

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

WOCHENSCHRIFT FÜR DIE FORTSCHRITTE DER NATURWISSENSCHAFT, DER MEDIZIN UND DER TECHNIK

HERAUSGEGEBEN VON

DR. ARNOLD BERLINER UND PROF. DR. AUGUST PÜTTER

Siebenter Jahrgang.

24. Januar 1919.

Heft 4.

## Zur Kenntnis der chemischen Affinität.

Von Dr. Fritz Ephraim,

a. o. Prof. an der Universität Bern.

Die chemische Affinität, d. h. die Kraft, mit der sich Atome oder Atomgruppen zu Molekülen verbinden, ruft bei ihrer Äußerung Nebenwirkungen hervor, die ihre Messung und somit ihre Erkenntnis außerordentlich erschweren. Würde die Affinität die unter ihrem Einfluß reagierenden Teile ohne weitere Änderung nur aneinander lagern und einen Zusammenhang zwischen ihnen herstellen, der der Trennung einen gewissen Widerstand entgegensetzt, so wäre sie ohne weiteres an der Größe dieses Widerstandes meßbar. Das ist aber schon deshalb nicht immer der Fall, weil in den meisten Fällen die durch die Spaltung entstandenen Reaktionsprodukte eine weitere spontane Veränderung erfahren, deren Reaktionsenergie sich über diejenige lagert, die man ermitteln will, so daß man nicht die Energie eines *Einzelvorganges*, sondern diejenige einer *Summe* von Vorgängen beobachtet. Zerlegen wir zum Beispiel auf irgendeine Weise Chlornatrium in seine Elemente und messen die hierzu verbrauchte Arbeit, so entspricht der gemessenen Arbeit nicht nur der Energieaufwand, der zur *Trennung* des Natriums von dem Chlor notwendig ist, sondern sie enthält auch die Arbeit, die notwendig ist, um die entstandenen Chloratome zu Molekülen zu *vereinigen*, ferner diejenige, die wir brauchen, um die entstandenen Natriumatome zu einer zusammenhängenden Masse zu *agglomerieren*, ebenso auch die, deren wir bedurften, um die Natriumchloridkristalle entgegen der in ihnen herrschenden Kristallisationskraft in ihre Moleküle zu *spalten*, weiterhin diejenige, die die sehr beträchtliche *Volumenänderung* der Atome beim Austritt aus der Verbindung zur Folge hat, u. a. m., d. h. Einzelposten sehr verschiedener Art, die teils positives, teils negatives Vorzeichen haben. Was wir also messen, wenn wir die „Affinität“ eines chemischen Vorganges bestimmen, ist eine Summe sehr verschiedener Kräfte, die wir in die Einzelkomponenten zu zerlegen vorläufig noch nicht mit Sicherheit imstande sind.

Würde der in einem Element enthaltene Posten chemischer Wirksamkeit ohne Nebenerscheinungen und vollständig bei seinen Reaktionen zur Geltung kommen, so sollte die *Reihenfolge* der Reaktionsenergie die gleiche bleiben, wenn wir eine Reihe von Elementen einmal mit dem Elemente a, ein zweites Mal mit dem Ele-

ment b, ein drittes Mal mit dem Element c vereinigen. Dies ist aber nicht der Fall. Benutzt man als Maßstab für die Bildungsenergie der Verbindungen z. B. die bei der Bildung freiwerdende *Wärme*, so findet man *nicht*, daß die Reihenfolge der Wärmetönungen von *Metalchloriden* die gleiche ist, wie die der entsprechenden *Metalloxyde* oder *-sulfide*. Zum Beispiel sinkt die Größe der Bildungswärmen der *Oxyde* in der Reihenfolge  $Mg \rightarrow Al \rightarrow Na$ , die der *Sulfide* aber in der Reihenfolge  $Na \rightarrow Mg \rightarrow Al$ . Die bei der Bildung aus den Elementen stattfindende *Kontraktion* spielt hierbei eine maßgebende Rolle, und diese Kontraktion steht in keinem ganz ersichtlichen Zusammenhang mit der chemischen Natur der Bestandteile.

So ist also das, was günstigsten Falles als Affinität einer Reaktion gemessen werden kann, eine Summe verschiedener Posten. Dadurch ist aber die Beantwortung einer der Hauptfragen der Chemie, *weshalb* eigentlich gewisse Reaktionen sich vollziehen können und andere nicht und *weshalb* gewisse Verbindungen darstellbar sind und andere nicht, sehr erschwert. Diese Frage kann nur gelöst werden, wenn die Größe der *Einzelbestandteile* der chemischen Affinitätswirkung erkannt wird. Zu dieser Lösung Beiträge zu liefern, habe ich mich in den letzten Jahren bemüht<sup>1)</sup>, und ich will im folgenden einiges aus den gewonnenen Resultaten mitteilen.

Wenn man bei Affinitätsbetrachtungen eine größere Reihe sehr gleichartiger Reaktionen vergleicht, so kann man hoffen, daß dabei ein großer Teil der Posten, deren Summe als „Affinität“ auftrat, ebenfalls gleichartig und von sehr ähnlicher Größe wird und daß — günstigenfalls — nur *ein* für die Reaktion besonders typischer Vorgang die Änderung der Affinitätsgröße besonders beeinflusst. Ein Beispiel wird dies klarer machen:

Es gibt zahlreiche Salze, die *Wassermoleküle* zu sogenannten „Kristallwasserverbindungen“ addieren können. Dies Kristallwasser läßt sich durch Erwärmen austreiben, durch Abkühlung aber kann es, einmal ausgetrieben, wieder zur Aufnahme gebracht werden. Nimmt man nun Salze, die chemisch sehr nahe verwandt sind, wie z. B. die Gruppe der *Alaune*, die die Formel  $Me_2SO_4 \cdot Me_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$  besitzen, und mißt man die Arbeit, die notwendig ist, um das

<sup>1)</sup> 21 Mitteilungen „Über die Natur der Nebenvalenzen“, Berichte d. Deutschen Chemischen Gesellschaft 1912—1918; Zeitschr. f. physikal. Chemie 1913.

