

durch Beschießen mit Protonen und Deuteronen hergestellt. Auf diese Weise wurde ein interessantes Element, das Radionatrium RNa^{24} , gewonnen. Dieses Radioelement sendet β -Strahlen aus und besitzt eine Halbwertszeit von 15 h.

Zuerst in Italien und dann in anderen Ländern benutzten die Forscher, vor allem *Fermi* und seine Mitarbeiter, Neutronen, besonders günstige Geschosse, um die Umwandlungen hervorzurufen. Eine große Anzahl neuer Elemente wurde so erzeugt, darunter der Radiophosphor RP^{32} und das Radiohafnium mit Halbwertszeiten von 17,5 Tagen bzw. einigen Monaten. Man kann jetzt die Synthese, oft nach mehreren Verfahren (das Radioaluminium RAI^{28} kann durch Umwandlungen 5 verschiedener Arten gebildet werden), von mehr als fünfzig neuen Radioelementen durchführen; diese Zahl übertrifft bereits die der natürlichen Radioelemente, die man in der Erdrinde findet. Es war sicher eine große Genugtuung für unsere betrauerte Meisterin *Marie Curie*, zu erleben, wie sich auf diese Weise die Liste der Radioelemente vergrößerte, die sie gemeinsam mit *Pierre Curie* so ruhmvoll eröffnet hat.

Die Mannigfaltigkeit der chemischen Stoffe über das ganze System von *Mendelejeff* hin und die Verschiedenheit der mittleren Lebensdauern dieser künstlichen Radioelemente erlauben sicherlich neue Untersuchungen in der Biologie und in der physikalischen Chemie. Jedoch muß man zur erfolgreichen Durchführung dieser Arbeiten über verhältnismäßig beträchtliche Mengen dieser Radioelemente verfügen können. Durch Anwendung künstlich beschleunigter Geschosse wird man dieses Ziel erreichen. Entsprechende Vorrichtungen gibt es bereits in mehreren Ländern. In Frankreich haben wir zwei Anlagen errichtet, mit deren Hilfe wir kürzlich Radioelemente in hundertfach größerer Menge erhalten konnten als in unseren ersten Versuchen. Dieser Ertrag wird in naher Zukunft noch weit übertroffen werden. Die Methode der radioaktiven Indikatoren, die bis jetzt auf die Elemente mit hoher Atommasse beschränkt war, kann auf zahlreiche andere ausgedehnt werden, die im ganzen Bereich des Periodischen Systems liegen. In der Biologie z. B. wird man mit Hilfe der Indikatorenmethode bei Verwendung der künstlichen Radioelemente das Problem der Lokalisierung und der Ausscheidung verschiedener in den lebenden Organismus eingeführter Elemente leichter studieren können. In diesem Fall dient die Radioaktivität lediglich zur Bestimmung der Anwesenheit eines Elements an dieser oder jener Stelle des Organismus. Große Mengen des radioaktiven Indicators hierfür anzuwenden, wäre nicht vorteilhaft; die

Mengen sind gegeben durch die Empfindlichkeit des Meßgerätes und die Größe des pflanzlichen oder tierischen Organismus. An den Stellen aber, an denen die Radioelemente niedergeschlagen werden und die man so besser wird kennen lernen können, wird die von ihnen ausgesandte Strahlung auf die benachbarten Zellen einwirken. Für diese zweite Anwendungsart, die wahrscheinlich in der Medizin für die Behandlung gewisser Krankheiten in Frage kommen wird, muß man die Radioelemente in stärkeren Mengen anwenden als für das Studium nach der Indicatormethode.

