prof. Dr. H. Wienhaus, Tharandt: „Die Harze der heimischen Nadelbäume, ihre Bestandteile und deren Umwandlung beim Holzaufschluß.“

Vortr. behandelt zunächst die Erzeugungsstätten und Speicher der Harze in den Hölzern; die verschiedenen anatomischen Eigenschaften der Waldbäume bedingen auch verschiedene Methoden der Harzgewinnung. Sodann wird der proz. Gehalt frischer Terpentine aus verschiedenen Hölzern an Harzsäure, gesamten und leichtflüchtigen neutralen Anteilen in Tabellen gezeigt und die Bestandteile des Kiefern-, Fichten- und Edeltannenterpentins eingehender besprochen. — Das Kiefernterpentin enthält in den flüchtigen Anteilen α -Pinen, β -Pinen, Δ^3 -Caren, Camphen, Limonen (Dipenten), Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ und Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{24}O_2$. Die ursprünglichen Kiefernharzsäuren geben Additionsprodukte mit Substanzen, die nach Diels für konjugierte Doppelbindungen typisch sind (Maleinsäureanhydrid); sie liefern auch Addukte mit Benzochinon und Naphthochinon, aber — wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung — nicht mit p-Xylochinon. Der endgültige Beweis für das Vorkommen eines Systems konjugierter Doppelbindungen in den ursprünglichen Kiefernharzsäuren ist hiermit erbracht. Die Oxydationsprodukte der Kiefernharzsäuren mit $KMnO_4$ stellen ebenfalls wertvolle Etappen für ihre endgültige Konstitutionsaufklärung dar. — Das Fichtenterpentin enthält verhältnismäßig wenig α -Pinen, viel β -Pinen, Δ^3 -Caren, l-Limonen (mit Dipenten), die Autoxydationsprodukte des Pinens, l-Verbenol und l-Verbenon, viel linksdrehende Harzsäure ($[\alpha]_D = -107^\circ$; $F = 150^\circ$) und etwas Paracumarsäure. — Im Edeltannenterpentin wurden neben α -Pinen nachgewiesen wenig β -Pinen, Camphen, Dipenten, Pinolhydrat. Als Träger des angenehmen Geruches wurde ein Aldehyd (etwa 1%) mit 15 C-Atomen und 2 Doppelbindungen nachgewiesen, der zu n-Pentadecanol hydrierbar ist; die Doppelbindungen liegen wahrscheinlich nach jedem Drittel der Kohlenwasserstoffkette. Bei starker Winterkälte schieden sich aus dem vom Vortr. untersuchten Edeltannenterpentin von Fleimstal nichtflüchtige neutrale Anteile ab, darunter 17% Abinolhydrat, $C_{17}H_{30}O_2$, das vielleicht mit dem vor längerer Zeit von Cailliot unter ähnlichen Umständen erhaltenen Abietin identisch ist. — Die Untersuchung des Lärchenterpentins befindet sich noch in ihren Anfängen.

Der wertvollste Bestandteil des Terpentin, das α -Pinen, wird durch Wasserdampf und Lauge verhältnismäßig langsam geschädigt, durch Säuren dagegen leicht isomerisiert. Im Terpentin aus Sulfitaublaue finden sich Cymol und Homologe, ferner etwas Borneol. Verwendungsmöglichkeiten für das Cymol und seine Umwandlung in andere chemisch nutzbare Stoffe (Thymol, Toluol, Trinitrotoluol, Cumol, Cuminaldehyd u. a.) werden besprochen. Die Harzsäuren werden beim Sulfitaufschluß teilweise isomerisiert, ein gewisser Teil spaltet auch wohl bei den hohen Temperaturen CO_2 ab und geht in Kohlenwasserstoffe über. Beim sauren Aufschluß verbleiben die Harzsäuren nicht in der Lauge, sondern gehen an den Zellstoff. Beim alkalischen Verfahren sammeln sich dagegen die Harzsäuren als Seifen auf der Oberfläche der Lauge und liefern das Tallöl, das im Auslande z. B. für die Herstellung von Seife benutzt wird. — Zum Schluß geht Vortr. noch kurz auf das dem Coniferylalkohol nahestehende Sulfitaugenlacton (Conidendrin, Tsugalacton) und auf das Pinoresinol mit ähnlichem Ringsystem ein.

Electrochemical Society.

Tagung vom 28. April bis 1. Mai in Philadelphia.

