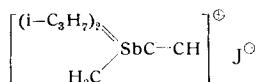


um. Die Salzbildung erfolgt beim Monoprodukt in knapp 10 min unter Erwärmung und Acetylen-Abspaltung. Die intermediäre Bildung von



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 (R_3NR)-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.) K_2CrO_4 liefert mit Amylalkohol, Chloroform u. a. ein extrahierbares Ammoniumsalz
- 2.) KMnO_4 liefert mit Amylalkohol, Chloroform u. a. ein violettröhrendes Ammoniumsalz
- 3.) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (bzw. PtCl_4) + (R_3NH)Cl liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 4.) $\text{K}_2[\text{PdJ}_4]$ (bzw. $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$) liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 5.) KReO_4 liefert ein farblos extrahierbares Ammoniumsalz
- 6.) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ liefert ein orangefarbig extrahierbares Ammoniumsalz
- 7.) $\text{K}_4\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_10$ liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 8.) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 9.) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 10.) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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 Titansulfosalizylsaures Tri-n-butylammonium
- 2.) Titan als chromotropsaures Tri-n-butylammonium
- 3.) Eisen als Eisen(3)-7-Jod-8-Oxychinolinsulfosaures Tri-n-butylammonium
- 4.) Kobalt als Kobalt-thioglykolsaures Tri-n-butylammonium
- 5.) Molybdän als Molybdän-thioglykolsaures Tri-n-butylammonium
- 6.) Palladium als Palladium-thioglykolsaures 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 ${}^5\Sigma_g^+$ -Zustand verläuft (Kistiakowsky); mit den Spektren des Nachleuchtens von reinem Stickstoff und von Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen im ferneren Ultraviolet zwischen 1400 und 1500 Å (Tanaka). Die Absorptionsspektren von gasförmigem H_2O , N_2O 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 NO_2 abnehmen, so daß eine Extrapolation auf Drücke von 10^{-5} bis 10^{-6} atm fast kein NO_2 und NO und nur kleine Mengen von N_2O 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 N_2O bei Einstrahlung der Krypton-Resonanzwellenlängen bei 1235 und