

sofort ein erheblicher Stickstoffverlust ein, am ersten Tage von 3,8 g, dann allmählich abnehmend: 2,1 - 1,9 - 1,9 - 1,9 - 1,9 - 1,4 - 0,8 - 0,8 g. Nunmehr wurde wieder die Arbeit ausgesetzt bei gleicher Ernährung, der Stickstoffverlust betrug im Mittel von vier Tagen dabei 0,5 g. In der nun folgenden neun-tägigen Arbeitsperiode wurde wiederum täglich die Radtour von 50 km ausgeführt, zur Nahrung wurden aber 1600 ccm Wein = 105 g Alkohol zugelegt; die Energie des Alkohols entspricht gerade der für die Radtour erforderlichen Energie. In den ersten drei Tagen dieser Periode war die Stickstoffbilanz deutlich negativ, die Verluste betragen 1,8 - 1,1 - 1,1 g, entsprechend der mehrfach beobachteten Tatsache, daß im Anfang der Alkoholaufnahme ein eiweißschädigender Einfluß auftritt. Dann aber folgte positive Stickstoffbilanz 0,9 - 0,9 - 0,9 - 0,9 - 0,8 - 0,8 g. Der Alkohol hatte also das Defizit der Nahrung nicht nur gedeckt, sondern sogar noch einen Eiweißansatz herbeigeführt. In einer Nachperiode, in der wieder die anfängliche Nahrung ohne Alkohol bei gewöhnlicher Laboratoriumstätigkeit genommen wurde, betrug der Stickstoffverlust wieder durchschnittlich 0,5 g pro Tag.

Aus diesen Versuchen folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Energie des Alkohols vom Körper für die Zwecke der Muskelarbeit ausgenützt wird. Die ausführliche Mitteilung der Versuchsergebnisse erfolgt in der Doktorarbeit von Krieger (Münster 1913) sowie in Pflügers Archiv Band 151, 1913, Seite 479.

---

### Sitzung vom 28. Mai 1913.

Vorsitzender: Geheimrat Salkowski.

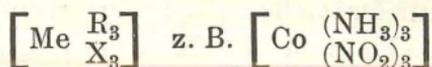
1. Herr H. Ley:

#### Über innere Complexsalze.

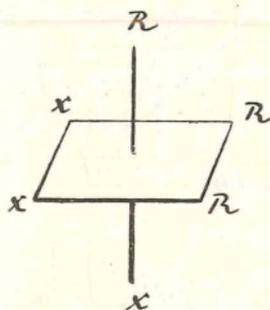
Nach einer kurzen Übersicht über die Wernersche Theorie der Complexsalze geht Vortragender auf die Theorie der inneren Complexsalze ein, Verbindungen, die für das Studium der sekundären Affinitätskräfte ein gewisses allgemeines Interesse erlangt haben (vergl. H. Ley, Ber. deutsch chem. Ges. 42 354 [1909]). Es werden besonders die Isomerieverhältnisse bei den inneren Complexsalzen der dreiwertigen Metalle erörtert. Wie der Vortragende früher gemeinschaftlich mit H. Winkler (Ber. deutsch chem. Ges. 42 3894 [1909], 45 372

[1912]) gefunden hatte, existieren die Cobaltsalze des Glycins und der  $\alpha$ -Aminopropionsäure  $\text{Co}(\text{OCOCH}_2\text{NH}_2)_3$  und  $\text{Co}(\text{OCOCH}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2)_3$  in je zwei Formen, einer violetten und einer roten. Diese Isomerie kann nur auf sterischer Grundlage beruhen.

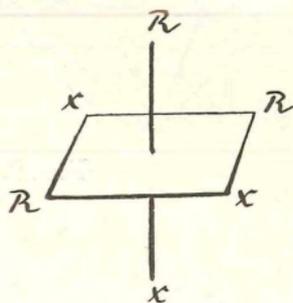
Den genannten Verbindungen entsprechen als gewöhnliche Complexsalze diejenigen von der Zusammensetzung:



bei denen bis jetzt noch keine sterische Isomerie nachgewiesen wurde. Unter Zugrundelegung des Oktaederschemas sind aber auch für diese Moleküle zwei geometrisch isomere Formen vorherzusehen, die als bi-cis- und trans-cis-Formen unterschieden werden müssen:



bi-cis-Form



trans-cis-Form

Im Falle der inneren Complexsalze ist der Rest der Aminosäure, z. B. Glycinrest:  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2$  dreimal um das Cobaltatom gruppiert zu denken, wobei die Aminogruppen durch Neben-, der übrige Rest durch Hauptvalenzen gebunden werden.