Aus alledem sehen wir, daß die einigen Hundert verschiedenen Atomarten, die unseren Planeten ausmachen, nicht ein für allemal und für ewige Zeiten geschaffen sind. Wir nehmen sie wahr, weil sie noch vorhanden sind. Andere, weniger stabile, sind verschwunden. Von diesen werden wahrscheinlich einige in den Laboratorien wieder erzeugt. Bis jetzt konnten nur Elemente von verhältnismäßig kurzer Lebensdauer, vom Bruchteil einer Sekunde bis zu einigen Monaten, erhalten werden. Um eine nennenswerte Menge eines Elements von viel längerer Lebensdauer zu bilden, müßte man über eine sehr starke Strahlungsquelle verfügen können. Besteht wohl Aussicht auf Verwirklichung dieses neuen Traumes?

Wenn wir uns der Vergangenheit zuwenden und einen Blick auf die durch die Wissenschaft in stets steigendem Tempo erzielten Fortschritte werfen, haben wir wohl das Recht zu der Annahme, daß die Forscher, die nach Belieben Elemente aufbauen oder zertrümmern, lernen werden, auch Umwandlungen explosiven Charakters zu verwirklichen, eine echte chemische Kettenreaktion, eine Umwandlung, die mehrere andere nach sich zieht.

Wenn es dahin kommt, daß solche Reaktionen sich in der Materie fortpflanzen, kann man sich vorstellen, wie gewaltig die frei werdende nutzbare Energie sein wird. Greifen sie aber auf alle Elemente unseres Planeten über, so müssen wir mit Besorgnis auf die Folgen der Auslösung einer derartigen Katastrophe im voraus Bedacht nehmen. Die Astronomen beobachten mitunter, daß ein Stern von mittlerer Leuchtkraft plötzlich an Größe zunimmt; ein mit bloßem Auge nicht sichtbarer Stern kann stark leuchtend und ohne Instrument sichtbar werden, das ist das Auftreten einer Nova. Ein solches plötzliches Aufleuchten des Sternes ist vielleicht hervorgerufen durch solche Transmutationen explosiven Charakters, wie unsere schweifende Einbildungskraft sie erschaut, ein Vorgang, den die Forscher wahrscheinlich zu verwirklichen versuchen werden, wobei sie, wie wir hoffen, die nötigen Vorsichtsmaßregeln ergreifen werden. [A. 37/38.]

Zur Kenntnis des Schellacks. VIII.¹⁾

Über Schellackfilme.

Von Dr. W. NAGEL und E. BAUMANN.

(Eingeg. 7. Mai 1936.)

Organisches Laboratorium der Abteilung für Elektrochemie, Siemens & Halske, Berlin.

In einer früheren Veröffentlichung²⁾ über Schellackfilme wurde auf die merkwürdige Biegefestigkeit nach leichter Erwärmung hingewiesen und die Vermutung ausgesprochen, daß diese durch geringe Spuren Alkohol, die in dem Film verblieben seien, bedingt würde. Es gelang damals aber nicht, den Nachweis für diese Vermutung zu erbringen, da es sich um Alkoholmengen handelte, die gewichtsmäßig nicht erfaßbar waren. Der Alkohol wurde langsam abgegeben, denn die Biegefestigkeit der Filme sank, jedoch spielte sich dieser Vorgang in sehr langen Zeiträumen ab. Durch Erwärmen der Schellackfilme konnte er zwar beschleunigt werden, jedoch härtet sich bei er-

höhter Temperatur der Schellack schnell, d. h., er spaltet Wasser ab, und die ermittelte Gewichts Differenz ist also nicht dem allmählich verdampfenden Alkohol zuzuschreiben, sondern dem sich abspaltenden Wasser. In letzter Zeit gelang es nun, trotzdem das Festhalten von Alkohol nachzuweisen durch Bestimmung der Äthoxylzahl in Schellackfilmen nach der Methode von *Zeisel*.

Wachsfreier Schellack des Handels, der also nicht mit Alkohol in Berührung gekommen ist, hat keine Äthoxylzahl, während Filme, die durch Verdunsten einer alkoholischen Lösung aus demselben Schellack hergestellt sind und etwa drei Wochen bei gewöhnlicher Temperatur im freien Raum gestanden haben, eine solche von etwa 3,0 (% Äthoxyl) besitzen. Der Träger dieses Alkohols ist

¹⁾ VII: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 1932. S. 99.

