

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 12. Februar 1937.

Kohler: „Versuche über metallische Elektrizitätsleitung bei tiefen Temperaturen in starken Magnetfeldern.“

Zur Einführung gab E. Justi einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen von Justi und Scheffers über die Änderung der Leitfähigkeit durch Magnetfelder bei tiefen Temperaturen⁷⁾.

Über das bereits veröffentlichte Material hinaus hat sich bei der Fortsetzung dieser Versuche ergeben, daß ein Magnetfeld in Stromrichtung innerhalb der Fehlergrenzen keine Beeinflussung der Leitfähigkeit ergibt (Longitudinaleffekt gleich 0).

Im Anschluß daran entwickelte Kohler eine Theorie dieser Erscheinungen. Ausgangspunkt jeder Theorie ist die Krümmung der Elektronenbahnen im Metall durch das Magnetfeld. Die bisher bekannten Ansätze ergaben bei kleinen Feldstärken eine zu \tilde{H}^2 proportionale Vergrößerung der Widerstandsänderung sowohl für transversales als auch für longitudinales Magnetfeld (relativ zur Stromrichtung), bei großen Feldstärken in beiden Fällen Sättigung. Die verfeinerte Theorie des Vortr. führt für die Änderung des Widerstandes durch ein transversales Magnetfeld zu dem Ausdruck: $\Delta W_{\tilde{H}} = \alpha(\tau \cdot \tilde{H})^2$; α ist ein Kristallorientierungsfaktor, \tilde{H} die magnetische Feldstärke und τ die mittlere Stoßzeit der Metallelektronen, die für alle Richtungen gleich groß angenommen ist. Diese Theorie liefert folgende Aussagen, die mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen:

1. $\Delta W_{\tilde{H}} / \Delta W_{\tilde{H}_0}$, die relative Widerstandsänderung, ist unabhängig von der Temperatur.
2. Der Longitudinaleffekt wird gleich 0.
3. $\Delta W_{\tilde{H}}$ ist proportional zu $(1/W_0)^2$, (W_0 = Leitfähigkeit ohne Magnetfeld).
4. Der Halleffekt für Wolfram wird anomal.

Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung.

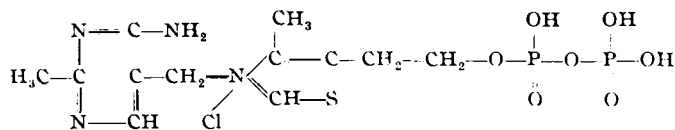
Colloquium in Heidelberg am 1. Februar 1937.

Vorsitz: R. Kuhn, später W. Bothe.

K. Lohmann: „Über die Co-Carboxylase.“

Die im Verlauf der alkoholischen Gärung auftretende Brenztraubensäure wird durch ein „Carboxylase“ genanntes Ferment unter Abspaltung von Kohlensäure in Acetaldehyd übergeführt. Auhagen teilte 1932 mit, daß diese Reaktion ebenso wie zahlreiche andere Zwischenreaktionen des enzymatischen Zuckerabbaus eines Coferments bedarf. Vortr. gelang es kürzlich⁸⁾, dieses Coferment, die Co-Carboxylase, in kristallisiertem Zustand zu isolieren. Inzwischen ist Gewißheit über die absolute Reinheit und Einheitlichkeit der Kristalle erzielt worden; sie stellen das salzsaure Salz des Pyrophosphorsäureesters des Vitamin B₁ (Aneurin) dar: $C_{12}H_{19}O_7N_4SP_2Cl \cdot H_2O$. Durch Hydrolyse mit $\frac{1}{10}$ -Säuren wird ein Mol Phosphorsäure unter Bildung des Aneurin-monophosphorsäureesters abgespalten. Durch enzymatische Dephosphorylierung mit Hilfe der Kutscherschen Prostata-Phosphatase erhält man das freie Aneurin selbst. — Da nach der Williamsschen Sulfitspaltung der Co-Carboxylase das auch aus freiem Aneurin entstehende 2-Methyl-5-sulfo-methyl-6-amino-pyrimidin erhalten wurde, muß die Pyrophosphorsäure an das Thiazol gebunden sein. Die diphosphorylierte Thiazolverbindung wurde als kristallisiertes Silbersalz isoliert. Für die Veresterung kommt nur die Seitenketten-Hydroxylgruppe des Thiazols in Betracht, eine Annahme, die auch mit dem Ergebnis der Titration der Säurevalenzen des Co-Carboxylasehydrochlorids in Einklang steht: ein Säureäquivalent wird im methylorange-sauren Gebiet neutralisiert, zwei Äquivalente im phenolphthaleinsäuren Gebiet. Monoester der Pyrophosphorsäure zeigen im allgemeinen zwei starksaure und eine schwachsaure Gruppe; bei der Co-Carboxylase ist jedoch zu berücksichtigen, daß eine starksaure

