

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 Gefrierpunktserniedrigung, 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 Edeltannenterpents eingehender besprochen. — Das Kieferterpentin enthält in den flüchtigen Anteilen  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen,  $\Delta^3$ -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  $\alpha$ -Pinen, viel  $\beta$ -Pinen,  $\Delta^3$ -Caren, 1-Limonen (mit Diperten), die Autoxydationsprodukte des Pinens, 1-Verbenol und 1-Verbenon, viel linksdrehende Harzsäure ( $[\alpha]_D = -107^\circ$ ;  $F = 150^\circ$ ) und etwas Paracumarsäure. — Im Edeltannenterpentin wurden neben  $\alpha$ -Pinen nachgewiesen wenig  $\beta$ -Pinen, Camphen, Diperten, Pinolhydrat. Als Träger des angenehmen Geruches wurde ein Aldehyd (etwa 1%) mit 15 C-Atomen und 2 Doppelbindungen nachgewiesen, der zu n-Pentadekanol 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 Caillot unter ähnlichen Umständen erhaltenen Abietin identisch ist. — Die Untersuchung des Lärchenterpents befindet sich noch in ihren Anfängen.

Der wertvollste Bestandteil des Terpents, das  $\alpha$ -Pinen, wird durch Wasserdampf und Lauge verhältnismäßig langsam geschädigt, durch Säuren dagegen leicht isomerisiert. Im Terpentin aus Sulfitlauge 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 Sulfitlaugenlacton (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 Flüssigkeitssketten komplexer Systeme und ihre Verwendung zur Titration schwacher Basen.“

Bei der Untersuchung von Ketten der Zusammensetzung

Hg	HgCl	KCl <sub>ges</sub>	0,01 Mol HCl	0,10 Mol HCl	KCl <sub>ges</sub>	HgCl	Hg
		x Mol Base	x Mol Base				
		AgCl	Ag				

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 angenehmeren Ergebnissen führen. Jedoch ist die Methode auch für Glycin noch genauer als die üblichen potentiometrischen Titrationen.

Die Form der erhaltenen Kurven findet ihre Erklärung durch die Art der Beeinflussung der Wasserstoffionenaktivität durch den Zusatz schwacher Basen zur verdünnteren 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-Lösungen<sup>3</sup>). 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 cm<sup>3</sup>/l Diäthanolamin.  
Stromdichte 1,6—10 A/dm<sup>2</sup>  
Kathodische Ausbeute 98%.

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

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 cm<sup>3</sup>/l Diäthylentriamin  
pH = 9,4; 25°

Kathodische Ausbeute bei 1,6 A/dm<sup>2</sup> Stromdichte 91%  
Kathodische Ausbeute bei 3,1 A/dm<sup>2</sup> Stromdichte 88%

<sup>3</sup> Brockman u. Brewer, Trans. electrochem. Soc. 69, 535 [1936]; Brockman u. Nowlen, ebenda, S. 541.