²⁾ Siemens-Z. 7, 107 [1927].

zweifelloos das Schellackreinharz, denn Filme daraus besitzen etwa denselben Alkoholgehalt wie Filme aus Schellackrohharz.

Natürlich kann dieser Alkoholgehalt langsam vermindert werden, entweder durch langes Liegenlassen oder erhöhte Temperatur. So zeigten Schellackfilme, die 10 Jahre lang gelagert hatten, nur noch einen Alkoholgehalt von 0,5% und andererseits Schellackfilme, die 2 Tage auf 50 bis 60° erwärmt worden waren, noch etwa 1,5% Alkohol, jedoch geht offenbar die Abgabe so langsam und schwer vor sich, daß man in der Technik, die ja mit dickeren und daher schwer diffundierbaren Filmen arbeiten muß (wir verwendeten durchschnittlich Filme von 0,05—0,1 mm Stärke), häufig mit noch alkoholfuchten Filmen rechnen muß.

Ferner ist dieses Verhalten des Schellacks bei der Charakterisierung seiner Eigenschaften wohl zu berücksichtigen.

Dieses hartnäckige Festhalten des Alkohols legt den Gedanken nahe, daß hier keine adsorptive, sondern eine chemische Bindung vorliegt. Der Gedanke, daß der Sauerstoff im Schellackreinharz vierwertig reagieren könnte, wurde ja bereits von *Bhattacharya*³⁾ ausgesprochen, der so die Löslichkeit von Schellack in verdünnter schwefliger Säure und wäßrigen Sulfidlösungen erklären will. Auch hier dürfte es sich um etwas ähnliches handeln, zumal sich eine gewisse grobe Übereinstimmung mit der früher⁴⁾ veröffentlichten Formel für Schellackreinharz findet. Auf das dieser Formel zugrunde liegende Molekulargewicht von 1831 würden sich bei Aufnahme von 2 Molekülen Alkohol 4,6% OC_2H_5 berechnen, gefunden wurden in Schellackreinharz bei mehreren Versuchen nach 30stündigem Trocknen bei 45—47° 3,2%. [A. 46.]

³⁾ London Shellac Research Bureau, Techn. Paper Nr. 6. S. 8.

⁴⁾ Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. XI, Heft 2. S. 104.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

41. Hauptversammlung in Düsseldorf, 21. bis 24. Mai 1936.

Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema:

„Verbrennungsvorgänge und Explosionen in der Gasphase.“

M. Bodenstein, Berlin: „Die reaktionskinetischen Grundlagen der Verbrennungsvorgänge.“

Vortr. dankt für die Verleihung der Bunsen-Denkmünze. Er gibt zugleich mit seinem Vortrage einen Überblick über sein Arbeitsgebiet, d. h. über die Probleme der chemischen Kinetik. Die kinetische Gastheorie ist die einfache und klare Grundlage der chemischen Kinetik. Sie lehrt die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen der Reaktionspartner kennen. Aber nur ein kleiner Bruchteil dieser Stöße führt tatsächlich zur Umsetzung; denn nicht die Häufigkeit der bei gegebener Temperatur und Konzentration wohl definierten Zusammenstöße ist für die Einleitung des Reaktionsaktes entscheidend, sondern vielmehr die Überschreitung eines kritischen Energiewertes durch einen Bruchteil der reagierenden Moleküle. Die Zahl dieser aktivierten Moleküle läßt sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Für die Aktivierung und Desaktivierung kommen hauptsächlich die Stöße der Moleküle untereinander und mit der Gefäßwand in Frage. Vom kinetischen Gesichtspunkte aus ist die Katalyse zunächst nichts anderes als die Bereitstellung der nötigen Aktivierungsenergie durch Stöße mit der Wand.

