

statischen Stabilisierung erforderlichen Tröpfchenladungen ist berechnet worden (WIGAND und FRANKENBERGER); nur wenn die Ladung der Nebeltropfen unter diesem Grenzwert liegt, kann Wärmebewegung und Turbulenz die Vereinigung bewirken. Die Analogie zur Ausfällung der Hydrosole beim isoelektrischen Punkt liegt auf der Hand.

Beobachtungen über Tröpfchengrößen und Niederschlagsbildung in Wolken (HILDING KÖHLER), ferner vor allem Messungen der Tröpfchenladung in natürlichem Nebel (WIGAND und WITTENBECHER) und Versuche zur Beeinflussung der Beständigkeit des natürlichen Nebels durch Entladung seiner Tröpfchen haben bewiesen, daß diese Kolloidanschauungen und die Stabilitätsberechnungen richtig sind. Beständiger, trockener Nebel hat hohe und gleichsinnige Ladung seiner einzelnen Tröpfchen oberhalb der berechneten Grenzladung und kann durch Zuführung entgegengesetzter Ladung zum Ausregnen gebracht werden; unbeständiger, nässender Nebel hat nur geringe und nicht gleichsinnige Tropfenladung mit Werten unterhalb der berechneten Grenzladung.

Mit Kern-Aerosol und Nebel-Aerosol ist der Kolloidgehalt der Atmosphäre noch nicht erschöpft.

Außer den bei der Kondensation und Niederschlagsbildung direkt beteiligten atmosphärischen Aerosolen sind noch andere vorhanden, die indirekt beim großen meteorologischen Geschehen mitwirken: die kleinen *Luftionen* und der meist größere mineralische oder organische, trockene *Staub*.

Die *Kleinionen* spielen kolloidphysikalisch eine Rolle bei der Bildung der als Kondensationskerne wirkenden *Großionen* sowie bei der Aufladung und Entladung der Nebeltröpfchen.

Der trockene Staub, terrestrischer oder kosmischer Herkunft, kann durch *Trübung der Luft* die Einstrahlungs- und Ausstrahlungsbedingungen beeinflussen und damit die meteorologischen Vorgänge von ihrer Energiequelle aus modifizieren. Die Trübungsfarben des atmosphärischen Staub-Aerosols, seine Zerstreuungs-, Beugungs- und Polarisationserscheinungen, ebenso wie die ähnlichen optischen Eigenschaften des Kern- und Nebel-Aerosols, nötigen aufs eindringlichste dazu, keinen Trennungsstrich zwischen atmosphärischer Optik und der verwandten Kolloidoptik zu ziehen, sondern auch wegen der optischen Gemeinschaft das atmosphärische Aerosol in den Rahmen der Kolloidwissenschaft zu stellen.

Zuschriften.

Der Herausgeber bittet, 1. im Manuskript der *Zuschriften* oder in einem Begleitschreiben die Notwendigkeit einer raschen Veröffentlichung an dieser Stelle zu *begründen*, 2. die Mitteilungen auf einen Umfang von *höchstens* einer Druckspalte zu beschränken. Bei längerer Mitteilungen muß der Verfasser mit Ablehnung oder mit Veröffentlichung nach längerer Zeit rechnen.

Für die *Zuschriften* hält sich der Herausgeber nicht für verantwortlich.

Zur Charakterisierung der Eisencarbonyle und ihrer Derivate.

Die Anwendung des Prinzips der Stabilisierung chemischer Verbindungen durch Komplexbildung, insbesondere mit Pyridin oder Äthylendiamin als Molekülkomponenten, auf die Metallcarbonyle führte zu dem Ergebnis, daß das Kohlenoxyd, z. B. im Eisencarbonyl, durch die genannten Amine substituierbar ist¹. Unter gleichzeitigem Abbau des Pentacarbonyls gelingt es, scharf definierte aminhaltige Eisencarbonyle zu isolieren, die auf 1 Atom Eisen nur noch 3, 2¹/₂ oder 2 Moleküle Kohlenoxyd enthalten. Mit Ammoniak oder Äthylendiamin entstehen aus Eisenpentacarbonyl unter dem „aktivierenden“ Einfluß des Pyridins das Diamin-tricarbonyl-Eisen, Fe(CO)₃(NH₃)₂, bzw. das Di-Eisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl, Fe₂(CO)₅en₂. Die Einwirkung von Pyridin allein führt zu dem sehr sauerstoff-empfindlichen Di-Eisen-tripyridin-tetracarbonyl, Fe₂(CO)₄Pyr₃.

