

Untersuchungen über die Bindung des Quellungswassers in quellbaren Krystallen.

Von

J. R. Katz, prakt. Arzt in Amsterdam.

Mit einer Abbildung im Text und einer Tafel.

(Der Redaktion zugegangen am 22. Mai 1915.)

Die Bedeutung der quellbaren Krystalle für das Problem der Quellung.

Noch immer wissen wir nicht, in welcher Art das Wasser in gequollenen Krystallen gebunden ist. Ist es als lockere chemische Bindung, oder in fester Lösung, oder als Oberflächenadsorption an hypothetischen Micellen? Das Problem der Quellung, das für so manche Frage der physiologischen Chemie wichtig ist, tritt uns hier in besonders interessanter Form entgegen.

Die quellbaren Krystalle haben kurz nach ihrer Entdeckung allgemeines Aufsehen erregt. In den letzten Jahren wurden sie dagegen nur wenig studiert. Dennoch bleiben sie noch immer recht interessant, weil sie bei der Quellung, sowie auch bei der Entwässerung, ihren Krystallcharakter beibehalten. Ein typischer Krystall, mit seinen ebenen Flächen, die unter ganz bestimmten Winkeln zusammentreffen, mit seinen optischen Eigenschaften und seinen Spaltrichtungen, die dem betreffenden Krystallsystem entsprechen, wird durch die Wasseraufnahme um 20 und mehr Prozente größer, ohne seine krystallinen Eigenschaften zu verlieren! Auch lassen diese Krystalle sich färben. Ein solches Verhalten ist um so auffälliger, weil sonst Krystalle für undurchdringbar für andere Substanzen gelten. Interessant ist auch, daß die Quellung nicht in allen Richtungen gleich stark ist, wie ja auch andere Eigenschaften, z. B. die Wärmeausdehnung, bei Krystallen von der Richtung abhängig sind. Es hängt nämlich die Ausdehnung bei der Quellung in der gleichen Art von der Richtung ab, wie andere Eigenschaften.

'Schimper¹⁾ fand z. B., daß reguläre Krystalle nach allen Richtungen gleich stark aufquellen, während hexagonale Krystalle in allen Richtungen senkrecht zur Hauptachsenrichtung die gleiche Ausdehnung, aber in der Richtung der Hauptachse eine andere (größere oder kleinere) Quellung aufweisen.

Die Krystallwinkel können sich bei der Quellung erheblich ändern, was um so mehr auffällt, weil diese sonst charakteristisch und relativ wenig veränderlich sind. Es liegen hier also Tatsachen vor, die erheblich vom Gewöhnlichen abweichen, und noch immer nicht genügend erklärt werden können.

Aber noch aus einem anderen Grunde sind die quellbaren Krystalle interessant. Das Problem ist hier nämlich in gewissem Sinne einfacher als bei amorphen Substanzen, da es hier nicht — wie sonst so oft — durch die Möglichkeit eines mikroporösen Baues des quellenden Körpers getrübt wird. Manche quellbare Substanzen — wie z. B. Casein, Globuline, lösliche Stärke usw. — werden durch Fällen von Lösungen bereitet. Dabei scheiden sie sich oft zuerst als kleine, halb-feste Tröpfchen oder Partikelchen ab, die dann zu immer größeren Teilchen verkleben. Wenn diese Verklebung aber unvollständig bliebe, würde ein Körper entstehen, der von zahllosen, äußerst feinen Kanälchen durchzogen sein würde; diese könnten leicht so fein sein, daß sie auch bei mikroskopischer Beobachtung unsichtbar wären.

Bei den quellbaren Krystallen erscheint es nun so gut wie ausgeschlossen, daß sie aus kleinen Tröpfchen mit dazwischen liegenden Hohlräumen aufgebaut seien. Alle Forscher,²⁾ die die quellbaren Krystalle krystallographisch studiert

¹⁾ Untersuch. über die Proteinkrystalle der Pflanzen, Diss. Straßburg 1878; über die Krystalle eiweißartiger Substanzen, Zeitschr. für Krystallographie 1880.

²⁾ Siehe z. B. v Lang in Rollets Arbeit, Versuche und Beobachtungen am Blut, Sitz. Ber. d. Wiener Akademie d. Wiss., Bd. 46, 2. Abt., S. 65—68 (1863); Schimper, l. c.; Maillard, La cristallisation des matières albuminoïdes et les cristaux protéiques de la micrographie, Revue génér. des sciences pures et appliquées, Bd. 15, S. 608—614 (1898); Wichmann, Über die Krystallformen der Albumine, Diese Zeitschrift, Bd. 27, S. 575—593 (1899); Fr. N. Schulz, Die Krystallisation von Eiweißkörpern, Jena, Gustav Fischer.

haben, stimmen darin überein, daß diese ihrer Form und ihren optischen Eigenschaften nach als echte Krystalle zu betrachten sind. Es besteht daher kein Grund, sie für weniger homogen als andere Krystalle zu halten.