Kristallwasser aus ihnen zu entfernen, so ist anzunehmen, daß alle Änderungen, die sich außer dem rein chemischen Vorgang der Wasserentziehung beim Erhitzen vollziehen, bei Verwendung *verschiedener* Alaune einander parallel gehen werden. Finden wir z. B. den Energieaufwand, der zur Entwässerung des Cäsiumchromalauns notwendig ist, um eine gewisse Quantität größer als denjenigen, der zur Entwässerung des Kaliumchromalauns genügt, so werden wir schließen, daß diese Energiedifferenz wenigstens ein *relatives* Maß für die Bindungsfestigkeit des Wassers in den beiden Alaunarten ist. Alles andere, was sich in diesen Alaunen bei der Zersetzung vollzieht, wie Formänderung usw., wird in beiden Fällen eine Energie beanspruchen, deren Änderung von Fall zu Fall derjenigen *parallel* geht, die zur Wasserentziehung notwendig ist. Von diesem Gesichtspunkt aus wurden größere Reihen sehr nahe verwandter Körper auf die Affinität hin untersucht, die sie bei analogen Reaktionen zeigen.

Am geeignetsten hierzu erwiesen sich sogenannte „Nebenvalenzverbindungen“, das sind Verbindungen zweier Molekülarten, deren jede für sich allein sehr wohl existieren kann, die nach den älteren Valenzanschauungen „gesättigt“ sind, aber trotzdem auch noch mit anderen „gesättigten“ Verbindungen zusammentreten können. Solcherlei Verbindungen sind z. B. die schon erwähnten *Kristallwasserverbindungen*. Das Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ist ein wohlbekannter, durchaus beständiger und „gesättigter“ Körper. Ebenso sind über die Existenzfähigkeit des Wassers an sich keine Worte zu verlieren. Dennoch vereinigt sich  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lebhaft mit zehn Molekülen Wasser zum „Glaubersalz“,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Aus ihm kann man das Wasser durch Erhitzen wieder austreiben. Solcher Kristallwasserverbindungen gibt es eine sehr große Zahl. Noch größer ist die Zahl der „Kristallammoniak“, Körper, die additionell aus Salz und Ammoniak zusammengesetzt sind, in ihre Bestandteile zerlegbar und daraus wieder regenerierbar sind. Auch Alkohol, Schwefeldioxyd und sehr zahlreiche andere Substanzen können additionell mit Salzen zu Nebenvalenzverbindungen zusammentreten, und da dies alles Körper sind, die für sich allein weder basischen noch sauren Charakter haben, so bezeichnet man sie als „Neutralteile“.

Für die im folgenden beschriebenen Versuche waren nun am günstigsten Nebenvalenzverbindungen, deren Neutralteile *gasförmig* sind, z. B. Ammoniakate. Die Affinität der Ammoniakbindung ließ sich auf Grund folgender Überlegung feststellen:

Man kann sich vorstellen, daß im fertigen Molekül zwei Kräfte einander entgegenwirken. Die eine ist die Affinitätskraft, welche die Teile des Moleküls zusammenhält, die andere ist die durch die Wärmeschwingungen der Komponenten hervorgerufene lebendige Kraft, die das Molekül

auseinanderzureißen sucht. Mit steigender Temperatur werden die Wärmeschwingungen größer und schließlich überwinden sie die Affinitätskraft: der Körper zerfällt. Es muß aber eine Temperatur geben, bei der die Affinitätskraft den Wärmeschwingungen gerade die Wage hält und deren Überschreitung um ein geringes den Zerfall bewirkt. Diese Temperatur nennt man die *Dissoziationstemperatur*. Sie wird, je nach dem herrschenden Druck, verschieden hoch liegen, indem verstärkter Druck die Schwingungen und somit den Zerfall behindert. Arbeitet man aber immer unter konstantem Druck, z. B. unter Atmosphärendruck, so braucht man den Druckeinfluß, als stets gleich groß, nicht mehr in Rechnung zu stellen. Unter solchen Verhältnissen wird also die zum Zerfall nötige Temperatur um so höher liegen, je größer die zusammenhaltende Affinitätskraft ist, und die Zerfallstemperatur ist so ein zum mindesten relativer Maßstab für die Größe der Affinität. Ist der eine der durch den Zerfall entstehenden Körper gasförmig — und das ist bei Ammoniakaten der Fall —, so kann man die Zerfallstemperatur messen, indem man den Körper in ein Vakuum sperrt, ein Manometer anschließt und so hoch erhitzt, daß sich Atmosphärendruck herausbildet. Die Ammoniakgleichgewichte sind reversibel: kühlt man wieder ab, so wird das Ammoniak von dem zersetzten Produkt wieder aufgenommen. Die Ammoniakentwicklung erfolgt also nur immer bis zu einem bestimmten Gleichgewicht und ist darum für die Vergleichung so bequem. Würde man eine Reaktion, die keinem Gleichgewicht unterliegt, wie etwa die Gasentwicklung bei der Verkohlungs des Holzes, hierfür anzuwenden suchen, so würde man keine verwertbaren Resultate bekommen.