Infolge der äußerst großen Indifferenz der Verbindungen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, ihre Konfiguration eindeutig festzustellen, also anzugeben, ob die violetten Salze der bi-cis-Reihe zugehören oder die roten, eine Aufgabe, die übrigens auch bei den stereoisomeren gewöhnlichen Complexsalzen in manchen Fällen noch nicht eindeutig gelöst ist.

Als neues Moment tritt nun bei den inneren Complexsalzen hinzu, daß bei beiden geometrisch isomeren Formen eine inverse Anordnung der Gruppen  $\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—CO}_2$  (bzw. der entsprechenden Gruppen bei den anderen Aminosäuren) mög-

lich ist. Durch die verschiedene Orientierung der Ringebene muß jede geometrisch isomere Form als Rechts- und Links-Verbindung auftreten können. Am besten erkennt man diese etwas komplizierten Verhältnisse am Modell.

(Die inneren Complexsalze der dreiwertigen Metalle lassen sich mit Hilfe der üblichen Oktaeder-Modelle mit farbigen Holzkugeln gut zur Darstellung bringen, wenn man die Kugeln teilweise einschneidet und mit Hilfe des Schnitts die Kugeln durch Kreissegmente aus Karton verbindet.)

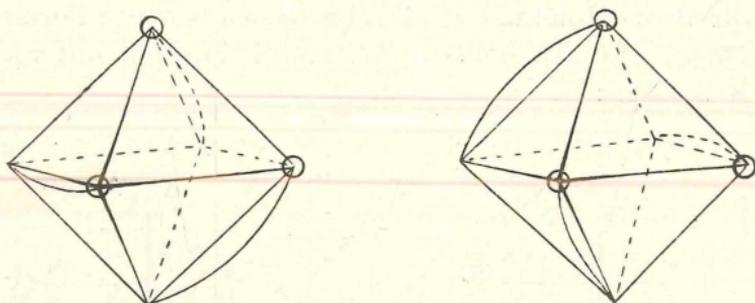


Fig. 2. bi-cis-Formen.

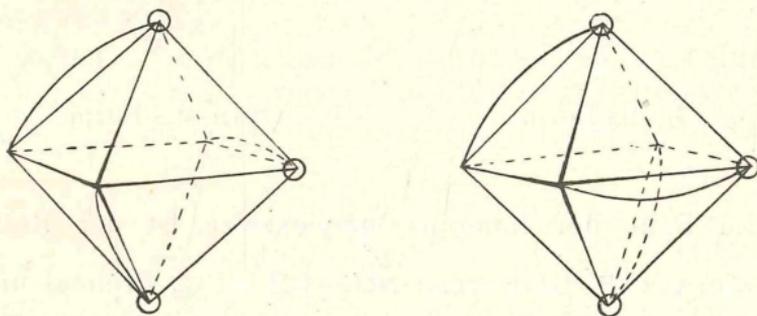


Fig. 3. cis-trans-Formen.

Die Betrachtung der Modelle der bi-cis-Form lehrt nun sofort, daß die Ringebenen in zweierlei Orientierungen angeordnet werden können, so, daß die entstehenden Formen nicht zur Deckung zu bringen sind und sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Das gleiche gilt von der cis-trans-Form.

Das Metallatom ist in diesen inneren Complexsalzen somit asymmetrisch und es liegen ähnliche Verhältnisse vor, wie sie in den Arbeiten von Werner dargestellt sind (vergl. A. Werner, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. 1911). In den vorstehenden Zeichnungen, die die denkbaren Formen der

bi-cis- und trans-cis-Salze veranschaulichen sollen, mögen die  $\bigcirc$   $\text{NH}_2$ -Gruppen bedeuten, an den übrigen Oktaederecken sind die O-Atome zu denken, zwischen beiden sind die übrigen Gruppen des Anions der Aminosäure angeordnet, z. B.  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ; der ganze ringförmige Complex ist durch  $\cup$  bezeichnet.

