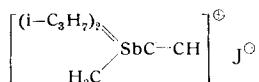


um. Die Salzbildung erfolgt beim Monoprodukt in knapp 10 min unter Erwärmung und Acetylen-Abspaltung. Die intermediäre Bildung von



ist wahrscheinlich, da das sofort isolierte Salz innerhalb von wenigen Stunden weiteres Acetylen abgab.

Eingegangen am 6. August 1956 [Z 374]

Extrahierbare Komplexe von Schwermetallen¹⁾

Von MAX ZIEGLER und Prof. Dr. O. GLEMSE

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Alkyl- bzw. Arylamine oder die entspr. Ammoniumsalze liefern mit den Lösungen von Metallaten, ggf. auch mit den diesen zugrundeliegenden Säuren, aber auch mit Komplexverbindungen, die Sulfo-, Carboxyl- oder Hydroxyl-Gruppen sauren Charakters enthalten, substituierte Ammoniumsalze der allgemeinen Formel (R₃NR)-Anion. Darin kann R Wasserstoff, eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe bedeuten. Die Bildung dieser Ammoniumsalze ist in manchen Fällen visuell am Auftreten von schwerlöslichen Verbindungen feststellbar, in anderen Fällen jedoch zunächst nicht ins Auge fallend.

Es ist besonders bemerkenswert, daß viele dieser Salze durch mit Wasser nur begrenzt mischbare Flüssigkeiten extrahierbar sind.

Als Ammoniumsalze kommen solche von primären, sekundären oder tertiären Aminen in Betracht, ferner quartäre Ammonium-

¹⁾ Vgl. M. Ziegler u. O. Glemser, Über extrahierbare Halogenoidkomplexe der Schwermetalle, diese Ztschr. 68, 411 [1956].

salze, wie z. B. Tripropylamin, Tributylamin, Dicyclohexylamin, Laurylamin bzw. deren Salze oder Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid, Tetrabutyl-ammoniumsalz, Lauryl-pyridiniumsalz u. a. Am Tri-n-butyl-ammoniumacetat seien folgende speziellen Fälle der Extrahierbarkeit dargelegt:

- 1.) K₂CrO₄ liefert mit Amylalkohol, Chloroform u. a. ein extrahierbares Ammoniumsalz
- 2.) KMnO₄ liefert mit Amylalkohol, Chloroform u. a. ein violettr. extrahierbares Ammoniumsalz
- 3.) H₂[PtCl₆] (bzw. PtCl₄) + (R₃NH)Cl liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 4.) K₂[PdJ₄] (bzw. K₂[PdCl₄]) liefert ein gelb extrah. Ammoniumsalz
- 5.) KReO₄ liefert ein farblos extrahierbares Ammoniumsalz
- 6.) (NH₄)₂MoS₄ liefert ein orangefarbig extrah. Ammoniumsalz
- 7.) K₄H₃V₁₀O₁₈ liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 8.) H[AuCl₄] liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 9.) K₄[Fe(CN)₆] liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 10.) K₄[Fe(CN)₆] liefert ein gelbrot extrahierbares Ammoniumsalz und ähnliche weitere Reaktionen.

Bei Zusatz von substituierten Ammoniumsalzen oder Aminen zu sauren oder auch neutralen Lösungen von Metallkomplexverbindungen werden diese, wie oben beschrieben, extrahierbar. Als Beispiele seien genannt:

- 1.) Titan als Titansulfosalizylsäures Tri-n-butylammonium
- 2.) Titan als chromotropsäures Tri-n-butylammonium
- 3.) Eisen als Eisen(3)-7-Jod-8-Oxychinolinsulfosäures Tri-n-butylammonium
- 4.) Kobalt als Kobalt-thioglykolsäures Tri-n-butylammonium
- 5.) Molybdän als Molybdän-thioglykolsäures Tri-n-butylammonium
- 6.) Palladium als Palladium-thioglykolsäures Tri-n-butylammonium
- 7.) Kobalt als Kobalt-Nitroso-R-Tri-n-butylammoniumsalz und ähnliche Reaktionen.