Diese Grundvorstellungen der Gastheorie lassen sich nun unter Berücksichtigung kleinerer Modifikationen („Sterische Faktoren“, Verteilung der Energie auf bestimmte Schwingungszustände, Möglichkeit des Eintretens von Dreierstößen) auf die Fülle chemischer Umsetzungen anwenden. Dabei stellt sich heraus, daß nur die wenigsten Reaktionen einfachen kinetischen Gesetzmäßigkeiten gehorchen. So findet man z. B., daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration eines Reaktionspartners ist, oder daß gewisse Gase — Ausgangsstoffe oder Reaktionsprodukte — einen geschwindigkeitshemmenden Einfluß haben. Besondere Schwierigkeiten bietet die häufig beobachtete Störung des normalen Ablaufes durch Spuren von Verunreinigungen¹⁾. Bei Lichtreaktionen ist das photochemische Äquivalentgesetz meist nicht erfüllt, oft werden für ein absorbiertes Lichtquant viele Tausende von Molekülen umgesetzt.

Alle diese Unstimmigkeiten lassen sich nun so verstehen, daß man sie als Kettenreaktionen deutet. Über die Art des Kettenablaufes lassen sich aus der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion manche Schlüsse ziehen, die zwar für sich allein häufig nicht eindeutig sind, aber bei Heranziehung von z. B. optischen und spektroskopischen Daten mitunter voll-

kommene Klarheit über die Teilvorgänge liefern. Die Berechtigung des dabei benutzten Rechenverfahrens ist von Vortr.^{1a)} kürzlich aufgezeigt worden.

Für Verbrennungsreaktionen konnte gezeigt werden, daß sie sämtlich über Ketten verlaufen. Besonders für explosive Reaktionen haben sich die in den letzten Jahren hauptsächlich von *Semenoff*²⁾ und *Hinshelwood*³⁾ entwickelten Vorstellungen über Verzweigung von Reaktionsketten als fruchtbar erwiesen. Eine an sich langsame Umsetzung wird dann einen turbulenten, explosiven Verlauf nehmen, wenn bei einem oder mehreren der Zwischenvorgänge gleichzeitig zwei oder gar mehrere instabile Zwischenkörper häufiger entstehen, als sie infolge irgendeines Kettenabbruches deaktiviert werden können.

C. N. Hinshelwood, Oxford: „Explosiv verlaufende Reaktionen.“

Man hat früher gelegentlich versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit als Quotienten aus chemischer Affinität und chemischem Widerstand zu bestimmen. Es gibt indessen keinerlei Beziehung zwischen Affinität und Geschwindigkeit des Umsatzes, denn die Affinität ist eine thermodynamische Größe, die allein vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängt, wohingegen der chemische Widerstand und mit ihm die Reaktionsgeschwindigkeit von einem energetisch ausgezeichneten intermediären Zustand gewisser Moleküle abhängen und darum nicht thermodynamisch, sondern statistisch zu deuten sind.

Das Abklingen dieses anormalen Zustandes weniger besonders bevorzugter Moleküle wird stets von Einfluß auf den Ablauf der Reaktion sein. So kommt man zwangsläufig zu der Annahme von Reaktionsketten, die verschieden lang sein und sich möglicherweise verzweigen können.

Während der Nachweis längerer Ketten heute keine übermäßigen Schwierigkeiten mehr bietet, ist die experimentelle Erfassung kurzer Ketten sehr kompliziert. Man kann eine Methode zum Nachweis sehr kurzer Ketten auf den Zusatz minimaler Mengen von Stickoxyd zum Reaktionsgemisch gründen. Spuren von NO hemmen nämlich den Umsatz. So

^{1a)} Trabajos del IX. Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada. Tomo II. Química — Física; s. a. diese Ztschr. 47, 361 [1934].

²⁾ Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford 1935.

³⁾ Kinetics of chemical Change in gaseous systems. Oxford 1933.

¹⁾ Z. physik. Chem., Abt. B, 20, 451 [1933].