Besonders große Reaktionsfähigkeit besitzt, wie mit E. BECKER gefunden wurde, das polymere Eisentetracarbonyl, [Fe(CO)₄]_n. Dasselbe wird bei analogen Reaktionen zunächst stets im Sinne der (vereinfachten) Gleichung 2 Fe(CO)₄ = Fe(CO)₃ + Fe(CO)₅ disproportioniert. An das radikalartige Fe(CO)₃ wird das Amin spontan unter Bildung der betreffenden Tricarbonylverbindungen angelagert: Fe(CO)₃Pyr usw. Dieselbe Reaktion geht aber das Tetracarbonyl — im Gegensatz zum Eisenpentacarbonyl — auch mit Alkoholen, Ketonen, Aldehyden u. a. ein. Sehr charakteristisch ist die Methylalkoholverbindung Fe(CO)₃ · CH₃OH,

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 558, 2421 (1928).

die ihrerseits mit Wasser das ätherlösliche Hydrat Fe(CO)₃ · H₂O, mit Pyridin das genannte Tricarbonyl-Pyridin-Eisen gibt. Die Tricarbonylverbindungen zeichnen sich im allgemeinen durch intensiv rote Farbe, Löslichkeit in fast allen organischen Mitteln, sowie durch enorme Sauerstoffempfindlichkeit aus. Durch Säuren werden sie häufig unter Bildung äquivalenter Mengen Eisentetracarbonyl und Eisen(II)-salz zersetzt: 2 Fe(CO)₃ · CH₃OH + 2 H⁺ = Fe(CO)₄ (polymer) + Fe⁺⁺ + 2 CO + H₂ + 2 CH₃OH. Der entstehende Wasserstoff und das Kohlenoxyd können prinzipiell quantitativ auftreten, gewöhnlich erfolgt jedoch teilweise Reduktion des Kohlenoxyds unter Bildung von amorphen, polychinonartigen Substanzen.

Damit findet zugleich die von H. FREUNDLICH und W. MALCHOW¹ untersuchte, höchst eigenartige Reaktion von Alkoholat (oder anderen alkalischen Mitteln) mit Eisenpentacarbonyl, bei der stets Tetracarbonyl entsteht, wenigstens prinzipiell ihre Aufklärung. Das Pentacarbonyl wird hierbei zunächst unter Entbindung von 2 Molekülen Kohlenoxyd, von denen eines quantitativ als Carbonat erscheint, das andere entsprechend reduziert wird, zum ungesättigten Fe(CO)₃ abgebaut. Dieses bildet im Reaktionsgemisch das tiefrote, ätherlösliche Fe(CO)₃ · ROH (R = Alkyl) neben noch anderen Substanzen desselben Typs, die schließlich durch Säuren in Tetracarbonyl und Eisen(II)-salz zersetzt werden.

Die substituierten Eisencarbonyle stellen einen neuen Verbindungstyp dar, in dem sich das Metallatom in rein koordinativer Bindung befindet. Sehr charakteristisch

¹ Z. anorg. u. allg. Chem. 141, 321 (1924).

ristisch sind die chemischen Reaktionen der Pyridin-carbonyl-, von denen, abgesehen von der an anderer Stelle eingehender zu behandelnden Säurezersetzung und dem Mechanismus ihrer Oxydationsreaktionen (Peroxybildung), die Gleichgewichte mit Kohlenoxyd besondere Beachtung verdienen, das unter Verdrängung des Pyridins und Rückbildung von Pentacarbonyl wieder gebunden wird. Ähnliches Verhalten zeigen Isonitrile, Stickoxyd u. a. Die Systeme Eisencarbonyl-Amin und die ihnen sinngemäß analogen Carbonyl-systeme mit Alkoholen, Ketonen usw. eignen sich wegen ihrer Einfachheit und Definiertheit jedenfalls recht allgemein für Modellversuche, namentlich in Hinblick auf die wichtige Rolle des Eisens bei der Sauerstoff-aktivierung oder gewissen katalytischen Vorgängen.

Die Arbeiten werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Ausführlichere Mitteilungen sollen demnächst an anderer Stelle erfolgen.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität,
den 6. Dezember 1929. W. HIEBER.

K-Absorptionskanten im Röntgenspektrum.

In den *Wissensch. Veröff. a. d. Siemens-Konzern* 7, 2 wurde von dem Verfasser das Ergebnis von röntgenspektroskopischen Untersuchungen an Bromverbindungen veröffentlicht. Die damaligen Untersuchungen hatten ergeben, daß bei Bromaten, also bei Bromverbindungen mit höheren Bindungswerten, an der Absorptionskante des Broms Strukturlinien auftraten, die bei einwertigen Bromverbindungen, (Bromiden) nicht beobachtet wurden. Besonders auffallend waren der hohe Energiebetrag von 240 Volt, der hierbei für die Breite der Struktur gefunden wurde (Energiedifferenz zwischen der Hauptabsorptionskante des Broms und der kürzestwelligen Strukturlinie).

Da das Interesse für das Auftreten von Strukturlinien an den K-Absorptionskanten gerade von Elementen mit höherer Ordnungszahl in letzter Zeit stark zugenommen hat, wurden die Untersuchungen der K-Absorptionskanten von Elementen zwischen Mo und Zn in Abhängigkeit von der chemischen Bindung fortgesetzt. Bei Arsenaten und Selenaten wurden ebenfalls Strukturlinien an den K-Absorptionskanten dieser Elemente beobachtet, die nahezu den gleichen Charakter haben wie die bei den Bromaten beobachteten Strukturlinien und auch in ihren Energiebeträgen der Größenordnung nach mit den bei Bromaten gemessenen Werten übereinstimmen.