A. L. Ferguson, R. Hitchens u. K. van Lente, Michigan-Universität, Ann. Arbor: „Die Potentialkonstanz von Flüssigkeitsketten komplexer Systeme und ihre Verwendung zur Titration schwacher Basen.“

Bei der Untersuchung von Ketten der Zusammensetzung

Hg, HgCl, KCl _{ges}	0,01 Mol HCl x Mol Base AgCl, Ag	0,10 Mol HCl x Mol Base AgCl, Ag	KCl _{ges} , HgCl, Hg
------------------------------	--	--	-------------------------------

wurde unter Verwendung von Ammoniumhydroxyd, Glycin und Anilin als Basen gefunden, daß die Potentiale gut reproduzierbar sind und über außerordentlich lange Zeiten konstant bleiben. Bei dem System $NH_4OH-HCl$ war zum Beispiel bei Messungen über 40 h eine mittlere Schwankung der Resultate um $\pm 0,04$ mV festzustellen. Voraussetzung für diese Konstanz ist eine geringe Konzentration x der Base (bis 0,1 Mol.). Für höhere Konzentrationen sind die Ag-Elektroden ungeeignet.

Trägt man die gemessenen Spannungen als Ordinate gegen die Konzentration der Basen auf, so erhält man zunächst einen steilen Kurvenanstieg bis zur Konzentration $x = 0,01$ Mol, dann nach einem mehr oder weniger ausgesprochenen Knick einen steilen Abfall. Der Kurvenübergang vom Anstieg zum Abfall ist bei NH_4OH scharf, im Falle von Anilin schwach abgerundet, bei Glycin tritt ein fast horizontales Kurvenstück auf von der Konzentration $x = 0,1-0,15$ Mol.

Das Ergebnis läßt sich für Titrationsanalysen verwenden, die entsprechend den Kurvenformen für NH_4OH zu quantitativen Werten, für Glycin zu angenäherten Ergebnissen führen. Jedoch ist die Methode auch für Glycin noch genauer als die üblichen potentiometrischen Titrations.

Die Form der erhaltenen Kurven findet ihre Erklärung durch die Art der Beeinflussung der Wasserstoffionenaktivität durch den Zusatz schwacher Basen zur verdünnten und konzentrierteren HCl-Lösung und durch die Reaktion der freien Säure und freien Base an ihrer Berührungsfläche.

C. J. Brockman, Georgia-Universität, Athens, Ga., und J. B. Withley, Georgia Military College, Milledgeville, Ga.: „Kupferplattierungsbäder mit Athanolamingehalt.“

Aus komplexen Lösungen von Kupfersulfat und Diäthanolamin sind auf Stahlkathoden keine befriedigenden Kupferabscheidungen zu erreichen. Erst durch Zusatz von Natriumoxalat können mit guter Ausbeute festhaftende, glänzende Kupferniederschläge gewonnen werden, wenn das Gewichtsverhältnis von Kupfersulfat zu Oxalsäure 3:1 beträgt. Die Niederschläge sind jedoch etwas rauher als solche aus den früher beschriebenen Triäthanolamin-Lösungen³⁾. Die Kupferanoden lösen sich ebenfalls mit guter Ausbeute.

Beispiel: Elektrolyt 166,6 g/l $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
55,5 g/l $Na_2C_2O_4$
230 cm³/l Diäthanolamin.
Stromdichte 1,6–10 A/dm²
Kathodische Ausbeute 98%.

C. J. Brockman, Georgia-Universität, Athens, Ga.: „Alkalische Kupferplattierungsbäder mit Diäthylentriamingehalt.“

Aus Lösungen von Kupfersulfat, denen gerade so viel Diäthylentriamin zugesetzt wird, daß sich eine klare blaue Lösung bildet, lassen sich glänzende helle weiche Kupferniederschläge gewinnen. Die kathodische Ausbeute sinkt mit steigender Stromdichte und wächst mit steigender Temperatur. Die Konzentration des Elektrolyten läßt sich in weiten Grenzen ändern, ohne sich auf den Niederschlag schädlich auszuwirken.

Beispiel: Elektrolyt 50 g/l $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
35 cm³/l Diäthylentriamin
pH = 9,4; 25°
Kathodische Ausbeute bei 1,6 A/dm² Stromdichte 91%
Kathodische Ausbeute bei 3,1 A/dm² Stromdichte 88%

³⁾ Brockman u. Brewer, Trans. electrochem. Soc. 69, 535 [1936]; Brockman u. Nowlen, ebenda, S. 541.