

strahlung W, nach Ausschaltung eines Mondeinflusses vom Charakter der Ebbe und Flut, noch engere Beziehungen zu den gleichzeitigen Sonnenflecken hat als P. Im einzelnen schwanken W und P deutlich verschieden. Neue Maßnahmen für P, die auf der „Potsdamer erdmagnetischen Kennziffer“ für Dreistundenabschnitte beruhen, bestätigen die Erkenntnis, daß die Sonne uns auch dann wohlbegrenzte Ströme von Teilchen zusendet, wenn sie im Sonnenfleckeminimum wochen- und monatelang fleckenfrei bleibt, und daß andererseits auf der Höhe des Fleckenmaximums erdmagnetisch ruhige Zeiten auftreten können.

Man hört oft Vermutungen, daß die Sonnenflecken auf indirektem Wege Vorgänge auf der Erde beeinflussen. In den Reihen W und P ist eine zuverlässige Grundlage gegeben, um die Schwankungen der veränderlichen Teile der Sonnenstrahlung am Ort der Erde zu beurteilen und solche Hypothesen zu prüfen.

Physikalische Institute der Universität und der Technischen Hochschule Graz.

Colloquium am 19. März 1941.

R. Mecke, Freiburg i. Br.: Spektroskopische Untersuchungen von Assoziationsvorgängen.

Die Weiterentwicklung der photoelektrischen Meßanordnung für das nahe Ultrarot¹⁾ mit konstant brennender Niedervoltlampe, Monochromator und Cäsiumzelle in Kompensationsschaltung ermöglicht es dank einer praktisch erreichbaren Kontrastschwelle der Cäsiumzelle von nur 0,1%²⁾ (phot. Platte etwa 5—10%, menschl. Auge 2%), äußerst schwache Absorptionen noch sehr genau zu messen. Dadurch werden sehr geringe Konzentrationen der Messung zugänglich, z. B. bei Ausmessung der OH-Bande bei 20 cm Schichtdicke noch 0,02-molare Lösungen. In Fortführung der Messungen von H. Kempfer und R. Mecke³⁾ an Phenol wurden zusammen mit J. Kreuzer n-Alkylalkohole (Methanol bis Hexanol) in verschiedenen Lösungsmitteln auf die Änderung der scharfen OH-Bande bei λ 9860, die den nicht assoziierten Molekülen zuzuordnen ist, mit steigender Verdünnung untersucht. Beim Phenol ließ sich die Änderung der Bandenintensität durch die Annahme erklären, daß die Einfachmoleküle sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit sowohl zu Zweierkomplexen aneinander als auch an bereits gebildete n-fache Komplexe zu (n+1) Komplexen unter Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes anlagern. Der Dissoziationsgrad der gesamten Molekülezahl in Einermoleküle α , der sich aus dem molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten ϵ_0 bei der Konzentration c und dem Grenzwert ϵ_∞ bei unendlicher Verdünnung ergibt ($\alpha = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}$), steht dann zur Gleichgewichtskonstante K_c der einzelnen Assoziationsvorgänge $\text{Ph}_n + \text{Ph} \rightleftharpoons \text{Ph}_{(n+1)}$ in der Beziehung: $K_c = \frac{\alpha \cdot c}{1 - \sqrt{\alpha}}$. Daraus

folgt für den Extinktionsmodul (für 1 cm Schichtdicke) $m = \epsilon_0 \cdot \lambda = K_c \epsilon_\infty - K_c \sqrt{\epsilon_\infty} \sqrt{\epsilon_0}$ d. h. daß $\epsilon_0 \cdot c$ proportional $\sqrt{\epsilon_0}$ ist. Beim Phenol wird diese Proportionalität durch die Meßpunkte im gesamten Konzentrationsbereich (6n—0,03n) bestätigt, bei den n-Alkylalkoholen aber nur in mittleren Konzentrationsbereichen. Bei niedriger Konzentration zeigen diese Lösungen nämlich Abweichungen vom linearen ($\epsilon_0 \cdot c$)— $\sqrt{\epsilon_0}$ -Gesetz, die auf eine Benachteiligung der niederen Assoziationsgrade bzw. gänzliches Fehlen von Zweierkomplexen hindeuten. Man kann daher annehmen, daß beim Phenol eine reine Kettenassoziation vorliegt, die Alkohole jedoch mit Verzweigungen sich assoziieren. Außerdem besteht ein starker Lösungsmitteleinfluß, der u. a. an der Änderung der Gleichgewichtskonstanten beim Übergang von Benzol zu Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel und an der Änderung der Bandenbreite erkennbar ist.