Eines der wichtigsten Resultate, das sich nun bei diesen Untersuchungen ergeben hat, ist die Auffindungen eines *Zusammenhanges* zwischen der *Affinität* und der *räumlichen Größe* der Molekularkomponenten. Um dies zunächst für die erwähnten Metallammoniakate zu erläutern, diene die folgende Tabelle:

Verbindung	$t$	$v$	$\sqrt[3]{t \cdot v}$
$\text{NiJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	225,5°	6,6	14,84
$\text{CoJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	188°	6,8	14,62
$\text{FeJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	174°	7,1	14,71
$\text{MnJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	164°	7,4	14,81
$\text{ZnJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	55,5°	9,1	14,45
$\text{CdJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	97,5°	12,9	16,86

In dieser Tabelle bedeutet  $t$  die Temperatur, bei der die Verbindung zerfällt (unter 500 mm Druck),  $v$  bedeutet das *Atomvolumen* des in dem Salz enthaltenen Metalls, d. h. die Anzahl von Kubikzentimetern, die eine dem Atomgewicht entsprechende Grammange einnimmt. Man sieht ohne weiteres: mit *steigendem* Atomvolumen fällt

die Zerfallstemperatur, und in welcher Weise dies geschieht, zeigt die letzte Spalte, das Produkt aus absoluter Zerfallstemperatur und Atomvolumen (hier in Form der dritten Wurzeln angegeben) ist sehr annähernd konstant.

Daß diese Verhältnisse nicht etwa nur zufällig für die Jodidammoniakate zutreffen, sondern auch für zahlreiche andere Gruppen von Ammoniakaten, kann hier nur erwähnt werden. (Näheres in den Originalabhandlungen.)

Eine allgemeine Gültigkeit der obigen Gesetzmäßigkeit würde zur Folge haben, daß man

1. die Dissoziationstemperatur aller solcher Verbindungen zum voraus berechnen könnte, wenn man diejenige einer Verbindung und das Atomvolumen des Metalls kennt, und daß man

2. die unbekannten Atomvolumina aus den Dissoziationstemperaturen berechnen kann. Wie weit dies zutrifft, zeigt das folgende Beispiel:

Verbindung	Dissoz.-Temp. Gef. bei 500 mm	$\sqrt[3]{t} \cdot \sqrt[3]{v}$	Ber. Dissoz.-Temp., wenn $\sqrt[3]{t} \cdot \sqrt[3]{v} = 13,8$	Gef. $v$	Ber. $v$
NiSO <sub>4</sub> · 6 NH <sub>3</sub> . . . . .	398°	13,8	400°	6,6	6,3
CoSO <sub>4</sub> · 6 NH <sub>3</sub> . . . . .	378,5°	13,7	388°	6,8	6,8
FeSO <sub>4</sub> · 6 NH <sub>3</sub> . . . . .	369°	13,8	370°	7,1	7,2
CuSO <sub>4</sub> · 5 NH <sub>3</sub> . . . . .	364,5°	13,8	370°	7,1	7,4
MnSO <sub>4</sub> · 6 NH <sub>3</sub> . . . . .	340°	13,6	355°	7,4	7,8
ZnSO <sub>4</sub> · 5 NH <sub>3</sub> . . . . .	282°	13,7	289°	9,1	9,3
CdSO <sub>4</sub> · 6 NH <sub>3</sub> . . . . .	323,5°	16,1	370°	12,9	8,5

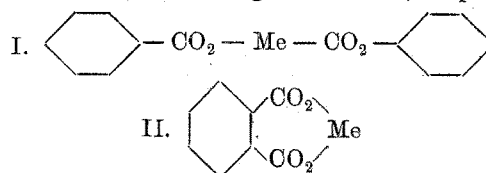
Man sieht in der Tat, daß diese Vorausberechnungen weitgehend möglich sind. Daß die gefundenen und berechneten Zahlen nicht noch besser stimmen, rührt einerseits von den nicht unwesentlichen unvermeidlichen Fehlern der Versuche her, andererseits davon, daß die untersuchten Körper je nach ihrer Herstellung, Körnung usw. etwas wechselnde Beständigkeit besitzen. Interessant ist, daß in beiden Tabellen die Werte für Cadmium ganz unzutreffend sind, und es muß hinzugefügt werden, daß dies auch bei allen anderen Verbindungen dieses Metalls immer wieder beobachtet wurde; aber immer ist die Differenz zwischen gefundenen und berechneten Werten ganz gleichartig, und dies nötigt zu dem Schlusse, daß der angewandte Wert für das Atomvolumen des Cadmiums falsch ist. Verwendet man statt seiner den Wert 8,5, so erhält man in sämtlichen Fällen befriedigende Zahlen. Nun erleiden alle Elemente beim Zusammentritt zu Verbindungen Kontraktion, und es darf wohl aus obigem gefolgert werden, daß diese Kontraktion bei den übrigen Metallen einigermaßen gleichmäßig, beim Cadmium aber stärker vor sich geht. In kleinem lassen sich auch bei den andern Metallen diese Abweichungen vom Mittelwert mit Regelmäßigkeit feststellen, z. B. ist der für die Nickelsalze errechnete

Wert für  $\sqrt[3]{t} \cdot \sqrt[3]{v}$  mit Regelmäßigkeit um ein wenig zu hoch, aber nur um ein unbedeutendes. Das Nickelatom kontrahiert sich also ein wenig

geringer, als seine Verwandten bei dem Eintritt in Verbindungen.

