

Über die wissenschaftlichen Grundlagen der Röstprozesse.¹⁾

Von RUDOLF SCHENCK.

Hochansehnliche Festversammlung!

Nicht selten hört man die Meinung äußern, daß auf dem Gebiete der anorganischen Chemie erhebliche Fortschritte nur mehr zu erzielen seien durch große Hilfsmittel und durch eine raffinierte Technik. Gewiß charakterisieren die Verwendung von flüssiger Luft oder gar von flüssigem Wasserstoff, die Benutzung des elektrischen Lichtbogens, die Fähigkeit, kleinste Mengen seltener Stoffe aus gewaltigen Rohmaterialmengen zu isolieren, die experimentelle Technik des modernen Anorganikers, aber wir müssen uns darüber klar sein, daß in der Herstellung uns bisher unbekannter Stoffe nicht seine einzige Aufgabe besteht. Auch an allgemein bekannten Stoffen und Reaktionen vermag er die Erkenntnis zu fördern und mit relativ einfachen Hilfsmitteln wichtige Ergebnisse zu erzielen. Er braucht nicht verlegen zu sein um Probleme und um eine Gelegenheit zur Betätigung.

„Greift nur hinein ins volle Menschenleben! —
Und wo Ihr's packt, da ist's interessant.“

So möchte man auch in der chemischen Welt häufig aufrufen. Denn große Gebiete harren der systematischen Bearbeitung und Durchforschung, und gerade die bekanntesten Dinge zeigen bei der Betrachtung unter neuen Gesichtspunkten oft ganz überraschende Eigenschaften und Beziehungen.

Ein Beispiel dafür möchte ich mir Ihnen zu geben erlauben, indem ich Ihnen über Arbeiten hier vortrage, welche uns seit mehreren Jahren beschäftigt haben. Sie betreffen die Röstprozesse, welche nicht allein für die chemische Industrie von Bedeutung sind, weil sie die Grundlage der Schwefelsäurefabrikation bilden, sondern auch in der Metallurgie überall da eine Rolle spielen, wo es sich um die Überführung sulfidischer Erze in oxydische Verbindungen oder in die Metalle selbst handelt. Das Zink, das Kupfer und das Blei werden schon seit Jahrhunderten unter Verwendung der Röstverfahren gewonnen, und wir müssen die Beobachtungsgabe und den Instinkt der alten Hüttenleute bewundern, welche die Prozesse in einer so merkwürdig sicheren Weise zu leiten und zu beherrschen lernten. Es handelt sich keineswegs um einfache Verfahren; die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die Sulfide vermag unter Umständen die verschiedenartigsten Produkte zu liefern, bald bildet sich Sulfat, bald Oxyd, und in einigen Fällen ist es sogar möglich, durch direkte Einwirkung von Sauerstoff auf Sulfid Metall zu erzeugen, wie es z. B. bei der Kupferbessemerie im allergrößten Maßstabe geschieht. Sowohl Sulfate als Oxyde reagieren unter bestimmten Bedingungen unter Abscheidung von Metall und Bildung von Schwefeldioxyd. Unter dem Namen der Röstreaktion sind diese Umsetzungen allgemein bekannt. Schon aus diesen wenigen Angaben geht hervor, daß es sich um recht komplizierte Reaktionssysteme handelt, welche nicht ohne weiteres in allen ihren Einzelheiten zu übersehen sind. Die Systeme aus den drei Komponenten Metall, Schwefel, Sauerstoff zeigen eine große Mannigfaltigkeit in den Umsetzungsmöglichkeiten.

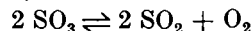
Sie erinnern uns lebhaft an die Reaktionssysteme, auf welche van't Hoff die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt hat, an die für die Geologie der Salzlagerstätten so wichtig gewordenen Doppelsalzsysteme. An ihnen sind zum ersten Male systematische Untersuchungen über die Existenzbedingungen bestimmter Verbindungen in Gegenwart ihrer Lösungen ausgeführt worden. An ihnen ist gezeigt worden, daß das Auftreten geknüpft ist an bestimmte, durch die Temperatur und die Konzentrationsverhältnisse der gesättigten Lösungen definierte Gebiete. Die Aufklärung der ohne weiteres nicht übersehbaren Verhältnisse wäre nicht möglich gewesen ohne die Kenntnis der allgemeinen Gesetze, welche das Nebeneinanderbestehen der verschiedenen Bodenkörper, welche sich aus denselben Kom-

ponenten aufbauen lassen, beherrschen, ohne die Kenntnis der Lehre von den chemischen Gleichgewichten. Umkehrbare, mit meßbaren Geschwindigkeiten verlaufende Umsetzungen und die Einstellung von gut reproduzierbaren Gleichgewichtslagen sind für die Doppelsalzsysteme charakteristisch.

Diese Bedingungen finden wir nun wieder bei vielen hüttenmännischen Vorgängen und insbesondere bei den Röstprozessen, denen man vielleicht auf den ersten Blick die Ähnlichkeit mit den bei der Bildung der ozeanischen Salzablagerungen verlaufenen Umsetzungen nicht ansieht. Die metallurgischen Prozesse sind direkt eine Fundgrube für umkehrbare Reaktionen; bei der großen Bewegungsfreiheit in den meist hohen Temperaturen und den dadurch bedingten großen Reaktionsgeschwindigkeiten durfte man deren Beobachtbarkeit von vornherein erwarten. Und so wollen wir uns denn jetzt beschäftigen mit dem sogenannten sulfatisierenden Rösten und den Röstreaktionen, wie sie uns beim Blei und Kupfer entgegentreten.

Ich erwähnte schon vorhin die allgemein bekannte Tatsache, daß man die Einwirkung der Luft auf die Sulfide so führen kann, daß Oxyd, oder so, daß Sulfat entsteht. Man hat ein wesentliches Interesse daran, den Prozeß vollständig zu beherrschen. Besteht z. B. die Absicht, das Röstgut im Hochofen mit Kohle niederzuschmelzen, so dürfen erhebliche Sulfatmengen nicht zugegen sein, diese würden bei der Reduktion wieder in Sulfid übergehen und das Ausbringen an Metall beeinträchtigen. In anderen Fällen wieder, wie bei dem Zervogelprozeß der Mansfelder Gewerkschaft ist die Bildung von Sulfaten von wesentlicher Bedeutung, man arbeitet direkt auf Silbersulfat hin, welches dann aus den Oxydmassen des Kupfers durch Wasser ausgelaugt werden kann.

Metallsulfate in ihre Oxyde überzuführen, gelingt in vielen Fällen durch bloßes Erhitzen. Dabei zerfällt das Sulfat in Oxyd unter Abspaltung von Schwefeltrioxyd; die älteren Methoden zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure beruhten ja auf dieser Reaktion. Mit den Gesetzen, denen diese Abspaltung unterworfen ist, haben sich in den letzten Jahren mehrere Forscher beschäftigt, von denen ich K e p p e l e r und insbesondere L. W ö h l e r, P l ü d d e m a n n und P. W ö h l e r nennen möchte. Sie haben den Nachweis geführt, daß die Reaktion in vielen Fällen praktisch umkehrbar ist. Es handelt sich um einen richtigen Dissoziationsvorgang, ähnlich wie wir ihn bei der Spaltung des Calciumcarbonates auftreten sehen, er wird nur dadurch kompliziert, daß bei den hohen Temperaturen das gebildete Schwefeltrioxyd im Kontakt mit den Metalloxyden seinerseits eine Spaltung in Schwefeldioxyd und Sauerstoff erfährt, und daß infolgedessen die Atmosphäre über dem Oxyd-Sulfatsystem aus einer Mischung von Dioxyd, Trioxyd und Sauerstoff besteht. Es ist also bei der Betrachtung der Gleichgewichtsverhältnisse auch der Zerfall und die Bildung des Schwefeltrioxydes mit zu berücksichtigen. Durch die zahlreichen und exakten Untersuchungen, namentlich B o d e n s t e i n s, sind wir darüber auf das beste informiert; wir wissen, daß die Gasreaktion



dem Massenwirkungsgesetz unterworfen ist, und daß die Gleichgewichtskonstante K durch die Gleichung

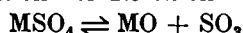
$$K = \frac{C_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{SO}_3}}$$

definiert ist. Dabei ist K eine Funktion der Temperatur, zu jeder Temperatur gehört ein bestimmter K-Wert.