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium vom 5. März 1941.

H.-W. Koch: Teilchengröße und Teilchenform der Au-Partikel in Goldsolen nach Zsigmondy.

Eine Reihe nach der Keimmethode⁴⁾ hergestellter Goldhydrosole wurde auf ihre Teilchengröße, Größenverteilung und Teilchenform mit dem Elektronenmikroskop⁵⁾ untersucht. An denselben Hydrosolen wurde zum Vergleich mittels des Ultramikroskops die Teilchengröße ermittelt. Es ergab sich gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden bestimmten Teilchengrößen. Das als Keimlösung benutzte Phosphorgold hatte eine Teilchengröße von 3—5 μ . Die geforderte große Gleitteiligkeit der Au-Partikel in den einzelnen Solen wurde durch Aufstellung von Teilchengrößenverteilungskurven (nach Meßwerten aus übermikroskopischen Aufnahmen) voll bestätigt. Die in den Goldsolen am

häufigsten anzutreffende Teilchenform ist das Sechseck⁶⁾; dies entspricht der Vorstellung, daß die Au-Kristallite Oktaeder sind. Es ist als sicher anzunehmen, daß auch die Au-Teilchen in den feinteiligsten Solen, die im Bilde rund erscheinen, dieselbe Gestalt und Raumerfüllung haben wie die der größeren Sole. Vortr. wies darauf hin, daß mit Hilfe des Übermikroskops die große Genauigkeit einiger klassischer Methoden aus der Kolloidchemie gezeigt werden konnte. Darüber hinaus sind durch die übermikroskopische Untersuchung Teilchenverteilung und Teilchenform objektiv vermeßbar geworden.

Th. Schoon mit H.-W. Koch: Untersuchungen über Kautschuktüllstoffe⁷⁾.

Teilchengröße und Trachtausbildung von Rußen und deren Einfluß auf die Eigenschaften der Kautschukmischung nach Aufnahmen mit dem Übermikroskop.

Th. Schoon u. E. Beger: Einfluß von Trägerstruktur und Herstellungsverfahren auf Pt-Katalysatoren.

Die für die katalytische Aktivität eines Katalysators vermutlich wesentliche Feinstruktur wurde mit Hilfe des Elektronenmikroskops geprüft. Zur Untersuchung gelangten Pt-Katalysatoren, welche nach bekannten Verfahren auf Asbest, Aluminiumoxyd, Kieselgel und Kohle hergestellt waren. Die Aktivitätsbestimmung erfolgte durch Äthylenhydrierung oder am Wasserstoffsuperoxydzerfall.

Für den vorliegenden Fall wurden als Zusammenhänge grundlegender Art zwischen Aktivität und Feinstruktur von Katalysatoren erkannt: Gute katalytische Aktivität scheint gebunden zu sein an kristalline Elemente mit Trachtausbildung. Feine Kristalle begünstigen Hydrierungsvorgänge, während Konglomeratbildungen Dehydrierungsprozesse beschleunigen. Der Struktur des Trägers scheint bestimmender Einfluß zuzukommen auf die Größe der sich bildenden Kristalle. Günstig wirken sich die bei den genannten Trägersubstanzen mit Ausnahme von Asbest vorkommenden mittelfeinen Netzstrukturen aus.

Anorganisch-Chemisches Institut der T. H. Berlin.

Colloquium vom 4. März 1941.