Sowohl die roten als auch violetten Formen der Salze können somit aus Gemischen der beiden möglichen links- und rechtsdrehenden Formen bestehen, die natürlich in gleicher Menge vorhanden sind. Eine Trennung der beiden Formen ist bis jetzt noch nicht gelungen und dürfte auch, da diese Salze keine Elektrolyte sind, schwierig zu bewerkstelligen sein, da die gewöhnlichen Methoden zur Trennung inaktiver Gemische in ihre optisch aktiven Componenten hier versagen.

Die Frage, ob das Cobaltatom in den inneren Complexsalzen  $\text{MeR}_3$  (R-Anion der Aminosäure) asymmetrisch sein kann, wird wahrscheinlich auch durch eingehende Untersuchung der Salze racemischer Aminosäuren gelöst werden können, z. B. der rac.  $\alpha$ -Aminopropionsäure. Da sich hier die Asymmetrie des Metalls zu der des Säurerestes addiert, sind nachstehende vier Formen möglich:

I Co+	III Co+
R+	R-
II Co-	IV Co-
R-	R+

von denen I und II sowie III und IV gleiches und entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen und racemische Formen bilden können. Es wäre somit möglich, daß die roten und violetten Cobaltisalze der racemischen Aminosäuren in zwei inaktiven, aber spaltbaren Modifikationen zu erhalten sind. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Mengen der Racemformen (I + II) und (III + IV) nicht gleich zu sein brauchen, vielmehr kann im extremen Falle die eine gegen die andere ganz zurücktreten. Allgemein ließe sich das folgendermaßen ausdrücken:

I $\text{Co} + n/2$	III $\text{Co} + (1-n)/2$
R $+ n/2$	R $- (1-n)/2$
II $\text{Co} - n/2$	IV $\text{Co} - (1-n)/2$
R $- n/2$	R $+ (1-n)/2$

wo  $n$  und  $1-n$  die prozentischen Mengen an  $\text{Co} + (-)$  und  $\text{R} + (-)$  bedeuten. Die experimentelle Prüfung dieser Forderungen der Theorie hat Herr cand. chem. Hegge übernommen.

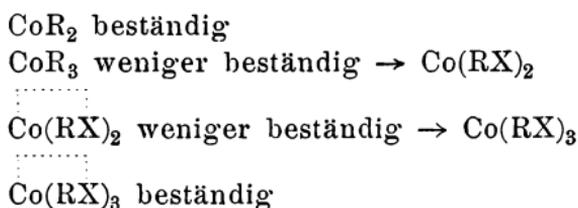
Wie Herr K. Ficken im hiesigen Chemischen Institut gefunden hat, zeigt das Cobaltisalz der  $\alpha$ -Picolinsäure die

gleiche Isomerieerscheinung wie die entsprechenden Glycin- und Alaninsalze. Außer der violetten existiert noch eine rote Form; beide sind durch sehr große Indifferenz und äußerst geringe Ionenkonzentration in den Lösungen ausgezeichnet. Das rote Salz entsteht am einfachsten aus Cobaltihydroxyd und Picolinsäure-chlorhydrat, das violette u. a. aus Carbonato-tetramin-cobaltinitrat. Letzteres Salz eignet sich, wie Herr Ficken fand, auch sehr gut zur Darstellung der roten und violetten Formen des Cobaltglycins und Alanins.

Wie neuere Versuche ergaben, läßt sich das rote Cobaltsalz der Picolinsäure, das in äußerst feinen verfilzten hellroten Nadelchen krystallisiert, in das violette Salz umwandeln, wenn ersteres im Druckrohr bei zirka  $130^{\circ}$  mit Wasser erhitzt wird; es erscheint dann das violette Salz, das durch seine Krystallform (sechseitige Tafeln) leicht erkannt werden kann; daneben entstehen geringe Mengen von Zersetzungsprodukten.