Da Sulfat sich aus Metalloxyd und Schwefeltrioxyd, Schwefeltrioxyd aus Dioxyd und Sauerstoff zu bilden vermag, so ist es natürlich auch möglich, Oxyd durch Behandeln mit einer Mischung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff bzw. Luft in Sulfat überzuführen. Die Bedingungen dafür sind leicht aufzustellen. Es muß die Schwefeltrioxydkonzentration, welche sich mit der Sauerstoff-Schwefeldioxydatmosphäre ins Gleichgewicht stellen würde, größer sein als die Schwefeltrioxydkonzentration, welche sich schließlich einstellt, wenn wir das Sulfat in Metalloxyd und

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung zu Breslau am 16./9. 1913. Vgl. auch Angew. Chem. 26, I, 510 (1913).

Trioxyd bei derselben Temperatur zerfallen lassen. Die Schwefeltrioxydtenso der Reaktion



ist für eine gegebene Temperatur eine ganz bestimmte. Wenn vollständiges Gleichgewicht zwischen Metallsulfat Oxyd und der Gasatmosphäre mit ihren verschiedenen Bestandteilen sich eingestellt hat, so ist

$$C_{\text{SO}_3}^2 \cdot C_{\text{O}_2} = K \cdot C_{\text{SO}_2}^2 = \text{konst.}$$

oder wenn wir die Quadratwurzel ziehen und die Konstante mit S' bezeichnen:

$$C_{\text{SO}_3} \cdot \sqrt{C_{\text{O}_2}} = S'$$

Die Größe des Produktes auf der linken Seite ist dafür maßgebend, ob Sulfatbildung oder Oxydbildung erfolgt. Sind die Konzentrationsverhältnisse in der Atmosphäre so beschaffen, daß der Wert des Produktes den Gleichgewichtswert S' übersteigt, so entsteht Sulfat, im entgegengesetzten Falle Oxyd.

Für den Verlauf des Röstprozesses ist also neben der Temperatur die Zusammensetzung der Atmosphäre, welche mit dem Erz in Berührung ist, von maßgebender Bedeutung. Dieser ist bei der Röstung in erster Linie Aufmerksamkeit zu schenken. Für den rationalen Betrieb ist daher auch die Kenntnis der S' -Werte, welche die untere Grenze für das Sulfatisierungsgebiet bilden, von hervorragender Wichtigkeit. Bei der Zweckmäßigkeit wichtige Ausdrücke mit einem besonderen Namen zu belegen, wollen wir das Konzentrationsprodukt $C_{\text{SO}_3} \cdot \sqrt{C_{\text{O}_2}}$ als „Sulfatisierungsprodukt“ bezeichnen.

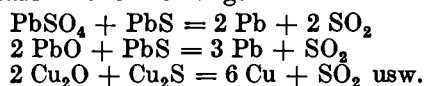
Der Grenzwert S' ist in eindeutiger Weise von der Temperatur abhängig und aus den Tensionsmessungen (etwa denen Wöhlers) unter Berücksichtigung der Schwefeltrioxyddissoziation ohne weiteres berechenbar. Eine Tabelle der Werte füge ich hier bei.

t°	S'			
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3; \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CuSO}_4; (\text{Cu}_2\text{O})_2\text{SO}_4$	$(\text{CuO})_2\text{SO}_3; \text{CuO}$	$\text{ZnSO}_4; \text{ZnO}$
550	$406 \cdot 10^{-9}$	$914 \cdot 10^{-9}$	—	—
600	$488 \cdot 10^{-8}$	$628 \cdot 10^{-8}$	$741 \cdot 10^{-8}$	—
650	$250 \cdot 10^{-7}$	$205 \cdot 10^{-7}$	$314 \cdot 10^{-7}$	—
700	$542 \cdot 10^{-6}$	$220 \cdot 10^{-6}$	$162 \cdot 10^{-6}$	$300 \cdot 10^{-6}$
750	—	—	$458 \cdot 10^{-6}$	$767 \cdot 10^{-7}$
800	—	—	$240 \cdot 10^{-5}$	$660 \cdot 10^{-6}$

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Werte von S' für das Zink sehr klein sind im Vergleich zu denen der anderen Metalle, daß man also bei der Abröstung der Zinkblende in ganz besonderem Maße darauf bedacht sein muß, das Konzentrationsprodukt der Röstgase sehr niedrig zu halten, d. h. sie durch indifferente Gase möglichst zu verdünnen. Und in der Tat sind die Zinkröstgase wesentlich ärmer an schwefliger Säure als etwa die der Pyritröstöfen. Es lassen sich also auf Grund der Gleichgewichtslehre die Vorgänge des sulfatisierenden bzw. des oxydierenden Röstens vollständig verstehen, allerdings sind noch viel experimentelle Untersuchungen erforderlich, wenn man Betriebsvorschriften auf theoretischer Grundlage geben will.

War beim sulfatisierenden und oxydierenden Rösten im wesentlichen das Massenwirkungsgesetz die Grundlage für das Verständnis, so ist es bei den sogenannten Röstreaktionen, den Umsetzungen der Röstprodukte mit Sulfid, die Lehre von den heterogenen Gleichgewichten insbesondere die Gibbssche Phasenregel. Ohne diese Führerin wäre es wohl kaum möglich gewesen, die komplizierten Reaktionssysteme, welche uns dort entgegentreten, zu entwirren.

Als Röstreaktionen im engeren Sinne pflegt man gewöhnlich die Umsetzungen zwischen Oxyden oder Sulfaten mit Sulfiden zu bezeichnen, bei denen die Bildung von Metall erfolgt. In der Metallurgie des Bleis und des Kupfers spielen sie ja eine beträchtliche Rolle. Um einige der in den Lehrbüchern verzeichneten Reaktionen zu nennen, seien hier aufgeführt die Umsetzungen



Es hat sich nun gezeigt, daß diese und eine Reihe anderer hierher gehöriger Umsetzungen umkehrbar sind, d. h., daß unter gewissen Bedingungen das Metall durch schweflige Säure in Sulfid und eines der genannten sauerstoffhaltigen Produkte übergeführt werden kann. In welchem Sinne die Reaktion verläuft, hängt von der Temperatur und der Konzentration des Schwefeldioxydes in der Atmosphäre über den festen oder flüssigen Bodenkörpern ab.

Von wesentlicher Bedeutung ist zu wissen, von welcher Art die auftretenden Gleichgewichte sein können. Es läßt sich das aus der Gibbsschen Phasenregel, welche uns eine zahlenmäßige Beziehung zwischen den Komponenten des Systems n , den Phasen P und den Freiheitsgraden F der Reaktion im Gleichgewichtszustande liefert, entnehmen. Bei den Röstreaktionssystemen haben wir die Komponenten: Metall, Schwefel, Sauerstoff; also drei, die rechte Seite der Gibbsschen Gleichung ist daher gleich 5:

$$P + F = n + 2 = 5.$$

Die Zahl 2 gibt die beiden physikalischen Variablen an, die Temperatur und den Druck, welche das System beeinflussen. Neben der Gasphase können verschiedene feste oder flüssige Phasen als Bodenkörper vorhanden sein.