Neue Versuche mit quellbaren Krystallen.

Um die Frage beurteilen zu können, wie das Quellungswasser in quellbaren Krystallen gebunden ist, schien es vor allem notwendig, neue Versuche anzustellen; denn die bis jetzt vorliegenden reichen dazu nicht aus. In erster Linie kommt es dann in Betracht, zu bestimmen, wie die Wasserdampfspannung vom Quellungsgrade abhängt: denn die Größe dieser Spannung bildet ein Maß für die Kraft, mit der das Wasser, je nach dem Quellungsgrade, festgehalten wird. Bei einigen quellbaren Krystallen habe ich darum die Form dieser Linie bestimmt.

Solche Dampfspannungsbestimmungen würden bei manometrischer Ausführung sehr komplizierte Versuche bilden; sie können aber auch nach der schönen Gay Lussac-van Bemmelschen Methode¹⁾ sehr einfach ausgeführt werden und zwar in der Weise, daß man Proben der Substanzen in Exsikkatoren über Schwefelsäure-Wassergemischen von bekannter Dampfspannung stehen läßt bis zur Gewichtskonstanz, und dann ihre Wassergehalte bestimmt. Es ist dabei notwendig, die Exsikkatoren in einem Raum aufzubewahren, in dem möglichst geringe Temperaturschwankungen stattfinden, etwa in einem mit Filz ausgeschlagenem Kasten oder in einem speziell für thermochemische Untersuchungen eingerichteten Zimmer. Die Wasserdampfspannung wurde ausgedrückt als Fraktion (h) der Maximumspannung des reinen flüssigen Wassers bei derselben Temperatur, der Quellungsgrad (i) als Gewichtsteile Wasser pro ein Gramm trockener quellbarer Substanz.

In erster Linie habe ich so reines Kohlenoxydhämoglobin aus Pferdeblut und aus Hundeblood untersucht, das ich nach

¹⁾ Über die Entwicklung dieser Methode vergleiche: Gay Lussac in Biots *Traité de Physique*, II. T., S. 199—200 (1816); Regnault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, III. Serie, Bd. 15, S. 172—192 (1845); van Bemmelen, *Zeitschr. f. anorgan. Chemie*, Bd. 13, S. 233—356 (1897).

der von Prof. Pekelharing beschriebenen Methode¹⁾ in seinem Laboratorium hergestellt hatte. Die untersuchte Substanz bestand aus schönen rhombischen Kryställchen. Sie wurden zwischen zwei unglasierten Porzellanplatten abgepreßt und dann in gewogenen gläsernen Schälchen über Schwefelsäurewassergemische bekannter Dampfspannung gestellt, bis Gleichgewicht eingetreten war. Immer wurde dafür gesorgt, daß die Exsikkatoren genügendes Kohlenoxydgas enthielten, um der Dissoziation der Verbindung vorzubeugen. Die in Gleichgewicht gekommenen Substanzen wurden spektroskopisch geprüft; sie enthielten keine Spur Methämoglobin. Die Einstellung des Gleichgewichtes geschah in der ersten Woche im Eisschrank, später bei Zimmertemperatur. Dann wurde bei 115° C. getrocknet, um in jeder dieser Proben den Wassergehalt zu ermitteln.

So habe ich gefunden:

Kohlenoxydhämoglobin aus Pferdeblut		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,020	0,014	35
0,048	0,020	33
0,122	0,038	33
0,208	0,063	33
0,306	0,085	33
0,420	0,101	33
0,525	0,124	33
0,620	0,140	33
0,718	0,173	33
0,793	0,221	33
0,857	0,296	33
0,915	0,390	33
0,965	0,500	19
1,000	0,720	—
	0,700	—
	0,710	

¹⁾ Siehe Schuurmans Stekhoven, Onderzoekingen Physiolog. Laborat. Utrecht. 4. Reeks, I. S. 67. Zuerst wurde nach der dort beschriebenen Methode Oxyhämoglobin bereitet, dieses in möglichst wenig Eiswasser gelöst und mit Kohlenoxydgas gesättigt. Dabei krystallisierte die Lösung oft spontan aus, da die Verbindung offenbar weniger löslich ist als Oxyhämoglobin. Dann wurde gegen Alkohol dialysiert in einem Gefäß, das reichlich Kohlenoxyd enthielt.

