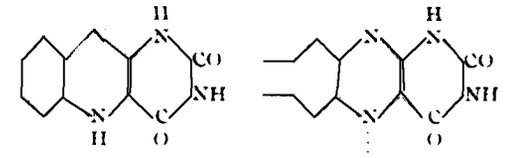

(Leuko-lactoflavin) (Radikal)

Rhodoflavin

Vortr. 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-Hämine 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 Vortr. bei der Untersuchung der Basenreaktionen der Metallcarbonyle von Eisen und Cobalt entdeckten Wasserstoffverbindungen[11]) $H_2Fe(CO)_4$ und $HCo(CO)_4$, flüchtige, dem Nickelcarbonyl $Ni(CO)_4$ vergleichbare Stoffe, besitzen wesentlich allgemeinere Bedeutung. Sie entstehen nämlich auch, ähnlich wie Nickelcarbonyl[12]), durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf schwefelhaltige, normale und komplexe Salze dieser Metalle, wobei das Metallatom — wie bei der betr. Xanthogenatreaktion des 2wertigen Kobalts[11]) (*H. Schulten*) — einer interessanten Valenzdisproportionierung unter Bildung einer reinen Kohlenoxyd-Verbindung unterliegt:

$$9Co(SR_2) + 8CO + 2H_2O = 6Co(SR)_3 + 2HCo(CO)_4 + Co(OH)_2;$$

$$Co(SR)_3 + 6CO + 7OH^- = HCo(CO)_4 + 2CO_3^{--} + 3SR^- + 3H_2O \text{ (alkal.)}$$

(R = organ. Rest).

Intermediär spielen hierbei oft auch CO-haltige Salze mit in elektrochemischem Sinne 1wertigem Metall eine Rolle[13]). Während das verhältnismäßig indifferente Nickelcarbonyl bei solchen Reaktionen schon im alkalischen System ohne weiteres flüchtig ist[12]), 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*[14]) als recht fruchtbar erwiesen; zu den Darstellungsweisen der Carbonyle auf flüssigem Weg gehört außer 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 wurde[15]). — 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 kommt[16]). Vortr. 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.

[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.

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

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

Münchner 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 Molekeln 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 Entladungsrohr das AgCl photochemisch zu dispersem Silber wird, so daß der Chlorknallgasversuch AgCl mit Mg, der Atomversuch aber Ag (hochdispers) mit Mg (kompakt) vergleicht[17]).

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

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

[18]) Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.