

Tabelle 2. Bestimmung des Gehaltes an Methanol und Äthanol in Kraftstoffmischungen.

Mischung Nr.	Berechnete Zusammensetzung der Mischung				Gefundener Gesamt- Alkoholgehalt Gew.-%	Angewandte Menge Ges.-Alk. in g	Verbrauch 1 n-Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Gefundene Zusammensetzung d. Mischung		
	Benzin Gew.-%	Benzol Gew.-%	Methanol Gew.-%	Äthanol Gew.-%				Methanol Gew.-%	Äthanol Gew.-%	Kohlen- wasserstoffe Gew.-%
1	90	—	1	9	9,75	2,02	208	1,25	8,50	90,25
2	90	—	2	8	10	4,16	450	1,85	8,15	90,00
3	80	—	2	18	19,8	4,03	398	1,60	18,20	80,20
4	89	—	9,9	1,1	10,9	5,25	922	9,50	1,40	89,10
5	80	—	18	2	19,9	4,18	738	17,62	2,28	80,10
6	57	35	4	4	7,80	4,04	570	4,07	3,73	92,20

aufgefüllt; die Menge muß so bemessen werden, daß hierin etwa 3–5 g Alkohol enthalten sind, damit nach beendeter Reaktion höchstens $\frac{1}{2}$ der angewendeten Chromsäure reduziert waren. 10 cm³ von der auf 100 cm³ aufgefüllten Lösung läßt man nun in eine von außen durch Eis gekühlte Mischung von 50 cm³ 2 n-Chromsäure und 20 cm³ konz. Schwefelsäure langsam einlaufen. Nachdem die Hauptreaktion beendet ist, wird noch etwa 10–15 min bis zum schwachen Sieden erhitzt. Zweckmäßig benutzt man hierzu Erlenmeyerkolben mit eingeschlipfem Luftkühlrohr [Normalschliff], die vor Ingebrauchnahme mit Chromsäurelösung ausgekocht werden. Der Titer der Chromsäure wird durch einen Blindversuch ermittelt und ist in bestimmten Abständen nachzuprüfen.

Nach beendetem Versuch wird das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen auf 1 l aufgefüllt, 50 cm³ dieser Lösung werden zur Titration verwendet. Nach Zusatz einer konz. wäßrigen Lösung von 3–4 g Jodkalium und kurzem Umschütteln titriert man sogleich mit $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung; gegen Ende wird wie üblich ein wenig Stärkelösung zugesetzt. Der Farbumschlag in reines Grün ist sehr scharf.

Zunächst wurden wäßrig-alkoholische Lösungen bekannten Gehaltes an Methanol und Äthanol untersucht, deren Ergebnisse in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Die gefundenen Werte stimmten mit den berechneten sehr gut überein, auch dann, wenn eine von den beiden Alkoholkomponenten in sehr geringer Menge oder überhaupt nicht vorhanden war. Im Falle des absoluten Äthanol, technischen Methanol und Monopolsprits (8:2) wurden die Alkoholmengen direkt eingewogen und auf 100 cm³ verdünnt; bei der Untersuchung des technischen Methanol ergab sich gemäß der Formel für „y“ (Äthanolanteil) ein

negativer Wert, so daß sich daraus ein geringeres Mehr an Methanol errechnete, als eingewogen war. In besonderen Versuchen wurde auch der Einfluß der Erhitzungsdauer des Reaktionsgemisches auf das Endergebnis ermittelt und hierbei festgestellt, daß sich die Werte über eine Kochdauer von 5–10 min hinaus nicht mehr ändern.

Um nun den Gehalt an Methanol und Äthanol in Mischkraftstoffen zu bestimmen, wurden 200 g des zu untersuchenden Kraftstoffes mit 100 g dest. Wasser ausgeschüttelt und nach Trennung der Schichten durch Differenzwägung die vom Wasser aufgenommene Gesamtalkoholmenge bestimmt. Die wäßrig-alkoholische Lösung wurde dann zur Bestimmung des Methanol und Äthanol genau so weiterbehandelt, wie vorher beschrieben; die Anteile wurden auf den ursprünglichen Kraftstoff umgerechnet. An einer Reihe Kraftstoffmischungen wechselnden, aber bekannten Gehaltes an Methanol und Äthanol wurde die Brauchbarkeit der Methode geprüft. Die Gemische und die mit ihnen experimentell gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 eingetragen. Hieraus geht deutlich die gute Übereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Zusammensetzung hervor. Die z. T. etwas größeren Abweichungen gegenüber den Werten der Tabelle 1 sind darauf zurückzuführen, daß bei der Ausschüttlung des Kraftstoffes mit Wasser sich die hiermit verknüpften methodischen Fehler selbstverständlich auf das Endergebnis auswirken müssen. [A. 77.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung Heidelberg.