Kohlenoxydhämoglobin aus Hundeblut		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,020	0,015	33
0,048	0,020	33
0,122	0,049	33
0,306	0,075	33
0,525	0,120	33
0,718	0,167	33
0,857	0,257	33
0,915	0,370	33
0,965	0,583	19
1,000	0,796	—

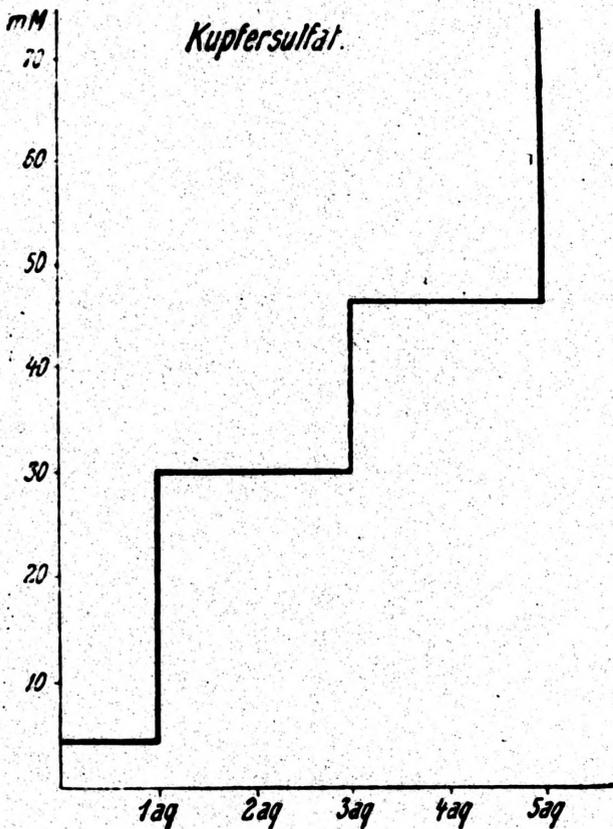
Die erste und zweite Figur der ausklappbaren Tafel «Quellbare Krystalle» zeigt die Form der Abhängigkeit der Wasserdampfspannung vom Wassergehalt.

Bei der Untersuchung von Oxyhämoglobin aus Pferdeblut und aus Hundeblut wurden fast die gleichen Zahlen erhalten und die Kurven hatten einen ganz ähnlichen Verlauf. Doch sind diese Bestimmungen von dem Umstand getrübt, daß bei der Einstellung des Gleichgewichtes über Schwefelsäure-Wassergemischen regelmäßig ein Teil der Substanz in Methämoglobin übergeht.¹⁾

Alle diese Dampfspannungslinien haben einen kontinuierlichen Verlauf, ganz verschieden von dem Verlauf bei krystallwasserhaltigen Salzen. Dort bleibt die Wasserdampfspannung bei zunehmendem Wassergehalt konstant bis alles Salz in Hydrat übergegangen ist. Nimmt die Substanz dann noch mehr Wasser auf, so bildet sich eventuell ein zweites Hydrat, die Dampfspannung nimmt sprunghaft an Größe zu und bleibt auf dieser Höhe konstant bis alles Salz in das zweite Hydrat umgesetzt ist; ähnliche Sprünge treten auf, wenn sich ein

¹⁾ Prof. C. A. Pekelharing verdanke ich den Rat, Kohlenoxydhämoglobin zu untersuchen, da dieser Körper beim Austrocknen nicht in Methämoglobin übergeht.

drittes oder ein viertes Hydrat bilden. Die Form der Dampfspannungslinie bei Kupfersulfat¹⁾ zeigt die folgende Figur:



Grundverschieden ist nun der Verlauf der Dampfspannungslinie beim Kohlenoxydhämoglobin. Es treten keine solche Diskontinuitäten auf, sondern die Dampfspannung nimmt stetig zu; und zwar fängt die Linie mit einem fast horizontalen Stück an, kehrt im Anfang die konvexe Seite nach unten, erhält einen Wendepunkt und kehrt bei noch

größerem Quellungsgrad die konkave Seite nach unten. Weiter habe ich den krystallinischen Eiweißkörper aus Kürbissamen untersucht, ein Vitellin, das Dr. G. Grübler zuerst durch Ausziehen mit warmer Kochsalzlösung und Abkühlen hergestellt hat.²⁾ Ich konnte dabei eine kleine Menge der Substanz benutzen, die von Dr. Grübler selbst bereitet worden war. Sie bestand aus schön geformten oktaedrischen Kryställchen. Die Technik der Dampfspannungsbestimmungen bei dieser Substanz und bei den weiter unten zu besprechenden Stoffen war etwas verschieden von der bei den Hämoglobinen angewandten. Die Krystalle lagen hier nämlich in lufttrockener Form vor. Sie wurden in diesem Zustande abgewogen und die Proben wurden entweder durch Trocknen über Schwefelsäure oder durch Quellen in gesättigtem Wasserdampf vorbehandelt und

¹⁾ Zahlen bei van F. Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, I, S. 54—55 (Braunschweig, Vieweg. 1898).

²⁾ Journ. f. prakt. Chem., Bd. 23, S. 97—137.

dann über die verschiedenen Schwefelsäure-Wassergemische gestellt bis Gewichtskonstanz eingetreten war (bei Zimmertemperatur). Dann wurde an einer Probe derselben lufttrockenen Substanz durch Trocknen in Vakuo über Schwefelsäure bei 110° C. der Wassergehalt des Ausgangsmaterials ermittelt. Ein Pfeil neben der Dampfspannungslinie gibt an, ob die Einstellung des Gleichgewichtes durch Wasseraufnahme oder -abgabe erreicht wurde.