Die Extrahierbarkeit dieser genannten und ähnlicher Verbindungen ist präparativ wie analytisch bedeutsam. Wir werden über unsere Untersuchungen laufend berichten.

Eingegangen am 17. Oktober 1955 [Z 256]
(Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht).

Versammlungsberichte

Konferenz über „Chemische Aeronomie“

Cambridge, Mass. (USA).

Vom 25.–28. Juni 1956 fand in Cambridge, Mass. (USA) eine Konferenz über Chemische Aeronomie statt, die vom Geophysics Research Directorate of the Air Force Cambridge Research Center, ARDC, veranstaltet wurde. Die Teilnehmerliste umfaßte etwa 120 Wissenschaftler, von denen der überwiegende Teil aus den USA stammte; außerdem waren England, Frankreich, Belgien, Norwegen, Südafrika und Hawaii vertreten. Davon seien genannt Vegard-Oslo, Kaplan-Washington, Chapman-Alaska, Harteck-Troy, Kistiakowsky-Cambridge, Mass., Kuiper-Yerkes Observatory, Mulliken-Chicago, Nicolet-Brüssel, Porter-Sheffield, Taylor-Princeton. Aus Deutschland nahm W. Groth-Bonn teil.

Unter „Chemischer Aeronomie“ sollen die gesamten in der Erdatmosphäre sich abspielenden chemischen bzw. physikalischen Vorgänge verstanden werden. Die Vortragsthemen reichten von der Theorie der Atom- und Molekelspektren, der Spektroskopie (Bestimmung der Absorptionspektren atmosphärischer Bestandteile) über Photochemie, Photoionisation, Strahlchemie, photoelektrische Photometrie, Probleme des Nachthimmelleuchtens, des Ozon-Gleichgewichts in der Atmosphäre, die Reaktionen der Stickoxide bis zu den mit großen Mitteln ausgeführten Raketenversuchen zu Meßzwecken und zur Bildung künstlicher Wolken aus Na und NO in großen Höhen und zu Problemen der durch Stoßwellen verursachten Ionisation und des Überschallgeschwindigkeitsfluges.

Die nahezu 50 Vorträge, an die sich intensive Diskussionen anschlossen, lassen sich in mehrere Gruppen einteilen, wobei außerdem zwischen Laboratoriumsexperimenten und solchen, die in und an der Atmosphäre angestellt wurden, zu unterscheiden ist.

Von jeder Gruppe können nur wenige, besonders interessante Themen herausgegriffen werden.

Nach einer Einführung in die Probleme der oberen Atmosphäre durch C. Kaplan untersuchte Bates-Belfast die verschiedenen Mechanismen, nach denen das Nachthimmelleuchten möglich ist und wies auf die Diskrepanzen zwischen den verschiedenen Hypothesen hin. Vegard gab einen ausführlichen Bericht über die Phänomene der Sonnen- und der Erdatmosphäre, die durch den photoelektrischen Effekt von Röntgenstrahlen der Sonne bewirkt werden (Verteilung der Materie in der oberen Erdatmosphäre, Zodiakallicht, Fading-, Nordlichterscheinungen, magnetische Störungen usw.). Chapmans Vortrag behandelte den Wärmehaushalt

in der oberen Ionosphäre (F-Schicht), der von der Konzentration des atomaren Wasserstoffs in höheren Schichten abhängt.

Spektroskopische Arbeiten befaßten sich mit den Spektren von festem Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser und Ammoniak bei 4,2 K; in festem Sauerstoff und Stickstoff, die erst nach Einwirkung einer elektrischen Entladung kondensiert wurden, wurden neue, bisher unbekannte Banden gefunden (Broida); mit dem Nachleuchten des aktiven Stickstoffs, dessen Intensität gleichzeitig mit der Konzentration der Stickstoff-Atome (massenspektrometrisch) gemessen wurde – aus den Beobachtungen konnte ein Mechanismus des Stickstoff-Nachleuchtens abgeleitet werden, der über metastabile Stickstoff-Moleküle im ⁵S_g⁺-Zustand verläuft (Kistiakowsky); mit den Spektren des Nachleuchtens von reinem Stickstoff und von Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen im fernen Ultraviolet zwischen 1400 und 1500 Å (Tanaka). Die Absorptionsspektren von gasförmigem H₂O, N₂O und NO wurden von Romand zwischen 150 und 1000 Å gemessen. Von Price wurden Absorptionsspektren im Vakuum-Ultraviolet z. B. der Halogene mit direkten Photoionisationsbeobachtungen verglichen, um Aussagen über molekulare Ionisationspotentiale machen zu können. Watanabe wandte für Absorptionsmessungen im Vakuum-ultraviolet, u. a. an Sauerstoff, eine photoelektrische Technik an und konnte dadurch eine Auflösung von 0,2 Å erreichen. Im Zusammenhang mit den Broidaschen Beobachtungen an festem Stickstoff stellte Oldenberg theoretische Überlegungen über die Rotations-Prädissoziation und den inversen Prozeß an.