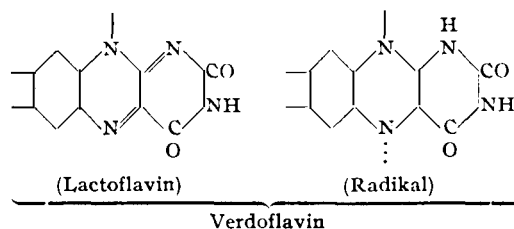
Gruppe zur Salzbildung mit der Aminogruppe im Pyrimidinring benötigt wird, die im Aneurin durch ein zweites Mol Salzsäure neutralisiert wird. Bei der alkalischen Hydrolyse der Co-Carboxylase wird ferner Pyrophosphorsäure abgespalten. Somit kommt dieser Verbindung folgende Konstitution zu:



Die salzsäurefreie Verbindung wurde bisher nicht kristallisiert erhalten. Die Prüfung auf antineuritische Wirksamkeit an der Taube bei subcutaner Verabreichung ergab für die Co-Carboxylase einen geringeren Wert als für Aneurin. Ob eine Analogie zu den Verhältnissen bei der prosthetischen Gruppe des Warburgschen gelben Ferments (Lactoflavinphosphorsäure) und dem Vitamin B₂ (Lactoflavin) besteht, kann nicht entschieden werden. Bemerkenswerterweise ist jedoch mangelnder Brenztraubensäureabbau ein Symptom antineuritischen Versuchstiere (der Brenztraubensäurespiegel im Blute Vitamin-B₂-frei ernährter Tauben ist gegenüber der Norm erhöht) und im Petersschen Catatorulintest erweist sich die Co-Carboxylase als ebenso wirksam wie das Aneurin.

R. Kuhn: „Über die Reduktionsstufen des Lactoflavins.“

Bei der Reduktion von Lactoflavin war bereits früher das Auftreten einer roten „Zwischenstufe“ in stark saurer Lösung beobachtet worden⁹⁾, die in Analogie zu den am Pyocyanin gemachten Beobachtungen als Radikal mit unpaarer Elektronenzahl gedeutet worden war. Bei genauerem Studium des Reduktionsvorganges konnten jedoch 3 Zwischenstufen beobachtet und in kristallisiertem Zustand isoliert werden: das grüne, kupferartig metallisch glänzende Verdoflavin, das grasgrüne Chloroflavin und das als Hydrochlorid leuchtend rote (früher gesehene), als Base braune Rhodoflavin. Bei der katalytischen Hydrierung von Lactoflavin in alkalischer Lösung kristallisiert zunächst das Verdoflavin als schwerlösliches Natriumsalz aus. Übergießt man Verdoflavin mit starker Salzsäure, so findet eine Disproportionierung statt, und Rhodoflavinhydrochlorid scheidet sich ab. Die daraus gewonnene braune Base geht beim Schütteln mit Wasser und Luft in Chloroflavin über. — Nimmt man für diese Flavine jeweils ein Molekül mit 17 C-Atomen (entsprechend dem Lactoflavin und dem Leuko-Lactoflavin) an, so benötigen zum Übergang in Lactoflavin bei gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 : Verdoflavin 0,25 Mol O_2 , Chloroflavin 0,5 Mol O_2 und Rhodoflavin 0,75 Mol O_2 . Bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität¹⁰⁾ erwiesen sich Verdoflavin und Rhodoflavin als paramagnetisch, d. h. diese Verbindungen enthalten eine unpaare Elektronenzahl; die Suszeptibilität mit $\chi_{mol} = +600 \cdot 10^{-6}$ beträgt jedoch nur die Hälfte des für ein C₁₇-Radikal berechneten. Lactoflavin und Leuko-Lactoflavin sind der Theorie entsprechend diamagnetisch, und zwar wurde genau der aus der Atomgruppierung berechnete Wert gefunden. Das Chloroflavin ist schwach paramagnetisch, indessen nimmt die Suszeptibilität mit sinkender Temperatur stark ab. — Hieraus folgert Vortr., daß im Verdoflavin ein Mol Lactoflavin mit dem um 1 H-Atom reicheren Radikal assoziiert ist und daß im Rhodoflavin eine ähnliche Molekülverbindung desselben Radikals mit Leuko-lactoflavin vorliegt. Ob das Chloroflavin ein echtes Chinhydron oder ein Hydrazinderivat darstellt, oder ob vielleicht hier das „fehlende Elektron“ an einem C-Atom „sitzt“, ist bisher nicht zu entscheiden. Bei Fortlassung der Kernsubstituenten ergeben sich für Verdoflavin und Rhodoflavin folgende Formelbilder:

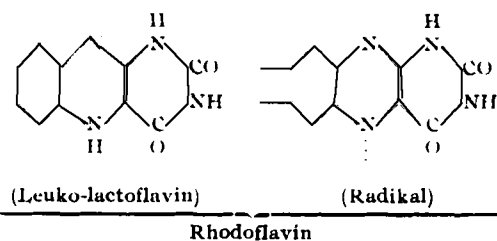


⁷⁾ E. Justi u. H. Scheffers, Physik. Z. **37**, 475 [1936].

⁸⁾ Lohmann u. Schuster, Naturwiss. **25**, 26 [1937].

⁹⁾ Kuhn, diese Ztschr. **47**, 105 [1934].

¹⁰⁾ Ausgeführt von E. Müller und I. Müller-Rodloff.



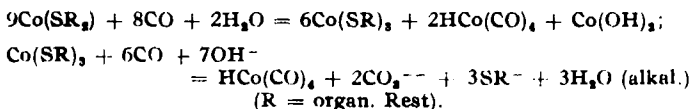
Votr. weist darauf hin, daß nach den Vorstellungen von *H. Theorell* das Leuko-lactoflavin im Organismus durch Ferri-Cytochrom dehydriert wird. Will man die Annahme machen, daß die Cytochrom-Hämme gleich dem Hämoglobin vierfach assoziiert vorliegen, so würden die 4 Reduktionsstufen zweier assoziierter Lactoflavinmoleküle zwanglos die stufenweise Reduktion von Ferri-Cytochrom ermöglichen. — An diesem Beispiel wird erneut sinnfällig, wie fein in der belebten Natur der Energiewechsel unterteilt wird.

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin-Dahlem, Colloquium am 26. Januar 1937.

W. Hieber, München: „Über Metallcarbonylwasserstoffe und das Bildungsbestreben der Metallcarbonyle.“

Die vom Votr. bei der Untersuchung der Basenreaktionen der Metallcarbonyle von Eisen und Cobalt entdeckten Wasserstoffverbindungen¹¹⁾ $H_2Fe(CO)_4$ und $HCo(CO)_4$, flüchtige, dem Nickelcarbonyl $Ni(CO)_4$ vergleichbare Stoffe, besitzen wesentlich allgemeinere Bedeutung. Sie entstehen nämlich auch, ähnlich wie Nickelcarbonyl¹²⁾, durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf schwefelhaltige, normale und komplexe Salze dieser Metalle, wobei das Metallatom — wie bei der betr. Xanthogenatreaktion des 2wertigen Kobalts¹³⁾ (*H. Schulten*) — einer interessanten Valenzdisproportionierung unter Bildung einer reinen Kohlenoxyd-Verbindung unterliegt:



Intermediär spielen hierbei oft auch CO-haltige Salze mit in elektrochemischem Sinne 1wertigem Metall eine Rolle¹⁴⁾. Während das verhältnismäßig indifferente Nickelcarbonyl bei solchen Reaktionen schon im alkalischen System ohne weiteres flüchtig ist¹⁵⁾, muß bei anderen Metallen unter Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften ihrer CO-Verbindungen, welche viel reaktionsfähiger, sehr empfindlich und teils nicht- oder nur schwerflüchtig sind, erst durch Säurezusatz das betr. Carbonylhydrid ausgetrieben werden; dieses liefert dann seinerseits durch glatten Zerfall unter Wasserstoffabgabe reines Metallcarbonyl. Daher wurde ursprünglich nur beim Nickelcarbonyl, nicht bei den CO-Verbindungen der anderen Eisenmetalle diese Reaktionsweise entdeckt.

Jetzt ist eine ganze Reihe von Bildungsweisen für Metallcarbonyle bekannt. Neben der klassischen Synthese aus Metall und Kohlenoxyd nach *L. Mond* und Mitarb., die in technischer Hinsicht wichtige Abwandlungen erfahren hat, sind zahlreiche chemische Reaktionen aufgefunden worden, bei denen die Metall-Kohlenoxyd-Verbindungen aus den betr. Metallsalzen entstehen. Dabei muß man unterscheiden zwischen einfachen Umsetzungen zwischen Kohlenoxyd — bei mäßigem oder höherem Druck — und Metallsalz auf trockenem Weg und Reaktionen, bei denen CO-Gas auf im flüssigen System gelöstes Metallsalz einwirkt. Umsetzungen der ersten Art haben sich nach Versuchen von *M. Demmel*¹⁶⁾ als recht fruchtbar erwiesen; zu den Darstellungsweisen der Carbonyle auf flüssigem Weg gehört außer

¹¹⁾ *W. Hieber*, diese Ztschr. **49**, 463 [1936] und die dort angegebene Literatur.