Ist im vorhergehenden der Einfluß des metallischen Bestandteiles des Salzes auf die Stabilität der Verbindung besprochen worden, so ist nunmehr die Frage zu erledigen, welchen Einfluß die Natur des Säurerestes auf die Beständigkeit besitzt. Einer früher allgemeinen Anschauung zufolge sollte die Beständigkeit um so größer sein, je ausgeprägter sauer der negative Rest ist. Diese Anschauung — aus der geistvollen und auf vielen Gebieten fruchtbaren Betrachtungsweise von Abegg und Bodländer über die Natur der chemischen Reaktivität erwachsen — hat sich aber für die hier betrachteten Verbindungsklassen als unzutreffend erwiesen. Sehr wahrscheinlich spielt auch hier die räumliche Größe des sauren Bestandteiles eine große Rolle, aber ihre Wirkung kann

nicht ganz eindeutig erkannt werden. Denn bei zusammengesetzten Säureresten, bei solchen, die aus einer größeren Zahl von Atomen bestehen, wird man nicht das Gesamtvolumen des Säurerestes in Rechnung stellen dürfen, sondern diejenigen seiner Teile, die dem Metall näher stehen, werden eine intensivere Wirkung ausüben, als die räumlich entfernteren. Immerhin konnte ohne jeden Zweifel gezeigt werden, daß bei besonders großen Säureresten auch die Aufnahmefähigkeit für die Neutralteile besonders gesteigert ist. Besonders groß sind die Reste organischer, vor allem aromatischer Säuren, die sich durchaus nicht immer durch erhebliche Stärke auszeichnen. Salze dieser Säuren addieren nun eine ungewöhnlich große Zahl von Neutralteilen. Am günstigsten gestalten sich die Verhältnisse, wenn das Metall in den Säurerest gewissermaßen eingebaut ist. Das ist der Fall, wenn ein mehrwertiges Metallatom an mehrere Moleküle einbasischer Säuren gebunden ist (Beispiel 1), nicht aber, wenn es mit zweibasischen Säuren Salze gebildet hat (Beispiel 2).



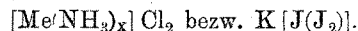
Man muß sich vorstellen, daß im Beispiel I das Metall gewissermaßen in einer Grube liegt,

die durch die Neutralteile ausgefüllt werden kann, während im Beispiel II eine solche Grube nicht vorhanden ist, sondern das Metall frei liegt. Je größer die Grube, um so bequemer können die Neutralteile in ihr Platz finden. Die chemische Affinität kommt hier erst zur Geltung durch günstige räumliche Verhältnisse im Molekül. Es läßt sich sehr gut zeigen, wie sie sich bei Umbau der Grube im Molekül der obigen Anschauung nach ändert. Dieser Anschauung nach können also Affinitätskräfte im Molekül latent bleiben, wenn ihnen durch günstige räumliche Verhältnisse keine Möglichkeit gegeben wird, sich zu offenbaren. Auf Grund dieser Auffassung gelang es, durch geeigneten Grubenbau Molekül-aggregationen zu realisieren, die bisher kaum für existenzfähig gehalten wurden. Als Arbeits-hypothese also hat sich die obige Auffassung wenigstens gut bewährt. (Sie gibt uns nun gleichzeitig die Erklärung für die Volumwirkung der Metalle, die wir vorhin kennen gelernt haben: die Neutralteile haben gleichsam als Füllmaterial zu dienen, um Unebenheiten des Moleküls zu verstreichen und dieses räumlich so symmetrisch als möglich zu machen. Sie können dies natürlich nur, wenn neben der räumlichen Möglichkeit noch eine chemische Neigung einhergeht.)

Nummehr wird es uns nicht wundernehmen, daß auch die Haftfestigkeit des *Neutralteils* wesentlich von seiner *Größe* abhängt. Die obigen Regeln gelten nicht etwa nur für Ammoniak — dann hätte ja die ganze Beobachtung nur sehr spezielle Bedeutung —, sondern ihr Anwendungsgebiet geht wesentlich weiter, zum mindesten umfaßt es die zahllosen Kristallwasser- und Kristallalkoholverbindungen, sicher aber auch noch sehr viele andere. Dennoch ist auch hier die Erklärung und die experimentelle Untersuchung beim Ammoniak am bequemsten. Ersetzt man in ihm die Wasserstoffatome durch andere Reste, wie Methyl-, Äthyl- usw.-Gruppen, so wächst sein Volumen. In einer Grube, in der etwa sechs Ammoniakmoleküle Platz hatten, können nur vier Methylaminmoleküle oder zwei Trimethylaminmoleküle untergebracht werden. So nimmt die Affinität vom Ammoniak über das Methylamin zum Trimethylamin ab. (Man könnte auch dies mit dem elektrochemischen Charakter der Neutralteile zu erklären versuchen, ein großes Untersuchungsmaterial zeigte jedoch, daß man damit einen Trugschluß getan hätte. Auch viele andere physikalische Eigenschaften, wie z. B. die Dielektrizitätskonstante, zeigen einen wesentlich kleineren Einfluß auf die Haftfestigkeit, als die räumliche Größe.)