Von großem Interesse waren die strahlenchemischen Untersuchungen, die von Harteck und Mitarbeitern mit Hilfe des Brookhaven Reaktors am System Stickstoff-Sauerstoff ausgeführt wurden, da auch in der oberen Atmosphäre chemische Reaktionen unter der Einwirkung von ionisierenden Strahlen ablaufen. Die Versuche zeigten, daß mit abnehmendem Gesamtdruck die Gleichgewichtskonzentrationen von NO und besonders von NO₂ abnehmen, so daß eine Extrapolation auf Drücke von 10⁻⁵ bis 10⁻⁶ atm fast kein NO₂ und NO und nur kleine Mengen von N₂O erwarten läßt. Auf Grund dieser Ergebnisse diskutierte Harteck ausführlich von reaktionskinetischen Erfahrungen ausgehend die in der oberen Atmosphäre möglichen Reaktionen der O- und N-Atome unter Einschluß ihrer Reaktionen mit Stickoxiden.

Photochemische Reaktionen, die für das Verständnis der Vorgänge in der oberen Atmosphäre von Wichtigkeit sind, wurden unter anderem behandelt von Zelikoff: Photolyse des N₂O bei Einstrahlung der Krypton-Resonanzwellenlängen bei 1235 und

1165 Å und von *H. A. Taylor*: Photolyse von Wasserdampf unter Verwendung des Wasserstoff-Kontinuums, während *Nicole* den Beitrag der Stickoxyde zum Himmelsleuchten am Tage, während des Zwielichts und in der Nacht bei chemosphärischen Vorgängen diskutierte und *Porter* die Bedeutung photochemischer Reaktionen unterstrich, die von metastabilen angeregten Molekülen (Schwingungs- oder Elektronenanregung) ausgelöst werden.

Herzog bestimmte die Produkte von Photoionisationen direkt mit Hilfe eines Massenspektrometers. Für diesen Zweck war ein Hochfrequenzmassenspektrometer nach *Bennet* besonders geeignet, in dessen Rohr selbst die Photoionisation durch eine starke unerlegte Strahlung hervorgerufen wird.

Die mit dem Problem des Überschallgeschwindigkeitsfluges und der Stoßwellen zusammenhängenden Vorträge befaßten sich mit einer Reihe von Fragen, die auch für die Vorgänge in der Atmosphäre von Bedeutung sind, z. B. Dissoziation (*Resler*) und Ionisation (*Petschek, Bond*) hinter starken Stoßwellen, Eigenschaften der Gase bei hohen Temperaturen und Drucken (*Meyerott, Hilsenrath*), Reaktionen von Stickstoff und Sauerstoff bei hohen Temperaturen (*Perry*) und mit experimentellen Möglichkeiten der Untersuchung hoher Geschwindigkeiten und Drucke (*Hertzberg, Yoler, Willig, Shonard, Schaa*).

