

durch Verstopfung der Poren und Zwischenräumen bzw. durch eine Verbackung. Bei Kupfer ohne Träger-Substanz kündet sich außerdem das Verglimmen als schnell einsetzende, besonders schnelle Oxydation auf der LT-Kurve durch einen ausgesprochenen Spitzeneffekt und auf der RT-Kurve durch ein kleines Maximum an.

Abgesehen von diesen neuen Effekten ergab sich bei der Entwässerung des kristallinen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit Hilfe der Emaniermethode eine erste Stufe der Wasserabgabe, welche in Übereinstimmung mit früheren Befunden deutlich darauf hinweist, daß von Kupferoxyd auch niedrigere Hydratstufen existieren^{2,3}.

Die Versuche beweisen erneut die außerordentliche Fruchtbarkeit der Hahnschen Emaniermethode.*

² L. Losana, Gazz. chim. ital. **53**, 75 [1923].

³ Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig 1937, S. 390.

* Die ausführliche Arbeit erscheint in der Z. Elektrochemie.

Versuch der Trennung radioaktiver Ceriterden durch Ionenwanderung*

Von Roland Lindner

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 155 [1949]; eingeg. am 10. Februar 1949)

Im Zusammenhang mit der Trennung radioaktiver Seltener Erden¹ wurde auch die Methode der Ionenwanderung in wässriger Lösung auf ihre Anwendbarkeit untersucht.

Damals lagen Untersuchungen von Kendall und Clarke² sowie von Selwood und Hopkins³ vor. Kendall und Clarke haben nach der genannten Methode Yttrium gegenüber Erbium und Gadolinium gegenüber Samarium durch schnellere Wanderung angereichert, wie durch Atomgewichtsbestimmung festgestellt wurde. Außerdem ergab der Augenschein eine deutliche Trennung von Praseodym (vorn) gegenüber Neodym (hinten). Im gleichen System fanden Selwood und Hopkins keine Verschiebung im Mischungsverhältnis.

Wir untersuchten nun die Trennungen Lanthan/Cer und Lanthan/Praseodym, wobei die radioaktiven Atomarten sämtlich aus bestrahltem Uran isoliert worden waren.

Versuchsanordnung

Als Träger wurden je 10–20 mg der Chloride verwendet, die in etwa 1 cm³ 3-proz. Agar-Gel, zur Verhinderung der Konvektion, zur Ionenwanderung gelangten. Wie bei den Versuchen von Kendall wurde zwischen Kathode und das Erdengemisch Kaliumchlorid-Agar-Gel (0,7-n. an KCl), zwischen die Erden und die Anode Chromisulfat-Agar-Gel [0,3-n. an $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$] geschaltet. Als Elektroden wurden Platindrähte verwendet; als Elektrodenflüssigkeit diente an der Kathode Salzsäure, an der Anode wurde der Elektrolyt durch mit Chromisulfat vermischt Chromihydroxyd ergänzt.

Die Wanderung geschah in Glasküpfen von 6,5 mm Durchmesser, die in einem Blechtrog mit fließendem

Wasser gekühlt wurden. Feldstärken von 2,5–4 V/cm erzeugten Wanderungsgeschwindigkeiten von 1,9 bis 3,0 cm/h. Die gesamte Wanderungsstrecke betrug 76 cm (in 25 bzw. 40 Std.). Da nur eine 110-Volt-Gleichstromquelle zur Verfügung stand, mußte mehrmals neues Kaliumchlorid-Gel vorgelegt werden, um einerseits eine genügend hohe Feldstärke und damit Wanderungsgeschwindigkeit (nötig zum Nachweis unserer Aktivitäten des 40-h-Lanthans), anderseits aber auch eine einigermaßen lange Wanderungsstrecke zu erreichen.

Die dadurch entstehenden Unterbrechungen waren nur kurz, und die Stromstärke stieg stets bald auf den alten Wert.

Nach der Ionenwanderung wurde die Agarsäule aus dem Glasrohr gestoßen und der die Erden enthaltende Teil in Scheiben geschnitten, die einzeln in heißem Wasser gelöst wurden. Die Erden wurden mit Oxalsäure ausgefällt und die Fraktionen am Zählrohr gemessen.

Das Mischungsverhältnis in den einzelnen Fraktionen wurde wie üblich durch graphische Analyse der log Aktivität/Zeit-Kurven ermittelt.

Als Indikatoren dienten:

La 140 (40 h); Ce 144 (285 d) und
Pr 143 (12,8 d).

Ergebnisse

Lanthan/Cer: Trotz erheblichen Streuungen ist eine schwache Anreicherung von Cer in den vorderen Fraktionen unverkennbar. Nimmt man ein Ausgangsverhältnis 50 : 50 an, so liegt es hier bei 53% Cer zu 47% La, während in den letzten Fraktionen das Verhältnis umgekehrt ist.

(Die Literatur gibt für 25° eine 5% größere Beweglichkeit von Lanthanionen in wässriger Lösung an; die vorliegenden Versuche wurden bei 14° — im Kühlwasser gemessen — durchgeführt.)

Lanthan/Praseodym: Hier reichert sich das Praseodym in den vorderen Fraktionen an, Verhältnis 54 : 46 gegen 45 : 55 in den letzten Fraktionen. Auch hier also wandert das höhere Element schneller.

Die hier gefundenen Trenneffekte sind jedenfalls klein; daher wurde die Methode nicht weiter verfolgt, sondern zugunsten der Adsorptionsanalyse aufgegeben, die ja gerade bei den Seltenerden nach den neuesten amerikanischen Ergebnissen⁴ außerordentlich erfolgreich ist.