Bei dem System Blei, Schwefel, Sauerstoff, mit dem wir uns zunächst beschäftigen wollen, können außer dem Metall, Sulfat, basisches Sulfat, Oxyd und Sulfid als selbständige Bodenkörper auftreten. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt bei der Untersuchung so komplizierter Reaktionssysteme sich zunächst über die vorhandenen Gleichgewichte vom Freiheitsgrade 1, die sogenannten univarianten Gleichgewichte zu orientieren. Aus der obigen Gleichung geht hervor, daß dann gleichzeitig vier Phasen, das Gas und drei Bodenkörper nebeneinander vorhanden sein müssen. Die univarianten Gleichgewichte sind charakterisiert durch eine eindeutige Beziehung zwischen Temperatur und Druck, d. h. zu jeder Temperatur gehört ein ganz bestimmter Druck, eine ganz bestimmte Reaktionstension.

Da die oben genannten, zur Bildung selbständiger Phasen befähigten Stoffe in einer großen Anzahl von Kombinationen auftreten können, so war vorauszusehen, daß mehrere univariante Gleichgewichte, welche verschiedenen Phasenkombinationen entsprechen, möglich sind. In der Tat haben wir drei vollständig voneinander verschiedene Tensionssysteme messen können. Sie entsprechen den folgenden Umsetzungsgleichungen:

1. $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} \rightleftharpoons 2 \text{Pb} + 2 \text{SO}_2$,
2. $2 (\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + 3 \text{PbS} \rightleftharpoons 7 \text{Pb} + 5 \text{SO}_2$,
3. $2 \text{PbO} + \text{PbS} \rightleftharpoons 3 \text{Pb} + \text{SO}_2$.

Ihre gegenseitige Lage läßt sich am besten in der graphischen Darstellung übersehen. Als Ordinaten sind die Tensionen, als Abszissen die Temperaturen eingetragen worden.

Wir sehen drei Kurvenzüge, deren jeder einem der oben genannten univarianten Gleichgewichte zukommt. Bei einer

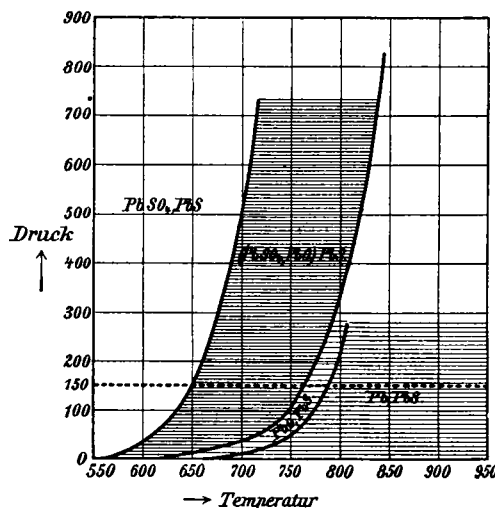


Fig. 1

gegebenen Temperatur entwickeln die Systeme Schwefeldioxyd, bei einem bestimmten Drucke aber macht die

Entwicklung halt, und erhöht man durch Einpressen von Schwefeldioxydgas den Druck, so erfolgt Reaktion, Überführung von Metall in eine Mischung von Sulfid und Oxyd bzw. von Sulfat (basischem oder neutralem). Welches Produkt sich bildet, hängt von dem Drucke des Gases und der Temperatur ab. In vielen Stücken erinnert uns das Verhalten dieser Mischungen an die Verdampfungsvorgänge, die Reaktionstension läßt sich in jeder Beziehung mit der Dampfension in Parallele setzen.

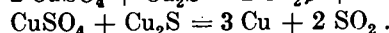
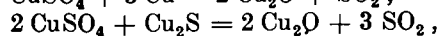
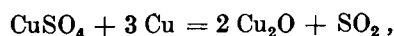
Sie sehen nun, wie diese drei Gleichgewichtskurven die Zeichenebene in verschiedene Gebiete zerschneiden. Durch Zusammenstellen der Gleichungen, welche die in diesen Feldern sich abspielenden Reaktionen zum Ausdruck bringen, läßt sich zeigen, daß es sich um Gebiete handelt, in denen neben dem Schwefelblei bestimmte Oxydationsprodukte beständig sind, während alle anderen in Reaktion treten. In Feld I bestehen nebeneinander Sulfid und neutrales Sulfat ohne sich miteinander umzusetzen, in Feld II basisches Sulfat und Sulfid, in Feld III Oxyd und Sulfid und endlich in Feld IV Metall und Sulfid. Die Zeichnung stellt also gewissermaßen eine chemische Landkarte dar, in der die Gleichgewichtskurven die Grenzen zwischen den Gebieten für die verschiedenen Oxydationsprodukte darstellen. Wenn wir irgend einen der oben genannten Stoffe in einer Schwefeldioxydatmosphäre von etwa 150 mm Partialdruck auf 750–800° erhitzen, so bildet sich schließlich eine Mischung von Schwefelblei und Bleioxyd, und wenn wir Schwefelblei auf Bleioxyd abrösten und die Sulfatbildung vermeiden wollen, so muß dafür gesorgt werden, daß man die Grenzen des Feldes III weder in bezug auf die Temperatur, noch auf den Schwefeldioxyddruck überschreitet. Die Durchführung des wichtigen Verfahrens von Huntington und Heberlein, den Ehrendoktoren unserer Hochschule, ist an dieses Gebiet geknüpft.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist also, daß Temperatur und Schwefeldioxydkonzentration die für den Verlauf der Röstung maßgebenden Faktoren sind.

Auch auf die Metallurgie des Kupfers trifft das zu, nur sind hier die Verhältnisse wesentlich komplizierter als beim Blei; wir sind dort auf eine große Zahl von umkehrbaren Reaktionen gestoßen. Bei den Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Hempelman ausgeführt habe, konnte zunächst festgestellt werden, daß feinverteiltes metallisches Kupfer zwischen 500 und 600° mit Begierde Schwefeldioxyd unter Bildung von Oxydul und Sulfür absorbiert, daß aber gleichzeitig Oxydul und Sulfür unter Metallbildung und Entbindung von Schwefeldioxyd miteinander reagieren. Wir haben ganz dieselben Gleichgewichtsverhältnisse wie bei dem System Schwefelblei, Bleioxyd, Blei. Auch hier hängt der Sinn der Reaktion von der Temperatur und dem Dioxyddruck ab. Auch hier stellen sich bestimmte Gleichgewichtstensionen ein. Was nun diese Reaktion besonders interessant macht, ist die Präzision und die große Geschwindigkeit, mit der sich der Gleichgewichtszustand von beiden Seiten her erreichen läßt. Es ist eines der schönsten Beispiele für heterogene Gleichgewichte mit einer Gasphase. Bei der guten Reproduzierbarkeit der Tensionen kann man sogar daran denken, sie in dem Temperaturintervall 500–700° zur Temperaturbestimmung zu benutzen und ein Thermometer zu konstruieren, welches eine Mischung der drei Substanzen Kupferoxydul, Sulfür und Metall in Form von feinem Pulver enthält. Der entwickelte Druck ist ein Maß für die Temperatur.

Die Abhängigkeit des Reaktionsdruckes von der Temperatur bringt nebenstehendes Kurvenbild zum Ausdruck. Auch hier bildet die Kurve die Grenze zwischen zwei Reaktionsgebieten, links erfolgt Absorption, rechts Entwicklung von Schwefeldioxyd, links haben wir Nebeneinanderbestehen von Oxydul und Sulfür, rechts Reaktion.