Bei dem krystallinischen Vitellin aus Kürbissamen wurden folgende Zahlen erhalten; die Kurve ist auf der Tafel abgebildet. Ihre Gestalt stimmt mit derjenigen der Kohlenoxydhämoglobinen überein.

Krystallisiertes Vitellin aus Kürbissamen		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,020	0,016	77
0,048	0,026	41
0,122	0,047	39
0,306	0,079	40
0,525	0,111	28
0,718	0,132	38
0,793	0,165	23
0,857	0,191	23
0,915	0,226	23
0,965	0,278	23
1,000	± 0,55	—

Als drittes Beispiel untersuchte ich die krystallinische Bence-Jonessche Albumose, die Frl. A. Grutterink und Frl. Weevers de Graaff¹⁾ aus pathologischem menschlichem Urin bereitet haben²⁾. Die untersuchte Substanz wurde durch Auswaschen mit Wasser und Dekantieren so viel wie möglich von anhaftendem Ammonsulfat befreit, dann durch möglichst

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 34, S. 393—407.

²⁾ Die für die Untersuchung gebrauchte Substanz wurde mir von Frl. Grutterink freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihr an dieser Stelle nochmals meinen verbindlichen Dank ausspreche.

kurzes Auswaschen mit Alkohol und Äther entwässert. Sie bestand aus schönen prismatischen, vermutlich hexagonalen Kryställchen. Auch hier habe ich eine kontinuierliche, S-förmige Kurve bekommen (siehe die Tafel).

Krystallinische Bence Jonessche Albumose				Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen	
h		i			
0,—	0,718	0,—	0,174	—	30
0,020	0,793	0,017	0,204	60	23
0,048	0,857	0,022	0,237	41	23
0,122	0,915	0,048	0,267	39	47
0,306	0,965	0,092	0,395	40	47
0,525	1,000	0,127	+ 1,10	28	—

Weitere Untersuchungen betrafen das krystallisierende Amylodextrin, das ich in zwei, auf verschiedenen Wegen bereiteten Proben untersucht habe. Die erste war nach der Methode Nägelis¹⁾ hergestellt worden; die Krystallen stimmten mit der Beschreibung, die dieser Forscher gibt, überein. Prof. H. P. Wÿsman war so freundlich mir eine Probe dieser Substanz zur Verfügung zu stellen, die er nach Nägelis Vorschrift bereitet hatte. Die zweite Probe war nach Prof. Arthur Meyers Vorschrift²⁾ hergestellt und wurde mir von diesem Forscher für die vorliegende Versuche freundlichst zur Verfügung gestellt; sie enthielt noch eine Spur Dextrin, aber diese war zu klein, um die Form der Dampfspannungslinie merklich stören zu können.³⁾

Die sechste und siebente Figur der Tafel gibt die Gestalt der Dampfspannungslinie, die bei diesem Polysaccharid erhalten wurde; sie ist wiederum kontinuierlich und S-förmig.

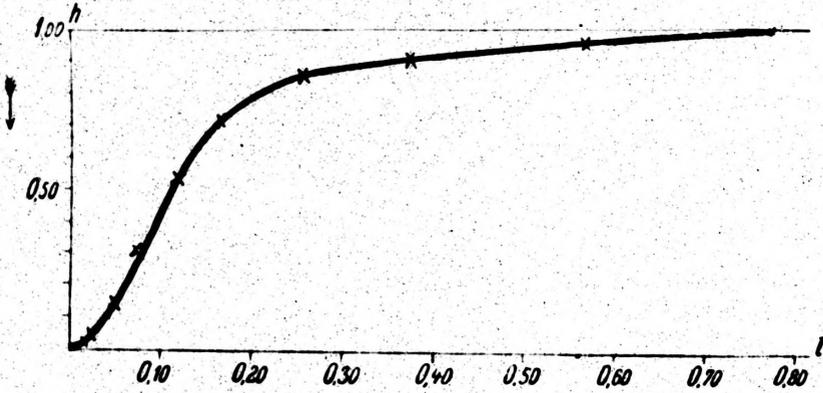
¹⁾ Ann. d. Chem. und Pharm., Bd. 173, S. 218—227 (1874); für die Beschreibung der Krystallen, siehe besonders S. 223. Siehe auch Brown und Morris, Journ. Chem. Soc., Bd. 55, S. 449 (1889).

²⁾ Untersuchungen über die Stärkekörner, Gustav Fischer, Jena, 1895, S. 31—32.