Bei Zinksulfid wurde keine Struktur der K-Absorptionskante beobachtet. Weitere Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl als Br wurden nicht untersucht. Von Elementen höherer Ordnungszahl als Br wurden noch untersucht Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo.

Von Rb-Verbindungen wurde Rubidiumcarbonat (Rb_2CO_3) in Pulverform und in Lösung untersucht. Strukturlinien wurden hier nicht gefunden, was bei der Einwertigkeit von Rb auch nicht zu erwarten war.

Von Sr-Verbindungen wurde Strontiumnitrat ($SrNO_3$) in Lösung und in Pulverform untersucht. Eine Struktur der Absorptionskante wurde auch hier nicht beobachtet.

Y wurde als Oxyd (Y_2O_3) in Pulverform untersucht. Hier wurde eine helle Absorptionslinie an der kurzwelligen Seite der K-Absorptionskante beobachtet, jedoch keine dunkle Linie, wie bei den Bromaten, Arsenaten und Selenaten.

Zirkon wurde in Form von $ZrOCl_2$ und $Zr(NO_3)_4$ untersucht, und zwar die erstere Verbindung in Pulverform, die letztere in Lösung. Bei beiden Verbindungen

wurde an der kurzwelligen Seite der K-Absorptionskante eine helle und eine dunkle Linie beobachtet. Der Wellenlängenunterschied zwischen der dunklen Linie und der Hauptkante hatte bei beiden Verbindungen innerhalb der Fehlergrenzen der bei der Messung angewandten photometrischen Auswertungsmethode denselben Wert.

Von Niobverbindungen wurden $KNbF_7$ und Nb_2O_5 , beide in Pulverform, untersucht, mit dem Ergebnis, daß auch hier eine allerdings sehr schwache dunkle Linie an der kurzwelligen Seite der K-Absorptionskante beobachtet wurde.

Schließlich wurde noch MoO_3 in Pulverform untersucht; jedoch konnte hier eine Struktur der Absorptionskante, wie sie von anderer Seite beobachtet wurde, mit Sicherheit photometrisch nicht nachgewiesen werden.

Berlin, den 7. Dezember 1929. H. TH. MEYER.

Anomale spezifische Wärmen des festen Wasserstoffs bei Heliumtemperaturen.

In einer früheren Arbeit [*Berl. Ber.* 33, 477 (1926)] war gezeigt worden, daß eine Reihe kristallisierter Substanzen eine Anomalie der spezifischen Wärmen aufweisen, die von inneren Freiheitsgraden der Atome resp. Moleküle herrührt. Der Energieunterschied der verschiedenen Zustände ist teilweise so gering, daß diese Anomalien erst bei recht tiefen Temperaturen einsetzen. Es wurde dort schon die Vermutung geäußert, daß beim festen Wasserstoff derartige innere Freiheitsgrade der Moleküle vorliegen können. Zwar folgten seine Molwärmen in dem bisher durchgemessenen Gebiet von 11–14° abs. (SIMON und LANGE) sehr gut einer Debye-Funktion der charakteristischen Temperatur $\theta = 91$. Jedoch konnte die Energiedifferenz so gering sein, daß die dadurch bedingte Anomalie erst bei äußerst tiefen Temperaturen auftritt. (Es sei noch erwähnt, daß inzwischen CLUSIUS und HILLER ebenfalls zwischen 11 und 14° Messungen an reinem Parawasserstoff ausgeführt haben und eine praktisch völlige Übereinstimmung mit unseren Werten fanden.)

Anlaß zu der obigen Vermutung war, daß die aus dem Verdampfungs-gleichgewicht berechnete chemische Konstante (SIMON) mit der aus Gasgleichgewichten bestimmten (EUCKEN) nicht übereinstimmte. Inzwischen haben nun die theoretischen Voraussagen über die beiden Wasserstoffmodifikationen und deren experimentelle Bestätigung einige Aufklärung gebracht. Demnach hat man es in allen Aggregatzuständen mit einem Gemisch der beiden Modifikationen zu tun, dessen Übergang zum Gleichgewichtsgemisch außerordentlich langsam vor sich geht. Ferner ist bekannt, daß das Orthomolekül keinen einfachen Term besitzt. Entsprechend den jetzigen Vorstellungen über die statistische Begründung des NERNSTschen Theorems (siehe W. SCHOTTKY, *Thermodynamik*, Berlin 1929, und F. SIMON, *Handbuch der Physik*, 10, 396. Berlin 1926) ist also damit zu rechnen, daß man für ein Gemisch beider Modifikationen nur dann die Entropie Null am abs. Nullpunkt erhält, wenn mit fallender Temperatur die zunächst statistisch ungeordnete Phase in einen geordneten Zustand übergeht, und wenn man ferner die spez. Wärmen bis zu so tiefen Temperaturen verfolgt, daß die von der Aufspaltung des mehrfachen Orthoterms herrührende Anomalie mit erfaßt wird. Eine derartige Aufspaltung muß ja unter der Wirkung der Felder der Nachbarmoleküle unter allen Umständen auftreten, wenn man auch aus Unkenntnis der Energie-