Es liegt natürlich nahe, zu fragen, ob auch das Kupfersulfat, welches wir als Produkt der Röstung schon kennen gelernt haben, ebenfalls an der Ausbildung beobachtbarer Gleichgewichte beteiligt ist. Zur Schwefeldioxydentbindung kann das Sulfat in verschiedener Weise Veranlassung geben; sowohl bei der Umsetzung mit Sulfür als auch mit Metall entwickelt sich das Gas. Folgende Gleichungen lassen sich für die Reaktionen aufstellen:



Mehrere dieser Umsetzungen haben sich nun ebenfalls als umkehrbar erwiesen, wenn auch die Einstellung der Gleich-

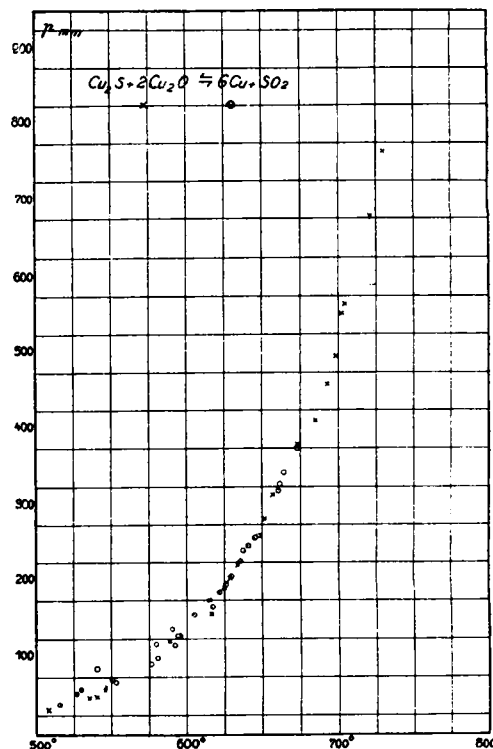
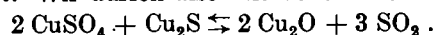


Fig. 2.

gewichte längst nicht mit der Geschwindigkeit erfolgt, welche wir bei der soeben behandelten Reaktion kennen gelernt haben. Oft muß man mehrere Tage warten, bis der Grenzzustand erreicht ist, aber dafür hat sich denn auch eine Reihe unerwarteter und sehr überraschender Resultate dabei ergeben.

Die Reaktion zwischen Sulfat und Sulfür setzt schon bei relativ niedrigen Temperaturen ein, die Gasentwicklung beginnt bei 160° und verläuft bis 300° absolut regelmäßig; wenn ein bestimmter Druck sich eingestellt hat, hört sie auf, und daß es sich um wirkliche Gleichgewichtsdrucke handelt, läßt sich daran erkennen, daß sie sich ebenfalls einstellen, wenn man das Gas durch Kupferoxydul absorbieren läßt. Wir dürfen also mit vollem Rechte schreiben:



Steigert man die Temperatur über 300°, so stößt man auf merkwürdige Komplikationen, zunächst steigt der Druck in regelmäßiger Weise an, es stellen sich offenbar Gleichgewichtspunkte ein. Beobachtet man aber längere Zeit bei konstant gehaltener Temperatur, so sinken die Drucke kräftig ab, und es stellt sich eine neue tiefere Gleichgewichtslage ein. Auch diese reagiert auf Temperaturänderungen, aber das Gesetz, dem sie folgt, ist ein ganz anderes als das für die Maximalpunkte. Eine dritte Serie von Gleichgewichtspunkten erhält man endlich bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kupferoxydul, wenn man von höheren Drucken ausgeht. Wenn man die beobachteten Punkte in ein Koordinatennetz einträgt, so sieht man, daß die letzte Kurve links von den beiden anderen liegt und einen sehr steilen Verlauf zeigt, daß aber alle drei auf den gleichen Punkt konvergieren. Eine Abkühlung unter 300° ergibt Punkte auf der uns bereits bekannten Kurve des Gleichgewichtes Cu_2S , CuSO_4 , Cu_2O , SO_2 .

Der Konvergenzpunkt, in welchen übrigens auch die Kurve des letztgenannten Gleichgewichtes einmündet, liegt bei 300° und 295 mm Druck. Wir haben es mit einem Umwandlungspunkte zu tun. Es muß also irgend eine neue Phase oberhalb desselben auftreten. Wenn man nach

dem Abbrechen des Versuches den Rückstand im Reaktionsgefäß untersucht, so macht er den Eindruck, als sei die Masse, welche bei der Beschickung aus lauter pulverförmigen Substanzen bestanden hatte, geschmolzen gewesen und wieder erstarrt. In der Tat läßt sich, wie wir fest-

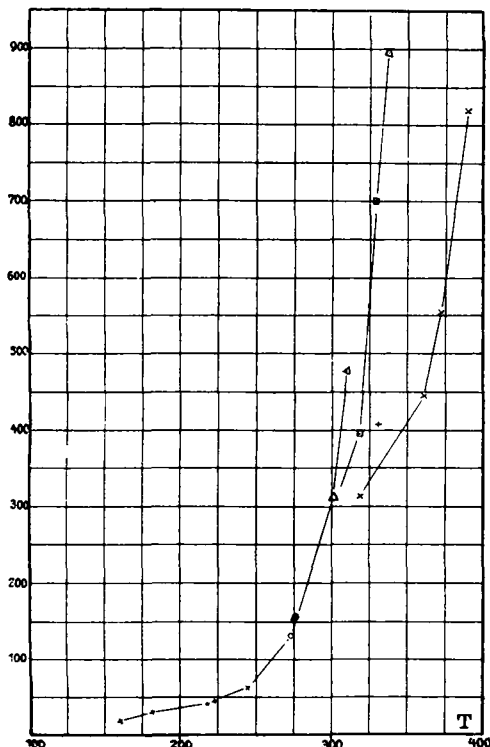


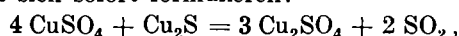
Fig. 3.

zustellen vermochten, wasserfreies Kupfersulfat mit Kupfersulfür, im schwerschmelzbaren Reagensrohr bei vorsichtigem Erwärmen über der Bunsenflamme zu einer dickflüssigen braunen Flüssigkeit zusammenschmelzen, welche kräftig Schwefeldioxyd entwickelt und sich beim stärkeren Erhitzen wieder verfestigt. Das Glas der Reagieröhre nimmt bei längerer Behandlung mit der Schmelze die bekannte Rotfärbung des Kupferrubinglases an. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer blasigen Masse.

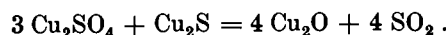
Die oberhalb 300° auftretende neue Phase ist also eine Schmelze. Ihr Beständigkeitsgebiet liegt zwischen 300 und 400°. Oberhalb und unterhalb dieser Grenzen erstarrt sie offenbar unter völliger Veränderung ihrer Zusammensetzung, so daß wir durch eine Analyse über ihren Charakter keinerlei Aufschluß erhalten können. Wir sind auf Analogieschlüsse angewiesen. Ganz ähnlichen Schmelzen begegnete vor einigen Jahren Herr Sackur, als er Silbersulfat und Silbersulfür über 360° erhitze. Auch hier war eine braune, zähflüssige, das Glas dunkel färbende Flüssigkeit zu beobachten. Silbersulfür und Kupfersulfür sind einander sehr ähnlich, und ebenso bestehen sehr weitgehende Analogien zwischen Cuprosalzen und Silbersalzen. Vergleichbar mit dem Sackurschen System $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ wäre demnach das System $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{SO}_4$.