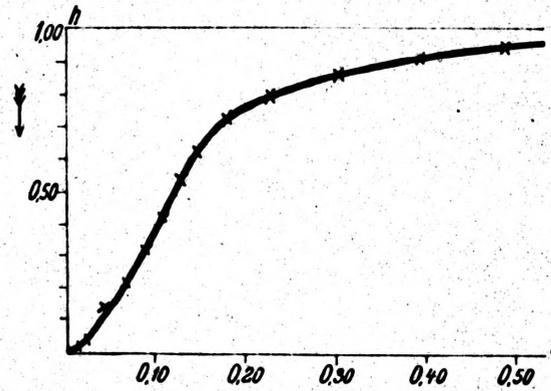
³⁾ Es ist mir eine angenehme Pflicht, Prof. Wÿsman und Prof. Meyer für das Abtreten dieser Proben hier noch einmal meinen Dank auszusprechen.

Quellbare Krystalle.

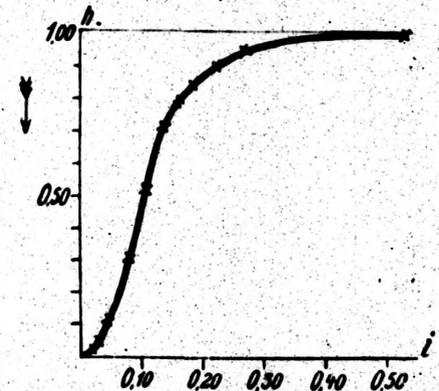
Krystallinisches Kohlenoxydhämoglobin aus Hundeblood.



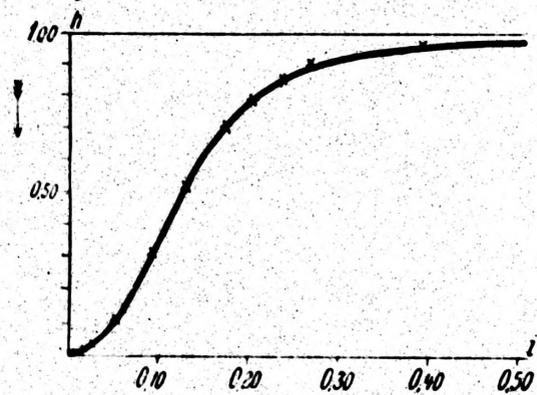
Krystallinisches Kohlenoxydhämoglobin aus Pferdeblood.



Krystallinisches Vitellin aus Kürbissamen.



Krystallinische Bence Jones'sche Albumose.

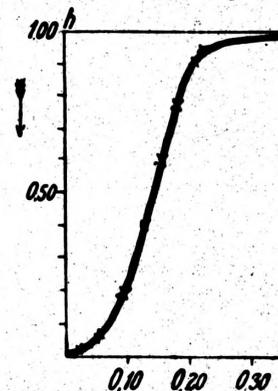


Krystallinisches Amylodextrin

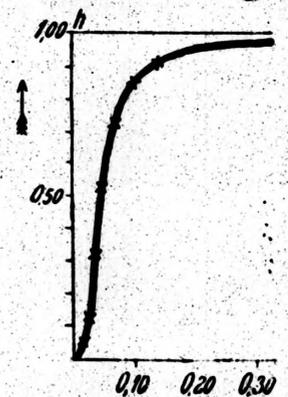
nach Nägeli.



nach Arthur Meyer.

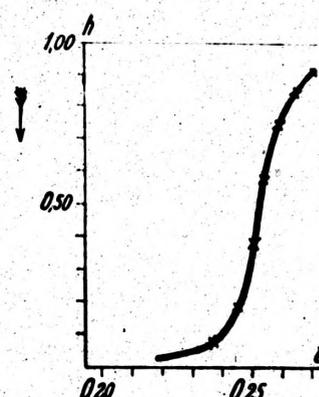
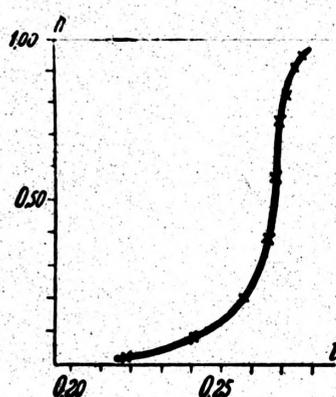
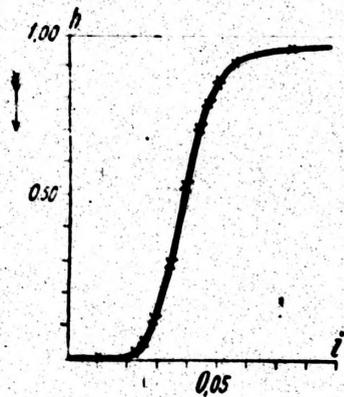


Krystallinisches Protogon

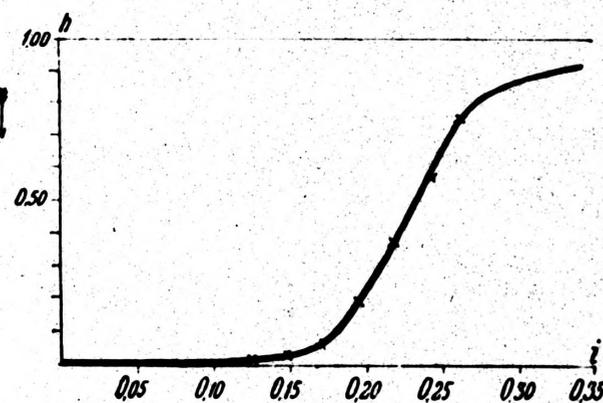


Mischkrystalle mit Wasser.

