

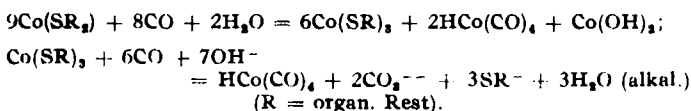
Votr. weist darauf hin, daß nach den Vorstellungen von *H. Theorell* das Leuko-lactoflavin im Organismus durch Ferri-Cytochrom dehydriert wird. Will man die Annahme machen, daß die Cytochrom-Hämme gleich dem Hämoglobin vierfach assoziiert vorliegen, so würden die 4 Reduktionsstufen zweier assoziierter 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.

wissen, daß man früher die Bedeutung der thermochemischen Daten überschätzt hat (nicht Q, sondern A ist die treibende Kraft!); trotzdem sind genaue thermochemische Messungen auch heute noch absolut notwendig.

Vortr. besprach eine Anzahl von modernen Messungen, die z. T. nicht genügend bekannt oder durch neue Methodik und wichtige theoretische Folgerungen von Interesse sind.

Aus der organischen Thermochemie wurden einige unmittelbare Messungen von Reaktionswärmen behandelt, namentlich die schönen Versuchsreihen von Kistiakowski (Hydrierung von Dämpfen ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei 83°), die interessante Zusammenhänge mit der Konstitution aufgedeckt oder genauer als früher (auf Grund von Verbrennungswärmen) festgestellt haben, z. B. daß die erste Hydrierungsstufe des Benzols ein endothermer Vorgang ist. Ferner wurde die Reaktion: Ketendampf + Alkohol = Säure ($\text{CH}_3\text{—CO} + \text{R—OH} = \text{R—CH}_2\text{—COOH}$) besprochen und die Verseifung von Estern und Amiden.

Übergehend zur anorganischen Thermochemie wurden namentlich metallurgisch wichtige Größen behandelt, so die Bildungswärmen von FeS , Fe_3C , Fe_3P , die man nach ganz verschiedenen Methoden gemessen hat; von besonderem Interesse sind die schwer zu untersuchenden Silicide, für die noch kaum Werte vorlagen. Neuerdings haben Körber und Oelsen¹⁹⁾ im Eisenforschungsinstitut zu Düsseldorf eine neue kühne Methode ausgearbeitet, die generell erlaubt, solche Bildungswärmen unmittelbar zu messen: flüssiges Eisen wird auf festes Silicium gegossen oder umgekehrt; beim Abkühlen im Calorimeter bildet sich dann die feste Verbindung. Vorversuche ergaben, daß die bisher kaum gemessene Schmelzwärme von Silicium abnorm hoch ist: 3—4mal so groß wie die von Metallen mit ähnlichem Schmelzpunkt (hohe Gitterenergie!). Wo Biltz und Mitarbeiter nach der umständlicheren Lösemethode Bildungswärmen von intermetallischen Verbindungen gemessen hatten, war die Übereinstimmung mit den direkter erhaltenen neuen Ergebnissen gut. Bei der calorimetrischen Bombe, die jetzt ebensooft bei anorganischen wie bei organischen Oxydationen benutzt wird, hat man in letzter Zeit die Methodik vervollkommen. Treten, wie bei der Verbrennung von schwefel- oder halogenhaltigen Stoffen, mehrere Endprodukte nebeneinander auf, so kann man die Endreaktion beschleunigen und ein homogenes Endprodukt erhalten, wenn man die Bombe um eine horizontale Achse dreht. Treten zwischen dem zu oxydierenden Körper und der Hilfssubstanz unliebsame Nebenreaktionen auf, so kann man das nach der „Pythia-Methode“ umgehen: ein Dreifuß aus Platin trägt das Schälchen mit der zu oxydierenden Substanz und steht in einem Schälchen, das das als Initialzündler wirkende Paraffinöl aufnimmt; die Substanz wird also von unten erwärmt, ohne mit der Hilfssubstanz in Berührung zu kommen. So gelang die Bestimmung der Bildungswärme von Bortrioxyd, die nur einmal vor 60 Jahren gemessen war. Die Zahl wurde benutzt, um die Bildungswärme von Diboran zu ermitteln; sie ist auffallenderweise doppelt so groß wie die des viel stabileren Äthans. Die Ursache ist wieder der große Unterschied in der Gitterenergie von Graphit und Bor. Daß die Gitterenergie des Kohlenstoffs abnorm groß ist, geht u. a. daraus hervor, daß die Verbrennungswärme von ganz fein verteiltem Kohlenstoff (beim Lösen von Fe_3C abgeschieden) um 18 kcal, d. h. um 20%, höher ist als die von Graphit (G. Naeser, Düsseldorf)²⁰⁾. Die Gitterenergie von Graphit ist größer als 100 kcal pro g-Atom, das fest aus dem Gitterverband gelöst wird. Die des Bors läßt sich aus Mangel an Daten nur schätzen. Rechnet man die Bildungswärme von C_2H_6 und B_2H_6 auf zwei isolierte Atome B und C um, so wird die Bildungswärme des Äthans weit größer als die des Diborans.