Es besteht also die Wahrscheinlichkeit, daß ein wesentlicher Bestandteil der Schmelze das Cuprosulfat ist, wenn es auch im festen Zustande sonst nicht bekannt ist, weil es namentlich in Gegenwart von Wasser Umsetzungen zu Cuprisulfat und metallischem Kupfer erfährt. Trotzdem kann es natürlich in Lösungen, namentlich in Gegenwart von einem Reduktionsmittel wie Schwefeldioxyd sehr wohl existieren. An analogen Erscheinungen ist die Chemie keineswegs arm. Wir sprechen daher, ohne zu vergessen, daß wir es mit einer Hypothese zu tun haben, die Schmelze als eine Mischung von Cuprosulfat mit Kupfersulfür an.

Diese Annahme begegnet keinerlei Schwierigkeiten. Die Entstehung des Cuprosalzes aus Cuprisulfat und Kupfersulfür läßt sich sofort formulieren:



und ebenso ist der Übergang in Oxydul, welcher bei höheren Temperaturen stattfindet und die Ursache der Verfestigung darstellt ohne weiteres verständlich:



Natürlich variiert die Schmelze in ihrer Zusammensetzung. Sie ist abhängig von der Temperatur und dem Schwefeldioxyddruck. Nun, wie dem auch sein möge, unter allen Umständen ist die Bildung der Schmelze die Ursache der sehr komplizierten Gleichgewichtserscheinungen.

Wir beobachteten einen Umwandlungspunkt bei 300°, ein Gleichgewicht von dem Freiheitsgrade Null. Aus der Phasenregel ergibt sich, daß in einem solchen Falle 5 Phasen nebeneinander bestehen. In unserem Systeme sind es außer der Gasphase die Schmelze, CuSO_4 , Cu_2S und Cu_2O , also 4 Bodenkörper. Da sich die 4 Bodenkörper in vierfacher Weise zu je dreien kombinieren lassen:

1. Cu_2S , CuSO_4 , Cu_2O ,
2. Cu_2S , CuSO_4 , Schmelze
3. Cu_2S , Schmelze, Cu_2O ,
4. Cu_2O , Schmelze, CuSO_4 ,

so müssen in dem Umwandlungspunkte gleichzeitig vier univariante Gleichgewichte bestehen. Der Umwandlungspunkt ist der Schnittpunkt von vier verschiedenen Tensionskurven. In der Tat haben wir diese Zahl, wie wir sahen, durch Beobachtung feststellen können. Es fragt sich nun, welche Kurven den vier genannten Gleichgewichten zuzuordnen sind.

Die Kurve für das erste System haben wir bereits identifiziert. Es ist die unterhalb 300° beobachtete. Ebenso ließ sich durch Untersuchungen über das System CuSO_4 , Cu , Cu_2O , Gas, bei welchem ebenfalls die Schmelze sich zeigt, feststellen, daß die mittlere Kurve dem System 4 entspricht. Damit sind auch die beiden anderen gegeben, die Kurve rechts entspricht dem System Cu_2O , Cu_2S , Schmelze, SO_2 , die Kurve links dem System CuSO_4 , Cu_2S , Schmelze, SO_2 . Man kann das in folgender Weise beweisen:

Die Kurven sind wieder Grenzen zwischen Gebieten, innerhalb deren zwei Bodenkörper neben dem Gas existieren können, ohne eine Reaktion zu geben. Das Felderquadruplet um den Umwandlungspunkt trägt cyclischen Charakter, je zwei benachbarte Felder stimmen in bezug auf den einen Bodenkörper miteinander überein. Sind nun die Bodenkörper zweier aneinander grenzender Gebiete bekannt, so ist das ganze System bestimmt. Nun wissen wir aus der Erfahrung, daß in dem äußersten Felde links Sulfat und Sulfür unter einer Schwefeldioxydatmosphäre keine Reaktion geben, und in dem am meisten nach rechts gelegenen Oxydul und Sulfür beständig ist. Das nebenstehende Schema ergibt dann, daß die rechte Hälfte des Schmelzgebietes die Verträglichkeit mit Oxydul, die linke Hälfte die mit Kupfersulfat zum Ausdruck bringt. Daraus ergibt sich dann auch die Natur der Trennungslinien, wie wir sie oben bezeichnet hatten.

Schmelze	Schmelze
CuSO_4	Cu_2O
⊕	
CuSO_4	Cu_2O
Cu_2O	Cu_2S

Wir werden später sehen, daß die graphische Darstellung als räumliches Modell ausgebildet werden muß, weil auch die Zusammensetzung der Schmelze variabel ist, infolgedessen erhalten wir noch ein weiteres Beständigkeitsfeld.

Die vier Phasen Schmelze, Cu_2S , CuSO_4 , Cu_2O lassen sich nicht in vierfacher, sondern in sechsfacher Weise zu zweien kombinieren. Es fehlten uns bisher noch die Kombinationen CuSO_4 , Cu_2O , welche für das Schmelzgebiet keine Bedeutung hat, und die 6. Schmelze Cu_2S . Wir können uns ohne weiteres einen zweiten Gleichgewichtszyklus von nebenstehender Form vorstellen:

Schmelze	
Cu_2S	
⊕	
Cu_2S	Cu_2S
CuSO_4	Cu_2O

Unsere graphische Darstellung können wir als eine doppelblättrige Projektion in die Zeichenebene ansehen; es ist dann das Feld zwischen den

beiden äußersten Begrenzungskurven als das Gebiet, in welchem die Schmelze mit festem Sulfür nicht reagiert, zu deuten.

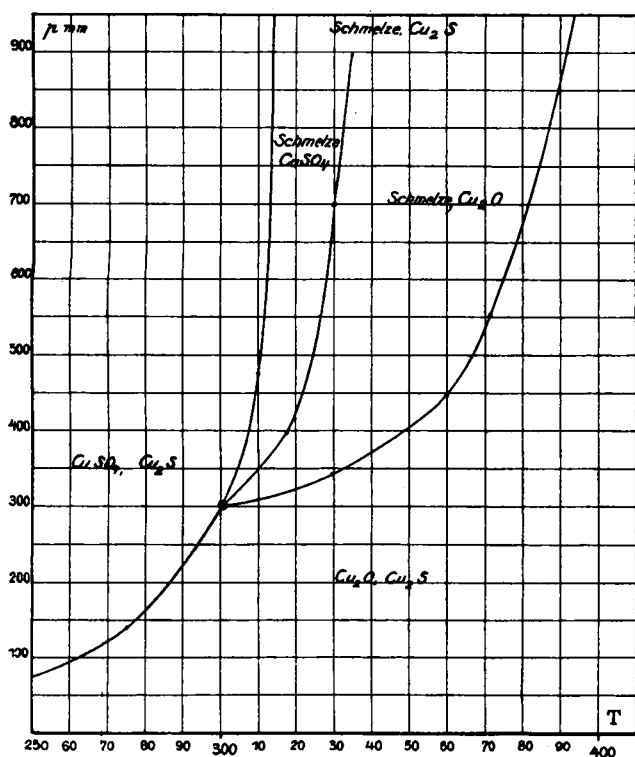
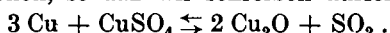


Fig. 4.

Auch metallisches Kupfer reagiert mit Kupfersulfat unter Schwefeldioxydentwicklung und Oxydulbildung. Auch hier kommt es zur Einstellung von Gleichgewichten, welche aber als metastabile zu betrachten sind und ihre Beobachtbarkeit nur dem Umstande verdanken, daß die stabilen Stoffe Kupfersulfür und Oxydul sich in den in Frage kommenden Temperaturgebieten nur mit äußerster Langsamkeit bilden.