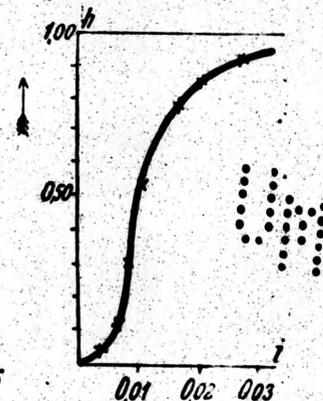
Krystallinisches Quercitrin. Krystallinisches Calciumchabasit (Zeolith). Krystallinisches Thoriumoxalat.



Krystallinisches basisches Zirkonoxalat.



Haemin nach Mörner.



Krystallinisches Amylodextrin nach Nägeli		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,020	0,022	157
0,048	0,044	150
0,208	0,093	149
0,420	0,118	148
0,620	0,145	144
0,793	0,169	142
0,857	0,188	46
0,915	0,203	43
0,965	0,218	46

Krystallinisches Amylodextrin nach Arthur Meyer		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,020	0,018	77
0,048	0,042	103
0,208	0,094	85
0,420	0,122	52
0,620	0,151	70
0,793	0,186	52
0,915	0,216	47
0,965	0,222	47
1,000	± 0,64	—

Endlich untersuchte ich die Wasserdampfspannungen vom krystallinischen Protagon. Dieses Lipoid war nach Liebreich¹⁾ aus Ochsengehirnen bereitet worden und bestand aus runden Aggregaten von Krystallnadeln. Es wurde durch kurzes Behandeln mit Alkohol und Äther entwässert und dann zum Entfernen des Äthers über Schwefelsäure getrocknet. Die Kurve ist wiederum eine kontinuierliche, und hat eine ähnliche S-förmige Gestalt wie die vorigen. (Siehe die Tafel.)

¹⁾ Ann. d. Chemie und Pharm., Bd. 134, S. 29.

Krystallinisches Protagon		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,048	0,0155	176
0,122	0,0235	30
0,306	0,037	31
0,525	0,0485	60
0,718	0,069	30
0,857	0,103	30
0,915	0,141	45

Zusammenfassend können wir feststellen:

1. daß bei allen untersuchten quellbaren Krystallen die Wasserdampfspannung ohne Sprünge, nach einer kontinuierlichen Kurve vom Quellungsgrade abhängt;

2. daß diese Kurven bei chemisch so verschiedenen Körpern wie Eiweißstoffen, Polysacchariden und Lipoiden die gleiche S-förmige Gestalt haben.

Die quellbaren Krystalle aufgefaßt als Mischkrystalle.

Wie soll man ein solches Verhalten erklären?

Mitte des neunzehnten Jahrhunderts glaubte man allgemein, Mischbarkeit komme nur im flüssigen und im gasförmigen Zustande vor, nicht aber im festen Aggregatzustande. Wenn eine Substanz sich krystallinisch abschied, betrachtete man es als sicher, sie sei entweder eine chemisch reine Substanz, oder sie enthalte das Lösungsmittel in festen und rationalen Verhältnissen (etwas ein Molekül «Krystallwasser» pro ein Molekül «Substanz»).

Mitscherlich war der erste, der durch Aufstellung des Begriffes «isomorphe Gemische» annahm, Mischbarkeit könne auch im krystallinischen Zustande vorkommen. Seitdem hat durch die Untersuchungen von O. Lehmann, Retgers, van 't Hoff, Bakhuis Roozeboom u. a. unsere Kenntnis der Mischkrystalle enorm zugenommen. Wir wissen jetzt, daß die Mischbarkeit im krystallinischen Zustande sehr oft vorkommt und daß sie ähnlichen Gesetzen wie im flüssigen Zustande folgt. Und die Beispiele von Mischkrystallbildung sind

so zahlreich geworden, daß man gezwungen wird, anzunehmen, das Verhalten «gewöhnlicher» Substanzen, wie Quarz, anorganischer Salzen, Metalle — die sich im festen Zustande meist nicht merklich mit Wasser mischen —, seien Fälle, wo die Mischbarkeit so klein ist, daß sie leicht der Beobachtung entgeht.

Charakteristisch für einen Mischkrystall ist, daß der Krystall eine gewisse Menge einer zweiten Substanz aufnehmen oder verlieren kann, ohne seine Homogenität zu verlieren; und weiter, daß die Eigenschaften (z. B. die Dampfspannung) kontinuierlich von der Zusammensetzung abhängen.