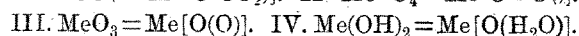
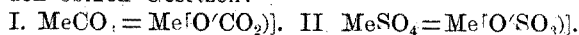
Aus verschiedenen Anzeichen wissen wir, daß der Neutralteil sich meist nicht dem Gesamtmolekül als solchem, sondern einer bestimmten Partie desselben anschließt. Für die oben erwähnten Ammoniakate z. B. steht mit Sicherheit fest, daß das Ammoniak überwiegend an das *Metall* gekettet ist, während in anderen Fällen, zum Bei-

spiel bei den Alkalipolyjodiden, der Neutralteil am *Jod* sitzt. Man drückt dies durch folgende Schreibart aus:



Im ersten Fall ist das Kation komplex, im zweiten das Anion. Bei den komplexen *Kationen* wächst nun durchgehends die *Haftfestigkeit* des Neutralteils mit *Verkleinerung* des Metalles. (Das kommt daher, daß die Metalle solcher komplexen Ionen *immer* ein kleineres Volumen haben als die Säurereste, daß sie also das Grubenzentrum darstellen. Wäre ihr Volumen größer, so wäre überhaupt die Entstehung eines komplexen Kations räumlich schwer denkbar. In der Tat gibt es keine oder nur sehr instabile komplexe Kationen, die ein Metall mit sehr großem Volumen, z. B. ein Alkalimetall, enthalten.) Umgekehrt ist die Stabilität komplexer *Anionen* begünstigt, wenn das Volumen des Metalls groß (Alkalimetall) ist. (Diese Folgerung befindet sich vollkommen im Einklang mit den Tatsachen und konnte noch im einzelnen durch Beständigkeitsmessungen zahlenmäßig erwiesen werden.) Es folgt daraus: in Fällen der angeführten Art müssen die Stabilitätsverhältnisse im komplexen *Kation* gerade umgekehrt sein, wie im komplexen *Anion*: Verkleinerung, die hier begünstigend wirkt, wirkt dort erschwerend. Systematische Durchprüfung der Stabilitätsverhältnisse in einer Gruppe komplexer Verbindungen *läßt also ermitteln, ob der Neutralteil an das Anion oder an das Kation gebunden ist*. Hier haben wir einen Weg zu Konstitutionsbestimmungen in festen Körpern.

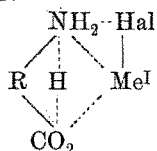
Von Wichtigkeit ist, daß diese Verhältnisse sich nicht auf das Gebiet der eigentlichen Komplexverbindungen beschränken, sondern überall dort gelten, wo ein Körper durch Hitzeeinwirkung spaltbar ist, derart, daß die Spaltung zu einem Gleichgewicht führt. Dies ist nun aber bei außerordentlich vielen Verbindungen der Fall. Erinnert sei zum Beispiel nur an zahlreiche Salze: Karbonate zerfallen unter Wärmewirkung in Oxyd und Kohlendioxyd (I), Sulfate in Oxyd und Schwefeltrioxyd (II), Peroxyde in Oxyd und Sauerstoff (III), Basen in Oxyd und Wasser (IV), sie können also in folgender Weise als Komplexverbindungen betrachtet werden und sie unterliegen in ihrer Beständigkeit den obigen Gesetzen:



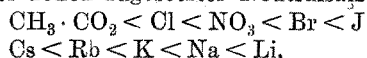
Im folgenden möchte ich noch an einem komplizierteren Fall ein Beispiel für die *Verwendbarkeit* der Beobachtung geben, daß sich die Beständigkeit der Komplexverbindungen bei komplexem Anion *umgekehrt* verhält wie bei komplexem Kation: Neutral reagierende Salze — sie haben bekanntlich bedeutenden Einfluß auf physiologisch-chemische Vorgänge — bilden mit den Aminosäuren des Eiweißes Komplexe.

Ich bin nun geneigt, anzunehmen, daß die Art, in der diese Komplexbildung eintritt, von wesentlichem Einfluß auf zahlreiche, bisher unerklärte Erscheinungen ist. Im folgenden sei eine Erklärung dafür gegeben, warum sich die Fähigkeit von Neutralsalz-Reihen, Aminosäuren auszusalzen, auf Zusatz von Säure- oder Alkalispuren umkehrt.

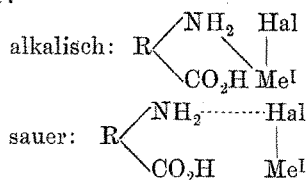
Daß Neutralsalze mit Aminosäuren komplexe Verbindungen zu geben vermögen, hat in neuerer Zeit besonders Pfeiffer gezeigt. Für diese Komplexe, etwa mit Halogeniden, möchte ich folgende Formel vorschlagen:



Metall und Carboxyl-Wasserstoff teilen sich danach in die Absättigung der  $\text{NH}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Gruppe. Nach Versuchen von Höber erweist sich nun die Fällbarkeit sauren Eiweißes durch Neutralsalze in folgender Weise abhängig von der Natur der Ionen zugesetzter Neutralsalze:



Verwendet man aber *alkalisches* Eiweiß, so kehrt sich die Reihenfolge der Fällungswirksamkeit *genau in ihr Gegenteil um*. Derartige Umkehrungen erklären sich, wenn man für etwaige Komplexbildung mit sauren bzw. alkalischen Aminosäuren folgende Formulierung zugrunde legt:



In alkalischer Lösung sind diese Komplexe vergleichbar den Metallammoniak, in denen das Amin in  $\text{Me Hal}$  kationisch gebunden ist. Dementsprechend können die Folgerungen, die bei den Hexamminen gefunden wurden, auf diese Produkte übertragen werden: ihre Beständigkeit sinkt mit steigendem Atomvolumen des Zentralmetalls, in der Tat hat das Cäsium die größte ausfällende Wirkung. Von den Anionen hat das Jod die geringste ausfällende Wirkung, wie sich auch die Hexamminkomplexe mit Jodiden als die beständigsten erwiesen.