Die Reaktion zwischen Metall und Sulfat setzt bei ungefähr 250° ein und führt zu stets reproduzierbaren Reaktionstensionen, so daß wir schreiben dürfen



Die Lage der Tensionskurve zu der des früher untersuchten Systemes geht aus der Fig. 5 hervor. Man ersieht aus ihr sofort, daß oberhalb 320° ein Übergehen in die Mittelkurve des Schmelzgebietes stattfindet. Beobachtet man nun bei sinkenden Temperaturen, so bleibt man immer auf der Mittelkurve und gelangt schließlich auf die Kurve des Systemes Cu_2S , CuSO_4 , Cu_2O , SO_2 . Der Schnittpunkt der Kurve des Metallsystemes mit der Mittelkurve (Schmelze, CuSO_4 , Cu_2O , SO_2) ist ebenfalls ein Umwandlungspunkt, in welchem die 5 Phasen Cu , Cu_2O , CuSO_4 , Schmelze, SO_2 koexistieren. Aus dem Schema geht hervor, daß auch dieser Punkt der Schnittpunkt von 4 Kurven univarianter Gleichgewichte ist, von denen die eine übereinstimmt mit der Mittelkurve des oben behandelten Systemes. Die beiden Schemata fallen ja mit ihren oberen Hälften zusammen. Es haben übrigens die beiden anderen Tensionskurven der Gleichgewichte Cu_2O , Schmelze, CuSO_4 , SO_2 und Cu , CuSO_4 , Schmelze, SO_2 nicht beobachtet werden können, wir haben sie in der

Schmelze CuSO_4	Schmelze Cu_2O
CuSO_4 Cu	Cu_2O Cu

schematischen Übersicht (Fig. 6) punktiert eingetragen. Der Umwandlungspunkt ist bei 320° und 500–520 mm Druck gelegen.

Auch von der Form des räumlichen Modelles (Fig. 7) vermag man sich eine Vorstellung zu machen. Es ähnelt einer auf der Spitze stehenden dreiseitigen Pyramide, deren

Kanten durch die Tensionskurven gebildet werden, über welche sich die Flächen spannen, in denen zwei Bodenkörper neben dem Gas bestehen können. Der Innenraum

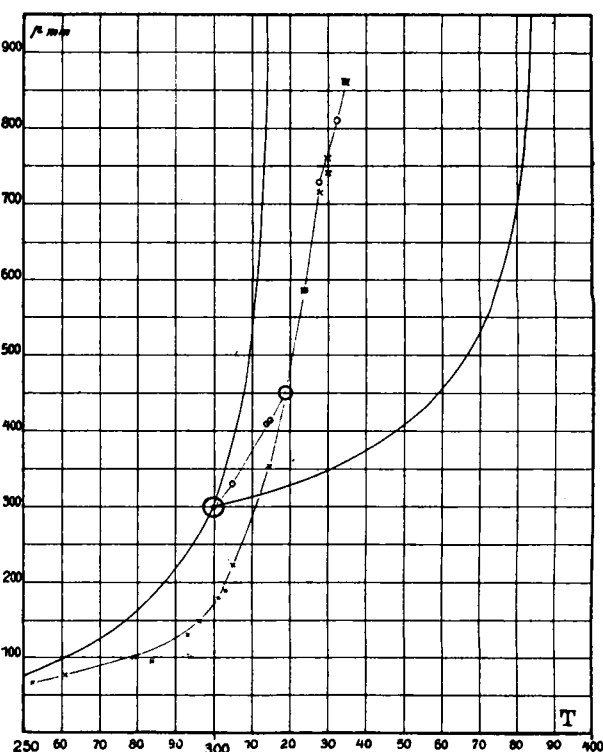


Fig. 5.

stellt das Gebiet der Schmelze in Gegenwart von Schwefeldioxyd dar.

Wenn man in das Gesamtdiagramm nun auch die Tensionskurve des Systemes Cu , Cu_2S , Cu_2O , SO_2 einträgt

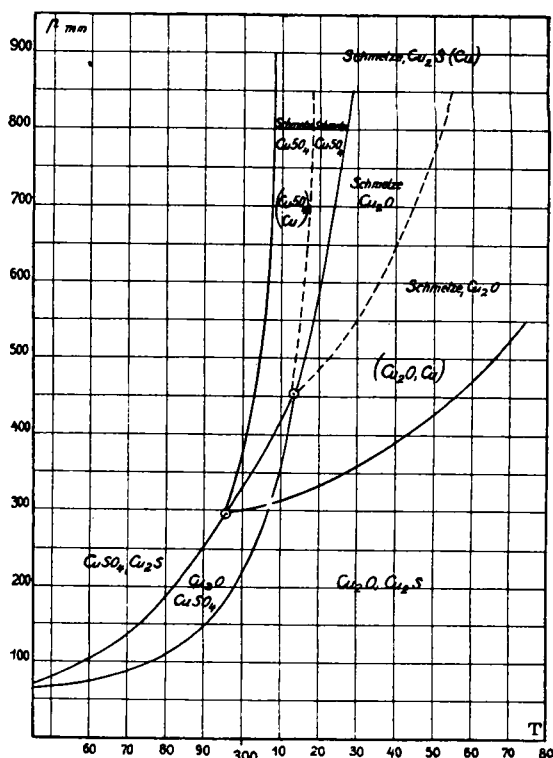


Fig. 6.

und den Verlauf der verschiedenen Tensionskurven für die festen Bodenkörper verfolgt, so hat man sofort den Eindruck, daß sie alle auf einen bei tieferen Temperaturen

etwa bei 120° gelegenen Punkt konvergieren. Er läßt sich leider nicht direkt beobachten, er ließe sich aber thermodynamisch berechnen, und man kann über seine Eigenschaften ohne weiteres einige Aussagen machen. In ihm koexistieren die 5 Phasen Cu , Cu_2S , Cu_2O , CuSO_4 , SO_2 , und es gehen von ihm 4 Tensionskurven aus, von denen uns einige, nämlich die der Systeme Cu_2S , CuSO_4 , Cu_2O , SO_2 , Cu_2S , Cu_2O , Cu , SO_2 und (allerdings nur auf der

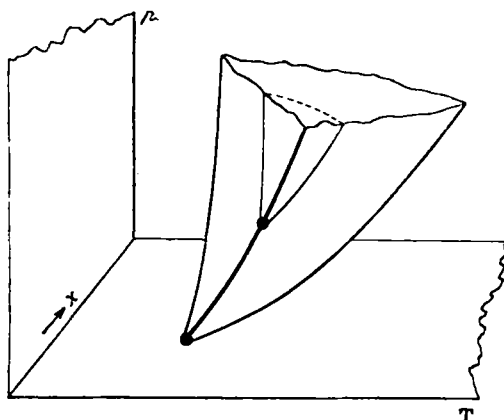


Fig. 7.

überhitzten labilen Seite oberhalb des Umwandlungspunktes) Cu , Cu_2O , CuSO_4 , SO_2 , bekannt sind. Der stabile Zweig dieser Kurve würde unterhalb des Umwandlungspunktes liegen, ist also nicht beobachtbar. Auch das 4. System Cu , Cu_2S , CuSO_4 , SO_2 entzieht sich wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit der Messung. Das untersuchte Beispiel regt zu allerhand Betrachtungen über derartige Gleichgewichtssysteme und Systemzyklen an, die aber im wesentlichen nur den Theoretiker interessieren werden.

Auf weitergehendes Interesse wird dagegen die Betrachtung der bei hohen Temperaturen verlaufenden hüttenmännischen Reaktionen rechnen dürfen, welche im allergrößten Maßstabe und in den verschiedensten Modifikationen zur Erzeugung und zur Raffination des Kupfers durchgeführt werden. Auch über sie läßt sich vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre mancherlei aussagen.