Wie man sieht, verhalten die quellbaren Krystalle sich ganz wie Mischkrystalle; sie fallen sogar unter die Definition des Begriffes Mischkrystall. Kann diese Theorie auch die Quellung, das Größerwerden bei Wasseraufnahme, erklären? Retgers¹⁾ zeigte schon 1889, daß bei Mischkrystallen das Volum des Gemisches bei erster Annäherung der Summe der Volumina der Komponenten gleich ist. Angewandt auf den vorliegenden Fall besagt diese Regel, daß, wenn ein Krystall von einem Volum von einem Kubikzentimeter einen Kubikzentimeter Wasser aufnimmt — wie es z. B. bei der krystallinischen Bence Jonesschen Albumose vorkommt —, das Volum des Krystalles gleich zwei Kubikzentimeter wird. Und da der Krystall dabei homogen bleibt, ist es notwendig, daß alle Längedimensionen bedeutend in Größe zunehmen. Das Größerwerden bei der Quellung wird daher von der Hypothese der Mischkrystallbildung in ungezwungener Weise erklärt.

Auch die im Anfang dieser Studie erwähnten Eigentümlichkeiten der Quellung von Krystallen werden so leicht erklärlich, so z. B. die Tatsache, daß der Krystall bei der Quellung seine krystallinische Eigenschaften beibehält. Er geht ja in einen anderen Krystall über, und zwar ganz kontinuierlich. Dieser andere Krystall hat auch andere Achsenverhältnisse und bei nicht regulären Krystallen wird die Änderung in den verschiedenen Hauptrichtungen im allgemeinen nicht gleich

¹⁾ Siehe Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl. S. 118.

stark sein; es wird dann die Quellung in den verschiedenen Hauptrichtungen verschieden stark ausfallen (Schimper) und die Krystallwinkel werden sich bei der Quellung ändern können. Auch die Erklärung dieser so merkwürdig scheinenden Tatsachen gelingt daher ohne Schwierigkeit und ohne Einführung von Hilfshypothesen.

Man könnte aber einwenden: sind nun auch andere Substanzen bekannt, z. B. auch mit weniger hohem Molekulargewicht, die Mischkrystalle mit Wasser bilden? Die bekannten Beispiele der Mischkrystallbildung, die in den Lehrbüchern vorkommen, beziehen sich ja auf andere Substanzen als Wasser. Dem ist zu entgegnen, daß nach der neueren Auffassung alle Substanzen im kristallisierten Zustande mehr oder weniger mischbar sind; also bei Wasser wird das nicht prinzipiell anders sein als bei andern Substanzen. Tatsächlich aber gibt es jetzt schon eine ganze Reihe von Beispielen von Mischkrystallen mit Wasser. Tammann¹⁾ fand 1896 die ersten Fälle beim Magnesiumplatincyaniür und bei einer ganzen Gruppe von Silikaten, den sogenannten Zeolithen. Löwenstein²⁾ fand 1909 einige neue Beispiele: die neutralen Oxalate des Ceriums, des Thoriums, des Erbiums, des Lanthaniums, das Strychninsulfat und das basische Zirkonoxalat, $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2 Zr(OH)_4$. Ich selbst fand im Laufe meiner Untersuchungen über die Quellung 1907 neue Fälle beim Flavonolderivat Quercetin, und bei den davon abgeleiteten Glukosiden Sophorin und Quercitrin, sowie beim Glucosid Apiin. Endlich fand ich vor kurzem, daß das in Häminkrystallen gebundene Wasser sich gleichfalls in fester Lösung im Krystallrest befindet.³⁾

Auf der Tafel habe ich die Dampfspannungslinien von fünf dieser Substanzen, dem Quercitrin, dem Zeolith Calciumchabasit, dem Thoriumoxalat, dem basischen Zirkonoxalat und dem Hämin (nach Mörner) abgebildet. Zum Vergleich sind auf der gleichen Tafel nochmals die Kurven der quellbaren

¹⁾ Wiedemanns Ann. N. F., Bd. 63, S. 16—22; Zeitschrift für physikal. Chemie, Bd. 27, S. 323—336.

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd. 63, S. 69—139.

³⁾ Diese Zeitschr., Bd. 95, S. 16 (1915).