Besonders eindrucksvoll war die Beschreibung der Raketenversuche des Air Force Cambridge Research Center (*Pressman, Aschenbrand, Marmo, Jursa, Zelikoff* und *Bedinger, Ghosh, Manning*), bei denen größere Mengen von NO in 95 bzw. 106 km Höhe und Natrium-Dampf in einer Höhe von 50–110 km in die freie Atmosphäre gebracht wurden. Durch die Photoionisation des NO durch die Lyman- α -Strahlung der Sonne wird eine Ionenwolke produziert, die nach verschiedenen Methoden beobachtet wurde. Außerdem wurde eine Chemilumineszenz-Strahlung hervorgerufen, die etwa 10 min dauerte, eine Himmelsfläche bedeckte, die der von 3–4 Monden entsprach und photographiert, gefilmt und spektroskopiert werden konnte. Aus den Beobachtungen können Schlüsse auf ionosphärische Vorgänge, auf die photochemischen Prozesse, Reaktionsgeschwindigkeiten, Windverhältnisse und Diffusionskoeffizienten in 100 km Höhe gezogen werden. Die Natrium-Strahlung wurde visuell, photometrisch und spektrographisch in 85 bis 110 km Höhe beobachtet; sie konnte auch nachgewiesen werden, wenn das Gebiet im Erdschatten lag.

Kontinuierliche Messungen der Ozon-Konzentration nahe der Erdoberfläche und der elektrischen Entladungen bei Gewittern (*Vassy*) zeigten, daß nur im Sommer eine Beziehung zwischen beiden Erscheinungen besteht. Es zeigt sich, daß die Ozon-Bildung bei Gewittern eher durch die elektrischen Entladungen in

der Atmosphäre vor und während der Bildung der Gewitterwolken als durch Blitze hervorgerufen wird. [VB 828]

**Symposium über die Präzisionsbestimmung
von Kermassen**
im Max Planck-Institut für Chemie in Mainz,
vom 10. bis 12. Juli 1956

Anlässlich der Einweihung des MPI für Chemie (Direktor Prof. Dr. J. Mattauch) fand in Mainz ein Symposium statt, auf dem in fast 30 Vorträgen von überwiegend ausländischen Physikern der derzeitige Stand der Präzisionsbestimmung von Kermassen dargestellt und erörtert wurde*). Die Vorträge befaßten sich mit dem Zusammenhang zwischen Kermassen und Kernstruktur, mit den Ergebnissen der Massenbestimmungen in Massenspektrographen einerseits und aus den Energietönungen von Kerreaktionen und aus den Zerfallsenergien von β -Strahlern andererseits, und schließlich mit der Konstruktion der großen Präzisionsmassenspektrographen, die im In- und Ausland gebaut wurden oder sich im Bau befinden, und mit den möglichen Meßfehlern.

In früheren Jahren wichen die mit Massenspektrographen verschiedener Konstruktion bestimmten Werte von Massen und Massendifferenzen häufig voneinander und von den aus Reaktions- und Zerfallsenergien berechneten Werten ab. Offenbar ist es gelungen, die hierfür in vielen Fällen verantwortlichen systematischen Fehler der Massenspektrographen weitgehend zu beseitigen. Messungen der letzten Jahre mit Spektrographen sehr verschiedener Konstruktionsprinzipien ergaben zumindest im Gebiet der leichten Kerne ($A \leq 30$) Übereinstimmung innerhalb sehr geringer Fehlergrenzen (von der Größenordnung 10^{-6} Masseneinheiten). Versuchsweise Korrektur einiger weniger, vielleicht noch nicht genügend gesicherter Reaktionsenergien um höchstens $50 \cdot 10^{-6}$ Masseneinheiten liefert in diesem Gebiet weitgehend Übereinstimmung auch mit den aus Reaktionsenergien gewonnenen Massenwerten. Im Gebiet höherer Kermassen, in dem gute Anschlußwerte an das Gebiet kleinerer Massen noch fehlen, ist die Übereinstimmung schlechter. So weichen z. B. im Gebiet $60 < A < 130$ aus dualen β -Zerfällen berechnete Massendifferenzen bis nahezu 10^{-8} Masseneinheiten von massenspektrographisch bestimmten ab, und solche Abweichungen liegen wohl außerhalb der Fehlergrenzen in der Bestimmung der Zerfallsenergien. Doch ist anzunehmen, daß die noch bestehenden Diskrepanzen im Laufe der nächsten Jahre beseitigt werden können. [VB 824]

*) Die Vorträge samt den Diskussionen werden beim Verlag Pergamon Press, London und New York, erscheinen.