Wir wollen die Verfahren des „Reaktionsschmelzens“, zu dem auch das moderne der Kuperbessermerei zu rechnen ist, sowie den Raffinationsprozeß „das Oxydationsschmelzen“ etwas untersuchen.

Das Reaktionsschmelzen besteht bekanntlich darin, daß man Luft bei Temperaturen oberhalb 1100° auf geschmolzenen Kupferstein, geschmolzenes Kupfersulfür, einwirken läßt. Das gebildete Kupferoxydul setzt sich dabei mit überschüssigem Sulfür zu flüssigem Metall und Schwefeldioxyd um. Die erste Frage, welche wir zu stellen haben, ist die, ob Schwefeldioxyd von geschmolzenem Kupfer aufgenommen werden kann, indem sich Sulfür und Oxydul bilden, welche sich in dem Metallbad auflösen. — Die Antwort lautet bejahend; von Sieverts und Krumhara ist die Absorption von Schwefeldioxyd durch flüssiges Kupfer gemessen worden. Wir haben es also auch bei den hohen Temperaturen mit umkehrbaren Systemen zu tun. Beim Erstarren wird übrigens das Schwefeldioxyd wieder frei, und es macht sich dabei die bekannte Erscheinung des Spratzens bemerkbar.

Besonders zu beachten ist, daß geschmolzenes Metall und Sulfür nur in beschränktem Maße miteinander mischbar sind. Über die gegenseitige Löslichkeit sind wir durch die Untersuchungen von E. Heyn und O. Bauer wenigstens angenähert orientiert. Bei 1125° vermag metallisches Kupfer etwa 15% Sulfür aufzunehmen, andererseits löst das geschmolzene Sulfür einige Prozent Metall. Falls beide Schmelzen gleichzeitig zugegen sind, ist die Zusammensetzung beider bestimmt, und solange geschmolzener Kupferstein auf dem Metallbade schwimmt, ist dessen Schwefelgehalt definiert. Nur ist zu berücksichtigen, daß durch gelöste Stoffe, also auch durch gelöstes Oxydul, die Löslichkeit des Sulfürs in Metall erniedrigt wird. Ebenso wird auch die Löslichkeit des Oxyduls durch gelöstes Sulfür

herabgesetzt. Flüssiges Kupfer löst bei 1125° ungefähr 5,2% Oxydul auf. Natürlich sind exakte Messungen über diese Löslichkeitserniedrigungen schon wegen der Umsetzungen zwischen Oxydul und Sulfür nicht durchzuführen.

Die Schwefeldioxydtension über solchen Sulfid und Oxydul enthaltenden Metallbädern ist von den Konzentrations- und Mischungsverhältnissen abhängig, es besteht aber keine eindeutige Beziehung zwischen diesen Größen. Auch darüber orientiert uns die Phasenregel. Bei einem Dreikomponentensystem ist die Summe der Phasen und der Freiheitsgrade gleich 5. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von 2 Phasen (Metallbad und Gas) haben wir daher drei Freiheitsgrade, bei 3 Phasen zwei und bei 4 Phasen einen. Im letzteren Falle hätten wir eine von der Temperatur eindeutig abhängende Schwefeldioxydtension. Da wir bei den Schmelztemperaturen zwei flüssige Phasen neben der Gasphase haben, so wird sich ein univariantes Gleichgewicht nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem Kupferoxydul einstellen können. Wegen der Größe der dabei auftretenden Tensionen ist aber an eine Messung derselben nicht zu denken.

Es haben also praktische Bedeutung nur die Dreiphasengleichgewichte, die bivalenten Systeme. Wir vereinfachen uns die Arbeit, indem wir sie bei konstanter Temperatur betrachten. Alsdann ist die Reaktionstension nur in eindeutiger Weise von der Zusammensetzung der Schmelzen abhängig.

Beim Reaktionsschmelzen, welches man definieren kann als die Umsetzung zwischen gelöstem Oxydul und Sulfür bei gleichzeitiger Anwesenheit der flüssigen Mischungsphasen von Metall und Sulfür, hängt die Schwefeldioxydtension also lediglich von dem Gehalte des Bades an Oxydul ab. Da das Gleichgewicht aber durch Wegblasen des Schwefeldioxydes ständig gestört, durch Zuführung von Luft stets für die Neubildung von Oxydul gesorgt und aus der Steinphase ständig Sulfür nachgeliefert wird, so wird das Sulfür allmählich völlig in Metall übergeführt. Die Bedingung für einen guten Reaktionsverlauf ist, das entwickelte Gas so vollständig als möglich zu entfernen. Am energischsten dürfte dieses Ziel durch die Verblaseverfahren, insbesondere die Kuperbessermerei erreicht werden.

Auch nach vollständiger Überführung der Steinphase ist in dem flüssigen Schwarzkupfer noch gelöstes Sulfür enthalten, welches durch einen Raffinationsprozeß, das Oxydationsschmelzen, beseitigt wird. Auch dieses Verfahren ist vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre aus vollständig zu übersehen.

Man oxydiert das wiederverflüssigte Schwarzkupfer kräftig und erreicht durch Anreicherung des Oxyduls, durch die Konzentrationserhöhung zunächst eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Umsetzung zwischen Oxydul und Sulfür und die dadurch bedingte Gasentwicklung ist während der sogenannten „Bratperiode“ recht lebhaft.

Das Bad verarmt immer mehr und mehr an Sulfür und reicht sich mit Oxydul an, bis die Sättigungsgrenze für diesen Stoff erreicht ist, und die Bildung von festem Oxydul erfolgt. Dann haben wir wieder ein bivalentes Dreiphasensystem, dessen Schwefeldioxydtension bei konstanter Temperatur durch den Sulfürgehalt des Metallbades bestimmt ist. Durch energische Entfernung des Schwefeldioxydes kann der Sulfürgehalt des Bades immer mehr und mehr herabgedrückt werden.

Das Oxydationsschmelzen ist das Gegenstück des Reaktionsschmelzens; es ist anzusehen als die Umsetzung zwischen gelöstem Oxydul und Sulfür bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem Oxydul und metallischer, kleine Sulfidmengen enthaltender Schmelze.

Vollständige Entschwefelung des Bades kann nur erreicht werden, wenn die über ihm lagernde Atmosphäre absolut frei von Schwefeldioxyd ist. Es ist auch notwendig, Blasen dieses Gases, die in der zähen Schmelze leicht festgehalten werden, vollständig zu beseitigen. Man erreicht das durch das sogenannte Dichtpolen mit Hilfe von grünem Holz, welches in das Metallbad eingetaucht wird. Die gasförmigen Destillationsprodukte bewirken eine sehr vollständige Beseitigung des schädlichen Gases und verhindern so eine Rückschwefelung.

Die Situation läßt sich an der Hand einer graphischen Darstellung sehr schön übersehen, wenn man sich auf eine konstante Temperatur beschränkt. Außer der Schwefeldioxydspannung p wählen wir als Ordinaten den Gehalt des Metallbades an Sulfür x und den Gehalt an Oxydul y (Gramme Cu_2S bzw. Cu_2O in 100 g flüssigem Metall). Die Gesamtisotherme ist ein räumliches Gebilde, welches sich durch Grundriß und Aufriß darstellen läßt.