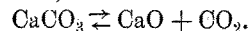
Ist die Lösung aber *sauer*, so wird keine Metallammoniak-ähnliche Verbindung entstehen können. Die Aminogruppe wird ihren Einfluß dann, wenn überhaupt noch solcher besteht, hauptsächlich auf den negativen Teil des Salz-moleküls ausüben, wir werden also einen anionischen Komplex haben und die Folge wird sein, daß sich alle Beständigkeitsverhältnisse ins Gegenteil verkehren.

Solche Reihen, wie die oben angeführten, lassen sich nicht nur für die Fällung von Eiweißarten aufstellen, sondern auch für Dinge

ganz anderer Art, z. B. kehrt sich die Reihenfolge der Beeinflussung der Esterkatalyse durch Zusatz von Fremdionen um, wenn man von saurer Lösung zu alkalischer übergeht; das gleiche gilt für die Rohrzucker-Inversion. Daß auch gewisse *physiologische Vorgänge*, wie die Hämolyse und die Muskeleirregung, durch Ionenvariation in ganz analoger Weise beeinflussbar sind, dürfte vielleicht auf die Natur dieser Vorgänge einmal etwas mehr Licht werfen.

Die Mehrzahl der Schlüsse, die aus der hier besprochenen Reihe von Experimentalarbeiten gezogen worden sind, gründet sich auf Beziehungen zwischen den *Dissoziationstemperaturen* der Verbindungen. Es ist vielleicht nicht überflüssig, hier an einem Beispiel zu erläutern, wie groß der Vergleichswert der Dissoziationstemperaturen ist, da es sich, wie gesagt, um Vergleiche verschiedenartigster Substanzen handelt und von vornherein nicht feststeht, wieweit solche Vergleiche zulässig und von Wert sind.

Betrachten wir eines der hier in Betracht kommenden Dissoziationsgleichgewichte, etwa das des Calciumkarbonates,



Denken wir uns Calciumkarbonat in einem abgeschlossenen Raum erhitzt, so sendet es Kohlendioxidmoleküle in diesen Raum, die auf ihren Bahnen an die Wandungen oder an andere Moleküle anprallen können und so unter Umständen wieder auf das von ihnen verlassene Calciumoxyd zurückfahren und von diesem wieder zu Karbonat aufgenommen werden können. Je länger die Dissoziation dauert, um so mehr Kohlendioxidmoleküle werden sich im Raum befinden, um so größer wird aber auch die Zahl derjenigen sein, die wieder vom Restkörper aufgenommen wird. Hat ihre Konzentration im Gasraum eine gewisse Grenze erreicht, so wird der Dissoziationsvorgang nicht mehr zu einer Vermehrung der Moleküle daselbst führen können, da die Dissoziation mit etwa gleicher Geschwindigkeit fortgeht, die Wiederaufnahme aber durch die Zahl der zurückfliegenden Moleküle gesteigert wird. Es wird ein Zustand eintreten, bei dem ebensoviel Moleküle in den Raum entweichen, wie wieder in den Restkörper zurückkehren, und dieser Zustand entspricht dem Gleichgewicht. Hätten wir mehr Gasmoleküle im Raum als der Gleichgewichtszustand verlangt, so würde sich ihre Zahl durch Wiederaufnahme bald verringern; hätten wir aber zu wenig, so würde sie sich bis zu der Gleichgewichtsmenge wieder vermehren. Diese Verhältnisse entsprechen vollkommen denjenigen, die beim *Verdampfen einer Flüssigkeit* im abgeschlossenen Raum auftreten. Auch die Flüssigkeit sendet Moleküle in den Raum, die auf ihren Bahnen wieder in die Flüssigkeit zurückkehren und von ihr wieder aufgenommen werden. Man zog schon früher hieraus den Schluß, daß die Dissoziation im reversiblen

Gleichgewicht dem Verdampfungsvorgang sehr weitgehend ähnlich ist. Ist dies aber der Fall, so sollten sich Gesetze, die für die Verdampfung gelten, auch bei Dissoziationen der geschilderten Art wiederfinden. In den vorliegenden Arbeiten wurde nun gezeigt, daß dies wirklich weitgehend der Fall ist.

Die Zahl der im Gasraum befindlichen Moleküle läßt sich durch den daselbst herrschenden Druck bestimmen. Ramsay und Young fanden nun für verdampfende Flüssigkeiten bereits vor längerer Zeit, daß die zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen chemisch nahestehender Körper in konstantem Verhältnis stehen. Diese Siederegel läßt sich nun, und dies ist bemerkenswert, aufs beste auch als Dissoziationsregel verwenden. Folgendes Beispiel wird dies erläutern, in dem für entsprechende Drucke die Dissoziationstemperaturen der Hexaammoniakate von Cadmiumjodid und -bromid durch einander dividiert sind und vorzügliche Konstanz ergeben:

Druck in mm	Dissoziationstemp. des		$T_{J_2} : T_{Br_2}$
	$CdJ_2 \cdot 6 NH_3$	$CdBr_2 \cdot 6 NH_3$	
103	339°	318°	1,066
138	344°	328°	1,066
192	350,5°	329°	1,065
246	356°	333,5°	1,067
344	359,5°	340°	1,066
535	372,3°	349°	1,067
700	379°	355,3°	1,067
780	381,5°	357,3°	1,063