Außer den beiden Cobaltsalzen ist bei der Picolinsäure auch das Salz des zweiwertigen Cobalts bekannt. Ist die Säure HR sehr stark und ist bei dem Cobaltsalz Complexsalzbildung ausgeschlossen, so sind bekanntlich die Cobaltverbindungen beständiger, während die Salze der dreiwertigen Oxydationsstufe die Tendenz haben, in Cobaltosalze überzugehen, bis zwischen beiden Ionenarten eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration besteht. Letztere und das zu ihr gehörige Potential sind durch neuere Arbeiten von Oberer<sup>1)</sup>, Jahn<sup>2)</sup> u. a. bestimmt.

Ist hingegen die Möglichkeit zur Complexsalzbildung gegeben (ist etwa die Säure HRX, wo X eine Gruppe darstellt die vom Cobalt durch Nebervalenzen gebunden werden



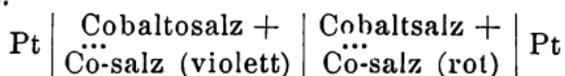
kann) so werden durchwegs die Cobaltverbindungen unbeständiger und mit der Neigung begabt sein, in Cobaltosalze (d. h. typische innere Complexsalze) überzugehen, da die Tendenz zur Complexsalzbildung bei der höheren Oxydationsstufe

1) Dissertation, Basel 1903.

2) Zeitschr. anorg. Chem., **60**, 292 (1908).

stets stärker entwickelt ist als bei der niederwertigen, d. h. dem Cobaltosalz; so ist es niemals gelungen, das Cobaltosalz der Aminoessigsäure und Aminopropionsäure in reinem Zustande darzustellen, während es bei der wesentlich stärkeren  $\alpha$ -Pyridincarbonsäure ohne Schwierigkeit zu erhalten ist. Diese Beziehungen sind in der obigen Tabelle zur Darstellung gebracht.

Durch den Aufbau geeigneter Oxydations-Reduktionsketten, z. B.



und die Messung der E. K. derselben, wird es möglich sein, die freie Energie der Umwandlung der beiden Cobaltisalze zu bestimmen und damit die Beständigkeit der beiden Formen exakt zu definieren.

Außer den Cobaltsalzen wurden Chromi-, Platin- und Kupfersalze der Picolinsäure untersucht (vgl. H. Ley und K. Ficken, Ber. deutsch. chem. Ges. 45 377 [1912]). Stereoisomerie wurde bei den Salzen des Chroms und Platins nicht aufgefunden, während sie bei den Cuprisalzen angedeutet ist.

## 2. Herr Krummacher:

### Über Fehlerquellen bei der Energiemessung mit Anwendung auf den lebenden Organismus.

Nach einigen einleitenden Bemerkungen über Wesen und Messung der Energie erörterte der Vortragende die Methoden, den Energieverbrauch im lebenden Körper zu bestimmen. Beim ruhenden Organismus genügt es, die nach außen abgegebene Wärmemenge in einem Kalorimeter aufzufangen, da in diesem Falle andere Energiearten nicht in Betracht kommen. Aber auch Arbeitsleistungen aller Art lassen sich schließlich in Wärme überführen und als solche bestimmen. Dieses Verfahren liefert natürlich nur den Gesamtwert des Energieverbrauchs, gewährt aber keinen Einblick in die chemischen Vorgänge im einzelnen, aus denen die Energie hervorgeht. Um darüber Aufschluß zu erhalten, müssen wir das Kalorimeter mit einem Respirationsapparat verbinden, einem Apparat, der uns in den Stand setzt, die während der Versuchszeit ausgeschiedenen Kohlenstoff- und Stickstoffmengen zu ermitteln, ebenso wie die Menge des verbrauchten Sauerstoffs. So ergeben sich drei Bestimmungsgleichungen, aus denen sich die Zersetzungsgröße der drei Unbekannten: Eiweiß, Fett und Kohlenhydrat, berechnen lassen. Diese Methode wurde zuerst von Rubner, später von Atwater und Bene-

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande](#)

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [70](#)

Autor(en)/Author(s): Ley H.

Artikel/Article: [Über innere Complexsalze. B002-B007](#)