Aber auch die Ionenwanderung dürfte mit verbesselter Methodik, wie etwa der von Keith und Brewer⁵, bei den Seltenerden erfolgreich sein.

* Diese Versuche wurden im Herbst 1943 ausgeführt. Vgl. R. Lindner, Diss. Berlin 1944.

¹ R. Lindner, Z. Naturforschg. **2a**, 333 [1947].

² J. Kendall u. B. L. Clarke, Proc. nat. Acad. Sci. USA **11**, 393 [1925].

³ P. W. Selwood u. B. S. Hopkins, Chem Zbl. **1923** II, 1436.

⁴ Vgl. z. B. den Bericht von R. Lindner in Z. Naturforschg. **3b**, 219 [1948].

⁵ Keith u. Brewer, Res. nat. Bur. Standards, Februar 1947.

Density of water as a function of temperature
 By George Antonoff and Robert J. Conran
 (Z. Naturforsch. **4a**, 156 [1949]; eingeg. am 29. Dez. 1948)

It was shown by the author long ago¹ that a plot of the densities of many liquids vs. temperature gives a curve that is not smooth: but exhibits inflection points, or kinks at some intervals. This can be shown to be true for any liquid for which there exists accurate experimental data. But water seemed an exception; for the temperature — density curve is perfectly smooth according to figures given in tables used at the present time.

It is observed that most people prefer not to believe in these kinks. One reason is that they are not predictable on the basis of the current theories.

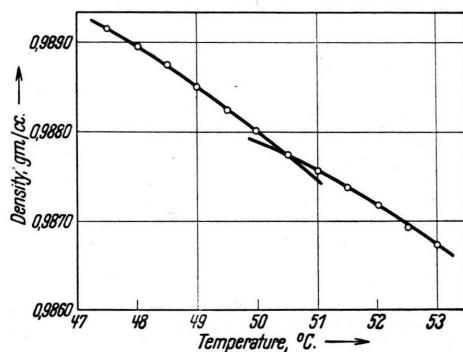


Fig. 1. Density of water vs. temperature.

Another is that the previous experimentalists were not aware of these things, and have performed the measurements of densities at regular intervals of temperature. But the kinks, or places of deviation from the smooth path frequently fall in between the observed points, and thus remain unnoticed. Some may attribute these effects to conditions which cause experimental errors of more or less systematic character. This view, in the light of the present data, seems absurd.

It would not be easy to repeat the work of Ramsey and Sidney Young², for this requires complicated apparatus and takes much time. However, there is an easy method of demonstrating these phenomena at moderate temperatures³. The author took propylalcohol, which was purified by the procedure of Sidney Young, and determined its density in a pycnometer at various temperatures between 20° and 80°C. The curve so obtained showed a kink in the same place as it had appeared in the data of Sidney Young. Other liquids also show kinks in this region of temperature: benzene has a kink at 45°C, etc. The temperature was carefully regulated during these experiments, and by weighing a 25-cc.-pycnometer the density may be determined to five decimal places. But such is not needed, for the third decimal is sufficient to demonstrate the kinks. And if the curve is plotted on graph paper in such a way that a fraction of a millimeter represents the fourth deci-

mal place, the experimental errors are not seen at all. Any deviations from the smooth path must be due to intrinsic causes.

But of all substances known to the author, water seemed an exception in that it alone seemed free of these discontinuities. However, experiments performed recently by the co-author show that this is not true, and that kinks are easily noticed in the density-temperature curve for ordinary distilled water. A 25-cc.-pycnometer was used in these measurements, and densities determined for the range of temperatures from 47° to 53°C, in a thermostat regulated to 0.02°C. Between 47 and 50 there is a smooth stretch of the curve, and another between 50° and 53°. These intersect just a little above 50°C, giving a well defined kink (see Fig. 1). Below 47 another smooth stretch of the curve begins, which is not shown on the drawing. A figure drawn from the data given in the Smithsonian Tables may be seen to be perfectly smooth with only a slight curvature.

There can be no doubt that the experimental results were smoothed by applying the generally accepted rules for drawing a representative curve amidst erratic points due to experimental errors. In this case it is not legitimate to do so because, as explained above, the effect is well above the limits of experimental errors, and on a drawing of the scale indicated the errors do not appear.

This is not the only case where the figures given in tables show themselves adulterated, and especially in the study of liquids there are some cases where the entire experimental work ought to be done afresh.

¹ G. Antonoff, Philos. Mag. J. Sci. **1**, 256 [1925].

² Sidney Young, Proc. Roy. Soc. Dublin **12**, 374 [1910].

³ G. Antonoff, J. physie. Chem. **48**, 80 [1944].

Über das dielektrische Verhalten des Diphenyläthers in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten

Von Hermann Hartmann und Paul Henschel

Institut für physikalische Chemie
 der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. **4a**, 156—157 [1949]; eingeg. am 26. Januar 1949)

Die Molpolarisation des Diäthyläthers in Mischungen dieses Stoffes mit unpolaren Flüssigkeiten ist von der Konzentration nahezu unabhängig¹. Diäthyläther lässt sich also weder in die Gruppe der Stoffe, die in Lösung stöchiometrisch definierte Assoziate bilden, noch in die der Dipolschwarmbildner eindeutig einordnen². Dieser Sachverhalt hat uns veranlaßt, das dielektrische Verhalten des Diphenyläthers in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten zu untersuchen, um vielleicht auf diesem Weg Einblick in die Gründe für das merkwürdige dielektrische Verhalten des Diäthyläthers zu gewinnen.

¹ P. Debye, Polare Moleküle, Leipzig 1929, S. 48.

² H. Hartmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 856 [1941]; Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 309 [1942], **53**, 37, 49, 54 [1942].