Mittel: 1,066

Diese Regel erwies sich nun nicht nur als gültig zwischen zwei so nahe verwandten Körpern, wie die obigen beiden Hexaammoniakate es sind, sondern auch für Verbindungen von weit größerer Verschiedenheit. Zunächst kann man Ammo-

niakate sehr verschiedener Sättigungsstufe nach ihr vergleichen, zum Beispiel Hexa- mit Tetraammoniakaten, ohne daß wesentlich größere Abweichungen auftreten. Dann aber gilt sie, ebenso wie für Ammoniakate für alle Reihen von Verbindungen, die einer der obigen ähnlichen Dissoziation unterliegen. Schließlich aber, und dies führt am weitesten, kann man ihre Wirksamkeit in kaum beeinträchtigter Weise feststellen, wenn man Körper vergleicht, aus denen Gase ganz verschiedener Natur austreten. In der folgenden Tabelle werden mit den Dissoziationstemperaturen des Zinkchlorid-Hexaammoniakates (I) die Dissoziationen des Cäsiumperbromides (II), des Cäsiumtetrasulfons (III), des sauren salzsauren Nitrodimethylanilins (IV) und des Baryumperoxyds (V) verglichen, deren Zersetzungsgleichungen hier zunächst zusammengestellt seien:

- I.  $ZnCl_2 \cdot 6 NH_3 \rightleftharpoons ZnCl_2 \cdot 4 NH_3 + 2 NH_3$ .
- II.  $CsBr_3 \rightleftharpoons CsBr + Br_2$ .
- III.  $CsJ \cdot 4 SO_2 \rightleftharpoons CsJ \cdot 2 SO_2 + 2 SO_2$ .
- IV.  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2 HCl \rightleftharpoons NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl + HCl$ .
- V.  $BaO_2 \rightleftharpoons BaO + O$ .

Es handelt sich hier um Reaktionen sehr verschiedener Art, wie schon aus der Natur der entwickelten Gase, Ammoniak, Brom, Schwefeldioxyd, Salzsäure und Sauerstoff, hervorgeht, und dennoch liefert jeder Körper eine Tensionskurve, die mit der des Zinkchloridammoniaks so völlig vergleichbar ist, daß die Quotienten der zu gleichem Druck gehörigen Dissoziationstemperaturen innerhalb der Messungsfehler als konstant gelten können.

Die folgende Tabelle zeigt die zu den in der ersten Spalte vermerkten Drucken gehörigen Dissoziationstemperaturen und die Quotienten aus den Dissoziationstemperaturen des Zinkchloridammoniaks und der Vergleichsverbindung:

Druck in mm	$ZnCl_2 \cdot 6 NH_3$	$CsBr_3$	$T_{CsBr_3} : T_{ZnCl_2 \cdot 6 NH_3}$	$CsJ \cdot 4 SO_2$	$T_{CsJ \cdot 4 SO_2} : T_{ZnCl_2 \cdot 6 NH_3}$
200	34°	115°	1,264	— 4,5°	1,143
300	41°	125°	1,267	2°	1,141
400	46,5°	132°	1,267	6,5°	1,143
500	51°	137°	1,266	10°	1,145
600	55°	141°	1,262	13°	1,147
700	57,5°	145°	1,265	15,5°	1,146

Mittel: 1,265

1,144

Druck in mm	$C_6H_4(NO_2) \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2 HCl$	$T_{Zn...} : T_{C_6H_4...}$	$BaO_2$	$T_{BaO_2} : T_{Zn...}$
200	30°	1,013	717°	3,227
300	37°	1,013	741,5°	3,231
400	42°	1,014	759°	3,230
500	46°	1,016	774°	3,231
600	49,5°	1,017	784°	3,222
700	53°	1,014	792°	3,223

Mittel: 1,014

3,227

Man sieht übrigens leicht ein, daß diese Regel nicht nur theoretische Wichtigkeit hat, sondern insofern auch praktische, als mit ihrer Hilfe die Berechnung von Dissoziationstemperaturen bei beliebigen Drucken möglich wird, wenn die Dissoziationstemperatur für irgendeinen Druck festgestellt wurde. Da viele Verbindungen bei den Temperaturen, bei denen sie Atmosphärendruck besitzen würden, schon längst anderweitig zerfallen sind, so gibt sie ein Mittel in die Hand, durch Bestimmung des Druckes bei einer sehr

niedrigen Temperatur den zum Atmosphärendruck gehörigen Temperaturpunkt zu extrapolieren oder ganz allgemein das Existenzgebiet von Verbindungen durch Aufnahme eines einzigen Druck-Temperaturpunktes festzulegen. Daß es auf diese Weise gelingt, die Unmöglichkeit der Existenz gewisser, früher wiederholt gesuchter Verbindungen rein theoretisch festzustellen, mag hier nur angedeutet werden. —

Zweierlei Dinge wurden im Vorangehenden hervorgehoben: der *räumliche Einfluß*, den die Moleküle und ihre Teile auf die Betätigung chemischer Affinität haben und die Möglichkeit, nach Kenntnis gewisser Regeln die *Existenzfähigkeit* und die *Konstitution* chemischer Verbindungen mit einigem Erfolge zu betrachten. Es sind nicht die einzigen Resultate der besprochenen Versuchsreihe; über andere soll bei späterer Gelegenheit berichtet werden.