Den Grundriß in der xy -Ebene begrenzen außer den Achsen die Sättigungskurven des Metallbades für Sulfür und für Oxydul. Die Löslichkeitserniedrigung durch den zweiten Stoff kommt zum Ausdruck durch die Neigung der beiden Grenzlinien gegen die Ordinatenachsen. Im Schnittpunkte der beiden Grenzkurven würde sowohl Sättigung des Metalles für Sulfür als für festes Oxydul vorhanden sein. Dieser Schnittpunkt würde das Tensionsmaximum besitzen. Sowohl nach der x - als nach der y -Achse hin fallen die Tensionswerte ab. Die Formen der Isobaren sind in dem Grundriß zu erkennen.

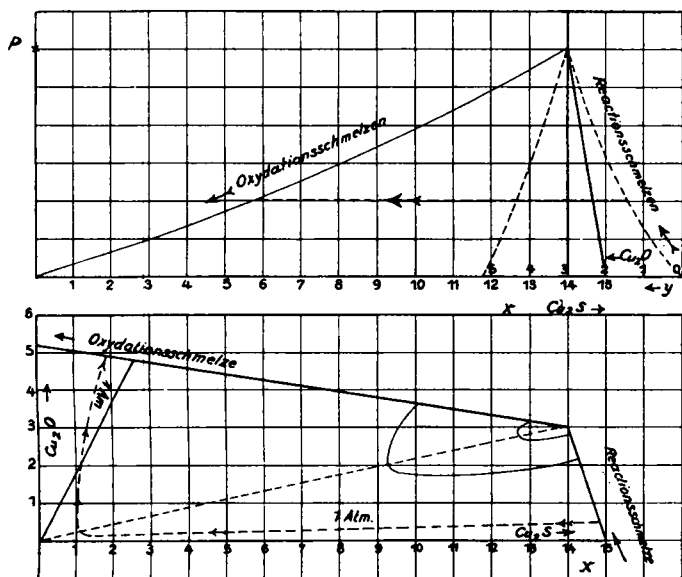


Fig. 8.

Die Risse gestatten ohne weiteres, den Weg der hüttenmännischen Operationen zu erkennen. Während des Reaktionserschmelzens steigt die Schwefeldioxydspannung über der rechten Grenzkurve an, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Nach dem Verbrauch der Sulfurphase und weiterer Einwirkung von Sauerstoff verläuft die Reaktionsbahn allmählich absinkend (Bratperiode) nach der anderen Grenzkurve, der Sättigungslinie für Oxydul und auf dieser herab zu einem möglichst niedrigen Drucke bzw. völliger Entschwefelung.

All diese komplizierten Systeme hätten sich ohne eine Kenntnis der chemischen Gleichgewichtslehre wohl kaum übersehen lassen. Wir ersehen daraus, welche wertvolle Hilfsmittel die physikochemischen Arbeitsmethoden für den Anorganiker darstellen. [A. 202.]

Die allgemeine biologische Bedeutung der Fermente.¹⁾

Von Professor Dr. phil. et med. CARL OPPENHEIMER,
Berlin-Grünwald.

M. H.! Als ich mit Freuden der Aufforderung Ihres Vorstandes folgte, vor Ihrer Versammlung einen Vortrag zu halten, war es mir klar, daß ich zu diesem nur ein ganz allgemeines Thema wählen konnte, das die Grenzgebiete

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie, am 17. September 1913. (Vgl. a. S. 525.)

zwischen der Physiologie und der Pharmakologie berührt. Denn es hätte mir als Laien in der pharmazeutischen Chemie nicht wohl angestanden, ein Thema zu wählen, das ihrem engsten Fachkreise entnommen wäre.

Wenn ich als ein solches Thema allgemeinsten Art die biologische Bedeutung der Fermente gewählt habe, so geschah es aus dem Grunde, weil die Bedeutung der Fermentprozesse für die biologischen Vorgänge in der Zelle sich auf die allgemeinsten Fragen erstreckt, die naturgemäß auch für die Fachleute der pharmakologischen und pharmazeutischen Chemie von wesenswichtiger Bedeutung sind. Heißt doch das Studium der Wirkung der Arzneistoffe nichts anderes als zu untersuchen, wie sich die wichtigen Vorgänge in den Zellen und im gesamten Organismus der Tiere vollziehen, wenn man künstliche Bedingungen setzt, wenn man Stoffe zuführt, die geeignet sind, quantitativ oder qualitativ das Getriebe zu verändern, das sich in der Norm in den lebenden Organismen abspielt. Und es ist ein sehr wesentlicher Zweig der experimentellen Untersuchung pharmakologischer Wirkungen, die Wirkung künstlich zugeführter Gift- und Arzneistoffe gerade auf die Fermente zu prüfen, da die Bedeutung der fermentativen Einflüsse auf die Zellprozesse sich als eine immer wichtigere erweist, und man wohl in Zukunft voraussagen kann, daß die Bedeutung der Fermente für die Lebensvorgänge noch eine immer wachsende Rolle auch in der Pharmakologie spielen wird.

Daß dies so sein kann, liegt tief begründet in der Wesensart der fermentativen Prozesse ebenso, wie der Lebensprozesse selbst. Wenn wir alle chemischen Vorgänge in ihrer Gesamtheit, wie sie in der Zelle des tierischen Organismus vor sich gehen können, betrachten, so ist ihnen allen gemeinsam, daß es sich stets und ausschließlich nur um Vorgänge handeln kann, die von selbst verlaufende spontane eintretende Vorgänge sind. Oder mit anderen Worten, die Gesamtheit der Vorgänge im tierischen Organismus oder in einer einzelnen tierischen Zelle muß stets so sein, daß dabei ein Abfall des Energiepotentials eintritt, daß freie Energie abgegeben wird. Diese außerordentlich wichtige Feststellung darf nun aber nicht etwa dem Mißverständnis unterliegen, als ob jeder einzelne Vorgang in der tierischen lebenden Substanz ein solcher sein müßte, der spontan und unter Abfall des Energiepotentials verläuft. Im Gegenteil ist die tierische lebende Substanz durchaus in der Lage, auch Vorgänge zu vollziehen, die unter Bindung von freier Energie, unter Bildung von Körperstoffen höheren Potentials verlaufen oder, um es kurz zu sagen, Synthesen auszuführen. Aber das unendlich Wichtige dabei ist, daß eben die Gesamtheit aller dieser Vorgänge unter einem Abfall des Energiepotentials verlaufen muß; und wenn einzelne Teilvorgänge unter Aufbau höherer Komplexe, unter Bildung eines höheren Energiepotentials vor sich gehen, so ist es nur dadurch möglich, daß diese Vorgänge Teile einer sog. gekoppelten Reaktion sind, d. h., daß mit diesen Prozessen, die mit Aufbau höheren Potentials einhergehen, immer Prozesse anderer Art untrennbar verbunden sind, die unter Abfall freier Energie verlaufen und gerade dadurch den Energieverbrauch der rückläufig synthetischen Prozesse decken. Auf diese Weise können wir als Grundgesetz der tierischen Umsetzungen postulieren, daß hier ausschließlich chemische Energie umgesetzt wird, sei es, daß diese chemische Energie in andere Energieformen übergeführt, oder daß ein Teil dieser chemischen Energie dazu verwandt wird, um in chemische Energie höheren Potentials in synthetischer Arbeit übergeführt zu werden. Wir können mit einer fast an apodiktische Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit feststellen, daß die tierische Substanz nicht in der Lage ist, andere Energieformen, wie Licht, Wärme oder Elektrizität von außen her aufzunehmen und in chemische Energie überzuführen. Wir müssen vielmehr wohl dauernd damit rechnen, daß diese Fähigkeit ausschließlich der grünen Pflanze zuzuschreiben ist, die in ihrem Chlorophyllsystem über jenen eigenartigen Vermittler verfügt, der imstande ist, die strahlende Energie der Sonne aufzufangen und in chemische Energie überzuführen. Die einzige Quelle also aller