¹²⁾ *W. Manchot* u. *H. Gall*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 681 [1929].

¹³⁾ *H. Schulten*, noch unveröffentl. Diss., T.H. München 1937.

¹⁴⁾ Hierüber erfolgt besondere Mitteilung.

den oben genannten Reaktionen auch die von *A. Job* entdeckte Entstehung der Metallhexacarbonyle der Chromgruppe aus Metallsalz und *Grignard*-Verbindung, die methodisch verbessert und in ihrem Mechanismus näher aufgeklärt wurde¹⁸⁾. — Die folgerichtige Ausdehnung dieser Versuche auf andere, nach ihrer Stellung im Periodischen System ausgewählte Metalle ist im Gange.

Zum Schluß und in der *Aussprache* wird u. a. die Bedeutung der Metallcarbonyle für die Herstellung reiner Metalle in feiner Verteilung erörtert sowie auf die allgemeinen Zusammenhänge verwiesen, nach denen diese Verbindungsklasse nunmehr grundsätzlich in eine Reihe mit den klassischen Komplexverbindungen abgeschlossener Elektronenkonfiguration kommt¹⁹⁾. Votr. erwähnt in diesem Zusammenhang noch im Gang befindliche Untersuchungen, die zeigen, daß bei den Salzreaktionen im flüssigen Medium statt Wasserstoff auch andere Reste oder Moleküle eingeführt werden können, die zur Ausbildung einer symmetrischen Schale beitragen und so neuartige flüchtige Schwermetallverbindungen liefern.

Münchener Chemische Gesellschaft.

453. Sitzung am 11. Februar 1937 im chemischen Staatslaboratorium

Vorsitzender: H. Fromherz.

Prof. Dr. G.-M. Schwab, München: „Reaktionen atomaren Chlors.“

Frühere, gemeinsam mit *Friess* ausgeführte Versuche über die in der elektrischen Entladung gebildeten Chloratome hatten ergeben, daß Gase, die mit Chloratomen Kettenreaktionen eingehen können, in einem Strom atomaren Chlors eine Verminderung der Atomkonzentration bewirken. Neue Versuche zeigten jetzt, daß O_2 , $COCl_2$ und HCl keinen solchen Einfluß ausüben. Daraus ist, in Bestätigung photochemischer Schlüsse, zu entnehmen, daß Primärreaktionen dieser Moleküle mit Chloratomen, wie sie verschiedentlich vermutet wurden oder werden konnten, nicht eintreten, ferner, daß diese Gase auch nicht, wie bei CO_2 beobachtet wurde, den Akkommodationskoeffizienten der Gefäßwand für die Atomrekombination erhöhen. Der Temperaturkoeffizient der Wandrekombination wurde zwischen 40° und 160° als sehr klein und positiv ermittelt, was die Annahme eines vorgelagerten reversiblen Atomadsorptionsgleichgewichts ausschließt und auf physikalische Akkommodation oder chemische Reaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hindeutet. Silber erwies sich als ein etwas besserer Rekombinationskontakt als Magnesium; daß für den Kettenabbruch des Chlorknallgases das Umgekehrte gilt, erklärt sich so, daß in atomarem Chlor Silber chloriert wird, Magnesium aber deutlich nicht, und daß ferner am Entladungsröhr das $AgCl$ photochemisch zu dispersem Silber wird, so daß der Chlorknallgasversuch $AgCl$ mit Mg , der Atomversuch aber Ag (hochdispers) mit Mg (kompakt) vergleicht¹⁷⁾.

Prof. Dr. G.-M. Schwab, München (gemeinsam mit *K. Jockers*): „Über Anorganische Analyse durch Chromatographie“¹⁸⁾.

Technische Hochschule Braunschweig.

Gemeinsames Colloquium der Chemiker und Physiker am 15. Januar 1937.

Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig: „Thermochemisches Allerlei.“

Da uns bessere Präparate, Instrumente, Methoden und Theorien zur Verfügung stehen als den Klassikern *Berthelot* und *Thomsen*, muß sehr vieles neu gemessen werden. Wir

¹⁵⁾ *W. Hieber* u. *E. Romberg*, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 321 [1935].

¹⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. **50**, 111 [1937].

¹⁷⁾ Näheres Z. physik. Chem. Abt. A. **178**, 123 [1936].

¹⁸⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.