## Die natürliche Nahrung der Kleinkrebse.

Von Prof. Dr. phil. et med. A. Pütter, Bonn.

Seit ich im Jahre 1907 zuerst die Ansicht vertreten habe, daß die Algen für die Ernährung der Wassertiere unzureichend seien und daß als wichtigste Nahrungsquelle für große Gruppen dieser Tiere gelöste organische Stoffe anzusehen sind, wie sie in kaum einem natürlichen Wasser fehlen, ist die Frage von mehreren Forschern behandelt, aber meines Erachtens nur wenig gefördert worden<sup>1)</sup>.

Es handelt sich um zwei Fragen, die grundsätzlich zu trennen sind:

1. Stellen die pflanzlichen Organismen, Algen und grüne Flagellaten, in der Tat die Nahrung der Wassertiere — aller oder bestimmter Gruppen — dar? und wenn dies nicht der Fall ist:

2. Welche Stoffe sind dann die Nährstoffe der heterotropen Organismen des Meeres und der Binnengewässer?

Was die erste Frage anlangt, so haben die Untersuchungen der letzten Jahre mit stets zunehmender Klarheit gezeigt, daß meine Behauptung, wonach die Algen (und grünen Flagellaten) nicht als hinreichende Nahrung der Wassertiere anzusehen sind, *völlig zu Recht besteht*.

Eine neue Arbeit, in der *Naumann*<sup>2)</sup> die Frage der Nahrung der Kleinkrebse in den Humusgewässern Schwedens erörtert, gibt mir Gelegenheit, den Gegenstand nochmals kurz zu berühren.

Die Humusgewässer zeichnen sich durch ein im Verhältnis zu dem ärmlichen Pflanzenleben

sehr reiches tierisches Plankton aus. Die Hauptrolle im Zooplankton spielen die Kleinkrebse, und so hat *Naumann* durchaus recht, wenn er in der Beantwortung der Frage, wie und wovon sie sich ernähren, zugleich im wesentlichen die Beantwortung der Frage sieht, welche Nahrungsquellen für das Zooplankton überhaupt von maßgebender Bedeutung sind. *Naumanns* Studien geben nun wieder einen schönen Beweis dafür, daß die Algen keine nennenswerte Rolle bei der Ernährung der Kleinkrebse spielen.

Gegen die Möglichkeit, aus Darmuntersuchungen die Nahrung der Kleinkrebse zu ermitteln, sprach die in der Literatur vertretene Auffassung, daß die Tiere ihre Nahrung mit Hilfe der Mundwerkzeuge zermahlen, so daß man also leicht Täuschungen über die Art der Nahrung ausgesetzt sei, da sie nur im zertrümmerten Zustande in den Darm gelange und dann kaum in ihrer Art zu erkennen sei.

Entgegen dieser Anschauung fand *Naumann*, daß die Daphniden die Körper, die sie in ihren Darm aufnehmen, *nicht* mit den Mundwerkzeugen zermahlen. Sie filtrieren alle Schwebekörper, die unterhalb einer gewissen Größe (etwa 10—20  $\mu$ ) sind, in sehr vollkommener Weise, aber *völlig wahllos* ab und verschlucken den Filtrerrückstand. Infolgedessen finden sich im Darm ebensogut Karminkörnchen, Stärkekörner oder pulverisiertes See-Erz, das der Kulturflüssigkeit zugesetzt wurde, wie Algen, die in Rohkulturen geboten wurden oder an den natürlichen Fundorten lebten. Daneben fehlt niemals Detritus in wechselnder Menge und Beschaffenheit. Besonders in den Humusgewässern treten die Algen als Bestandteile des Darminhaltes stark zurück und der Detritus überwiegt. Zur Kennzeichnung der Art des Detritus gibt *Naumann* nur an, daß er eine starke Berlinerblaureaktion zeigt, also dreiwertiges Eisen enthält.

Die Untersuchung des Filtrerrückstandes im Kiemenkorbe vor dem Munde ergibt dieselben Körper, wie sie sich im Darm finden, nur kommen noch einzelne zartere Flagellaten hinzu, die im Darm zerfallen.

Während sich meine Behauptung von der sehr geringen Rolle der Algen bei der Ernährung der Kleinkrebse auf quantitative Überlegungen gründete, auf das Mißverhältnis zwischen der geringen Zahl der Algen, die man im Darm findet und die demnach als Nahrung dienen *könnten* und dem hohen Nahrungsbedarf, der sich aus dem Sauerstoffverbrauch ergibt, bringt *Naumann* einen qualitativen Beweis. Seine Feststellung geht noch weiter als meine Behauptung, denn er bringt den bündigen Nachweis, daß die sämtlichen Algen, auch die zarteren, keinerlei morphologisch nachweisbare Veränderungen im Darm erleiden, daß sie *völlig unverdaut den Darm passieren*. Hiermit ist also erwiesen, daß die Körper dieser Algen *keinerlei Bedeutung als Nahrung für die Kleinkrebse haben*.

<sup>1)</sup> A. Pütter, Zeitschr. f. allgem. Physiol. Bd. 7, 1907, S. 283—320 und S. 321—368. — A. Pütter, Die Ernährung der Wassertiere und der Stoffhaushalt der Gewässer. Jena, bei Gustav Fischer 1909.

<sup>2)</sup> Einar Naumann, Über die natürliche Nahrung des limnischen Zooplanktons. Lunds Universitets Årsskrift N: F. Afd. 2, Bd. 14, Nr. 31, Lund 1918.