H. Möller, Berlin: Kohlenoxyd und Kupferkomplexverbindungen.

Vortr. behandelte die Kohlenoxydabsorption in Kupfer(I)- und Kupfer(II)-salz-Lösungen.

a) Es wurde ein Überblick über die verschiedenen Strukturschauungen gegeben, die bisher für Kupfer(I)-Kohlenoxyd-Komplexverbindungen aufgestellt worden sind, u. insbes. auf den Unterschied zwischen diesen Verbindungen und den CO-Verbindungen bzw. Carbonylen anderer Metalle hingewiesen. Mit K. Leschevski wurden Lösungen verschiedener anionischer Komplexverbindungen, u. zw. Kupfer(I)-halogenide bzw. -pseudohalogenide mit verschiedenem Halogenidrest in Form verschiedener Komplexe (Kupfer(I)-halogenid-Halogenwasserstoffsäure bzw. -Metallhalogenid) sowie in wässriger Suspension geprüft. Es ergab sich, daß für die Fähigkeit, CO aufzunehmen, die Art des Halogens bestimmt ist. So nehmen Kupfer(I)-chlorid-Komplexe besser CO auf als Kupfer(I)-jodid-Komplexe. Zur Deutung dieser Befunde wurden die sterischen Verhältnisse herangezogen, die aber für die Komplexe nicht hinreichend geklärt sind. Es zeigte sich jedoch, daß ein Zusammenhang zwischen den Bildungswärmen der Kupfer(I)-halogenide und ihrer CO-Aufnahmefähigkeit besteht. Je größer die Bildungswärme eines Kupfer(I)-halogenids ist, desto mehr neigt es dazu, CO anzulagern. (Je stärker sich die Hauptvalenzen betätigt haben, desto größer ist das Bestreben zur Nebenvalenzbetätigung.) Die Reaktionsfähigkeit anionischer Kupfer(I)-Komplexverbindungen gegenüber O₂ ist geringer als gegenüber CO. Sie hängt im gleichen Sinne wie diese von der Art des Halogens ab und ist durch die beim Übergang der Kupfer(I)-halogenide in die entsprechenden Kupfer(II)-Verbindungen auftretenden Wärmetönungen bedingt.

Bei den Kupfer(I)-Komplexverbindungen mit kationischem Kupfer, insbes. Amminsalzlösungen, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Kupfer(I)-halogeniden bezüglich CO-Aufnahmefähigkeit weitgehend ausgeglichen. Kupfer(I)-amminsalz-Lösungen sind gegen Sauerstoff sehr empfindlich, jedoch verläuft die O₂-Aufnahme (Oxydation unter Spaltung des Komplexes) langsamer als die CO-Aufnahme (Anlagerung).

b) Die Reaktion von CO mit Kupfer(II)-Verbindungen verläuft im wesentlichen unter Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd und Reduktion der Kupferverbindungen. Saure und neutrale Kupfer(II)-salz-Lösungen, desgl. Kupfer(II)-hydroxyd, reagieren unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mit CO. Alkalische Kupfer(II)-salz-Lösungen, wie Fehlingsche Lösung, alkalische Glykokoll-Kupfer-Lösung und eine Suspension von Kupfer(II)-hydroxyd in Lauge (die Cuprit enthält) reagieren langsam unter Bildung von Carbonat, Kupfer(I)-oxyd und Kupfermetall. — Ammoniakalische Lösungen (Kupfer(II)-amminsalz-Lösungen) reagieren in zweifacher Weise: CO wird zunächst zu CO₂ oxydiert, das als Carbonat in Lösung bleibt; dabei wird Kupfer(I)-salz gebildet: (1) 2CuO + CO = Cu₂O + CO₂. Die neu gebildete Kupfer(I)-

¹⁾ H. Kempfer, Z. Physik 116, 1 [1940].

²⁾ Bedingt im wesentlichen durch nicht kompensierbare Lampenschwankungen.

³⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 46, 229 [1940].

⁴⁾

⁵⁾

⁶⁾

⁷⁾

⁸⁾ S. a. B. v. Borries u. G. A. Kausche, Kolloid-Z. 80, 132 [1940].

⁹⁾ Kautschuk 17, 1 [1941].