Zum Schluß ging Vortr. auf Versuche ein, aus der Abhängigkeit der Lösungswärme leichtlöslicher Gase (wie SO_2 und NH_3) von der Konzentration Daten für die Hydratationswärme und die Hydratationskonstante abzuleiten.

¹⁹⁾ Stahl u. Eisen 56, 434 [1936].

²⁰⁾ Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 16, 1—7 [1934].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Sondertagung der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des VDCh.

Die Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des VDCh. wird am 19. März 1937 in Berlin um 9.30 Uhr im Großen Saal des VDI-Hauses, Berlin NW 7, eine Sondertagung abhalten, welche das Ziel hat,

„Die Ansprüche an Schmieröle und sonstige Schmiermittel“

zu klären.

Die Vortragsfolge lautet:

1. Regierungsrat Dr. Hagemann: „Die Fragestellung der Vorträge.“
2. Regierungsrat Dr. Noack: „Bericht über die Prüfung von Schmierölen für Kraftfahrzeuge.“
3. Dr. K. O. Müller: „Bericht über Prüfung und Bewertung von Abschmiermitteln für Kraftfahrzeuge.“
4. Dr. G. Baum, Essen: „Anforderungen an Schmieröle für spezifische Arbeitsmaschinen der Stahl- und Eisenindustrie.“
5. Doz. Dr. K. Krekeler, Berlin: „Die Schmierung von Werkzeugmaschinen.“

Bei dieser Veranstaltung sollen in einem beschränkten Kreis von Fachleuten die oben erwähnten Fragen erörtert werden. Es werden daher nur die zuerst eingehenden Anmeldungen berücksichtigt werden können.

Wir bitten die Interessenten, sich bei der Geschäftsstelle des VDCh., Berlin W 35, Potsdamer Straße 103a, umgehend anzumelden. Es wird dann, falls die Teilnehmerzahl nicht überschritten ist, eine Teilnehmerkarte — kostenlos — übersandt werden.

NEUE BÜCHER

Allgemeine Photochemie. Von Prof. Dr. J. Plotnikow. 2. Auflage. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin u. Leipzig 1936. Preis geh. RM. 28,50, geb. RM. 30,—.

Die 2. Auflage der „Allgemeinen Photochemie“ von J. Plotnikow erscheint in vollkommen umgearbeiteter Form und weist gegenüber der im Jahre 1920 erschienenen Auflage einen erheblich erweiterten Umfang auf. Auch die Anordnung des Stoffes hat eine wesentliche Änderung erfahren, indem die Beschreibung der verschiedenen photochemischen Erscheinungen in den Vordergrund geschoben wurde, gegenüber welcher die Theorie mehr zurücktritt.

Dadurch sind zwar verschiedene Angriffspunkte, die die erste Auflage bot, entfallen, aber es sind nicht jene Auffassungen ausgeschieden worden, die dem heutigen Stand der Wissenschaft nicht entsprechen. Die in dem ersten, mit „Sonne und Mensch“ betitelten Teil enthaltenen spekulativen Ausführungen über Nahrungsfragen der Zukunft mögen im Hinblick darauf, daß das Buch, wie es auf dem Titelblatt heißt, in erster Linie für Mediziner, Biologen und Agrikulturchemiker bestimmt sein soll, noch einigermaßen berechtigt erscheinen. Zweifellos irreführend ist es aber, wenn in dem gleichen Kapitel den Ultrarotstrahlen in übertriebener Weise wunderbare, durchdringende Eigenschaften zugeschrieben werden. Möglicherweise geschieht diese Bevorzugung der Ultrarotstrahlen im Hinblick auf einen von dem Verfasser besonders eingehend studierten Streueffekt des Lichtes. Überhaupt enthält das Werk vieles, was mit Photochemie wenig oder nichts zu tun hat, z. B. die Bemerkung über die Nichtverwendbarkeit der UV-Strahlen als „Todesstrahlen“ für Kriegszwecke, über das Riech- und Geschmacksspektrum u. a. Andererseits vermißt der Leser eine ausführlichere, zusammenhängende Darstellung der photographischen Prozesse und der diese bedingenden photochemischen Vorgänge, wofür der Raum durch eine straffere, kritischere Zusammenfassung des Stoffes ohne weiteres zu beschaffen gewesen wäre. Lobend hervorzuheben sind die zahlreichen Literaturzitate, die ein Studium der Quellenliteratur und tiefer schürfende Forschung ermöglichen.