Nordwestdeutsche Physikalische Gesellschaft Kiel

vom 25. bis 29. April 1956

Aus den Vorträgen:

D. HEITKAMP und *H. J. OEL*, Göttingen: Über das optische Verhalten des Silberjodids im Sichtbaren und nahen Ultraviolet.

Die durch Ionenfehlordnung bedingten physikalisch-chemischen Eigenschaften von Silberhalogeniden wurden an dem augenfälligen Maximum des Silberjodids bei 422 m μ und der dort zum Langwelligeren hin abfallenden Extinktionskante untersucht. Die Messungen zeigen, daß die Höhe dieser Kante vom Jod-Gehalt der Probe und deren Vorbelichtung abhängig ist, die Lage der Kante im Spektrum dagegen kaum. Sie ist aber eine Funktion der Temperatur. Man beobachtet bei steigender Temperatur eine starke Rotverschiebung, die bei 145 °C einen Sprung zeigt, der der Phasenumwandlung von β in α -AgJ entspricht. Die Bedeutung der Kante läßt sich an Hand von Messungen des inneren Photoeffektes diskutieren, da dieser bei der gleichen Wellenlänge wie die Kante einsetzt. Vorbelichtung und Jod-Gehalt beeinflussen diese Wellenlänge nicht meßbar, wohl aber Größe und Vorzeichen des inneren Photoeffektes. Nicht vorbelichtete Proben mit geringem Jod-Gehalt zeigen einen negativen, genügend vorbelichtete oder solche mit hohem Jod-Gehalt einen positiven inneren Photoeffekt.

Zusammenfassend ergibt sich: 1.) Jod-Gehalt und Vorbelichtung sind zwei Parameter, die das optische Verhalten des Silberjodids, insbes. Extinktion und inneren Photoeffekt teilweise entscheidend beeinflussen. 2.) Auf Grund der Messungen lassen sich Aussagen über elektronische Termlagen und deren Temperaturabhängigkeit für das Silberjodid gewinnen.

W. PEPELLE, H. HOYER und *R. JAECKEL*, Bonn: Dampfdruckmessungen an hochsiedenden organischen Substanzen.

Mit einem Druckwaagensystem wurden die Dampfdrücke von 70 höhersiedenden organischen Substanzen im Druckbereich von 10^{-6} bis 10^{-2} Torr und Temperaturbereich von -30 °C bis 200 °C

gemessen. Die Sublimationswärmen wurden aus den Dampfdruckkurven mit einer Genauigkeit von 1–2 % errechnet.

Unter den verschiedenen zwischenmolekularen Effekten spielen die Wasserstoff-Brückenbindungen eine wesentliche Rolle. Inner- oder zwischenmolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen kommen auch in den Sublimationswärmen zum Ausdruck (Tabelle 1).

	Sublimationswärme Q_L (kcal/Mol)
1-Oxyanthrachinon	28,8
2-Oxyanthrachinon	36,6
1,2-Dioxyanthrachinon .	29,6
1,4-Dioxyanthrachinon .	29,5
1,5-Dioxyanthrachinon .	30,3
1,8-Dioxyanthrachinon .	29,4
2,6-Dioxyanthrachinon .	41,5

Tabelle 1

So hat z. B. das 2-Oxyanthrachinon eine um 7,8 kcal/Mol höhere Sublimationswärme als das 1-Oxyanthrachinon, was sich aus der zwischenmolekularen H-Brücke der β -ständigen Oxy-Gruppe beim 2-Oxyanthrachinon erklärt. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Dioxyanthrachinonen, Resorcin, 2-Nitroresorcin u. a. vor. Weiter wurden die gemessenen Werte mit Abschätzungen der Sublimationswärmen nach Klages¹⁾ sowie Magnus, Hartmann und Becker²⁾ verglichen. Wie Tabelle 2 zeigt, stimmen sie in vielen Fällen gut

¹⁾ F. Klages, Chem. Ber. 82, 358 [1949].

²⁾ A. Magnus, H. Hartmann, F. Becker, Z. physik. Chem. 197, 75 [1951].