Colloquium vom 31. Mai 1937.

Vorsitz: R. Kuhn.

W. Bothe und W. Gentner: „1. Erzeugung sehr harter γ -Strahlen; 2. Atomumwandlung durch γ -Strahlen.“

Zur Erzeugung extrem harter γ -Strahlen von mehreren Millionen Volt Energie benutzt man einen Umweg über Atomkernreaktionen, bei denen so große Energien frei werden und in Form von γ -Strahlen zur Ausstrahlung gelangen. Diese Kernreaktionen treten z. B. auf, wenn Protonen, also Wasserstoffatomkerne, an solche Atomkerne angelagert werden, die zu einem Endkern mit besonders großem Massendefekt führen. Unter den leichten Atomkernen besitzen diejenigen besonders großen Massendefekt, die aus α -Teilchen, also Heliumkernen, aufgebaut sind: ${}^8\text{Be}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{20}\text{Ne}$. Die Reaktionen, die zu diesen Kernen führen, können in der abgekürzten Form geschrieben werden: ${}^3\text{Li}^7$ (p, γ) ${}^4\text{Be}^8$; ${}^5\text{B}^{11}$ (p, γ) ${}^{12}\text{C}$; ${}^7\text{N}^{15}$ (p, γ) ${}^{16}\text{O}$; ${}^9\text{F}^{19}$ (p, γ) ${}^{20}\text{Ne}$. Für die erste Reaktion heißt das: Li mit der Ordnungszahl 3 und der Massenzahl 7 wird mit Protonen (p) beschossen, dabei fliegt ein der Massenveränderung entsprechender γ -Strahl (γ) heraus, und der entstehende Atomkern ist Be mit der Ordnungszahl 4 und der Massenzahl 8. Zur Erzeugung genügend schneller Protonen, die diese Kernreaktionen hervorrufen, wurde eine Hochspannungsanlage mit einem Wienschen Kanalstrahlrohr

mit Nachbeschleunigung gebaut¹⁾. Die Hochspannung bis 700 kV erzeugt ein Generator nach van de Graaff, der das Prinzip der bekannten Influenzmaschine benutzt. Das Kanalstrahlrohr ist eine große Röhre aus Porzellan, die an ihrem oberen Ende die nötigen Vorrichtungen zur Erzeugung der Wasserstoffkanalstrahlen trägt. Am unteren Ende befindet sich ein kleiner Faraday-Käfig zur Messung des Protonenstromes und zur Aufnahme der zu bestrahlenden Substanz. Die Größe des Protonenstromes beträgt bei dieser Anlage bis zu 50 μA . Mit der Erhöhung der Geschwindigkeit der Protonen bei Erhöhung der Beschleunigungsspannung setzen die γ -Strahlen bei einer für das betreffende Element charakteristischen Geschwindigkeit resonanzartig ein. Bei der Beschießung von Lithium liegt eine solche Resonanzstelle bei 440 kV, wie schon frühere Messungen von Tuve und Mitarbeitern in Amerika gezeigt haben. Diese γ -Strahlung von Lithium ist besonders intensiv und gleichzeitig auch die energiereichste, die man erzeugen kann. Ihre Energie entspricht 17 Mill. Volt.

Nun weiß man aus verschiedenen Messungen, daß die Bindungsenergie der Kernbausteine (Protonen und Neutronen) bei den höheren Kernen durchschnittlich 8 bis 9 Millionen Volt beträgt. Es war daher mit dieser γ -Strahlung von 17 Mill. Volt die Möglichkeit gegeben, Kernbestandteile bei den schwereren Kernen abzuspalten. Diesen Effekt nennt man in Analogie zur Optik, wo durch kurzwelliges Licht Elektronen aus dem Atomverband abgelöst werden können, „Kernphotoeffekt“. Ein derartiger Kernphotoeffekt ist bereits von Chadwick und Goldhaber an dem schweren Wasserstoffisotop und an Beryllium beobachtet worden, und zwar unter der Einwirkung

¹⁾ Vgl. Z. B. Ann. Physik [4] 77, 313 [1925].

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 Raoult'schen Gesetzes, und 2. der Berechnung des dieser Dampfdruckerniedrigung entsprechenden hydrostatischen Druckes. — Die kinetische Deutung des Raoult'schen 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 *Trouton'schen* 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 Raoult'schen 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 Raoult'schen 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].