Krystalle abgebildet worden. Die Linien der beiden Gruppen stimmen nun tatsächlich bis in Einzelheiten überein: die Kurve ist S-förmig, fängt mit einem horizontalen Stück an, kehrt die konvexe Seite nach unten, bekommt einen Wendepunkt und wendet bei noch größerem i die hohle Seite nach unten. Bei einigen Mischkrystallen ist das horizontale Anfangsstück von der gleichen Größenordnung wie bei quellbaren Krystallen, bei andern ist dieser Kurventeil erheblich länger. Wir kommen auf die vermutliche Bedeutung dieses Unterschiedes später noch zurück.¹⁾

Besonders interessant ist das Verhalten des basischen Zirkonoxalates, das Löwenstein untersucht hat.²⁾ Diese Substanz besteht aus pyramidenartigen doppelbrechenden Krystallen, die Mischkrystalle mit Wasser sind; stellt man sie unter einer Glasglocke über eine 5%ige Schwefelsäurelösung ($h = 0,96$), so absorbieren sie viel Wasser und quellen dabei bis zur doppelten Größe auf. Ein Krystall z. B. der — mit einer 30%igen Schwefelsäurelösung ($h = 0,75$) im Gleichgewicht — 17 Skalenteile lang war, hatte — nachdem er 3 Tage lang über der 5%igen Lösung gestanden hatte — eine Länge von 32 Skalenteilen. Ebenso wie Schimper es für die Eiweißkrystalle gefunden hatte, ist die Quellung auch hier eine gleichmässige, sodaß die Krystallform erhalten bleibt. Auch die Änderung der Konsistenz bei starker Wasseraufnahme ist in beiden Fällen analog. Löwenstein fand, daß die Krystalle des basischen Zirkonoxalates weich, am Ende sogar fließend wurden. Das gleiche fand ich bei Hämoglobinkrystallen und bei Vitellinkrystallen aus Hanfsamen; im Quellungsmaximum sind sie so weich, daß man sie durch Druck zwischen zwei Porzellanplatten zum zusammenfließen bringen kann, während sie im trockenen Zustande hart und spröde sind und nicht fließen.³⁾

¹⁾ Um Raum zu sparen bei der Reproduktion sind auf der Tafel die Linien für Calciumchabasit und Thoriumoxalat nur gezeichnet für Werte von i die größer als 0,20 sind.

²⁾ l. c., S. 117.

³⁾ Diese Tatsache ist auch interessant angesichts der Theorie der sogenannten flüssigen Krystalle; hier sehen wir, wie nicht-fließende Krystalle durch Aufnahme eines zweiten Komponenten kontinuierlich in fließende übergehen.

Zusammenfassend sehen wir, daß zwischen quellbaren Krystallen und Mischkrystallen mit Wasser eine so große Ähnlichkeit besteht, daß eine Grenze nicht gut zu ziehen ist. Nimmt ein Krystall eine zweite Komponente zu einem Mischkrystalle auf, so wird er dabei nach der Regel von Retgers in Größe zunehmen; ist die aufgenommene Menge klein, so entgeht diese Größenzunahme leicht der Aufmerksamkeit des Beobachters; ist die aufgenommene Menge groß, so gibt dieses «Aufquellen des Krystalles» der Erscheinung eben ihr typisches Gepräge.

Die Quellbarkeit der Krystalle wird also durch die Annahme, daß die Quellung auf der Bildung einer festen Lösung vom Wasser im quellbaren Körper beruht, ungezwungen und ohne Einführung von Hilshypothesen erklärt.

Micellen — oder besonderen Molekularbau der betreffenden Krystalle — braucht man also nicht. Für die Theorie der Quellung im allgemeinen gibt dieses Ergebnis einen wichtigen Fingerzeig.

Ist es möglich, Krystallwasser und Quellungswasser in quellbaren Krystallen voneinander zu unterscheiden?

Bekanntlich haben Hoppe-Seyler, Hüfner, Otto u. a. geglaubt, die Menge des «Krystallwassers» in Hämoglobinkrystallen sei gegeben durch die Menge des Wassers, die bei längerem Trocknen bei 0° C. in Vacuo über Schwefelsäure im Hämoglobin bleibt und beim Trocknen bei 115° C. entweicht. Grübler hat bei den Vitellinkrystallen aus Kürbissamen eine ähnliche Annahme gemacht, indem er die Wassermenge, die die Substanz beim Trocknen über Chlorcalcium bei Zimmertemperatur festhält und die bei 110° C. entweicht, als Krystallwasser ansieht. Beide Annahmen kommen offenbar darauf hinaus, daß das horizontale Anfangsstück der Dampfspannungslinie als «Krystallwasser» zum übrigen Teil der Kurve in scharfen Gegensatz gestellt wird.¹⁾

¹⁾ Übrigens ist zu bemerken, daß bei meinen Versuchen die Länge des betreffenden Stückes beim Hämoglobin kürzer ausfällt, als nach den Angaben von Hoppe-Seyler, Hüfner, Otto u. a.

Dazu möchte ich folgendes bemerken: Es scheint auch mir wahrscheinlich, daß eine abnorm große Länge des horizontalen Anfangsstückes, wie etwa bei den Zeolithen und bei dem Thoriumoxalat, auf der Anwesenheit von Krystallwasser neben Lösungswasser beruht. Liegt nämlich der Fall vor, daß das im festen Körper gelöste Wasser sich teilweise mit der festen Substanz zu Hydratmolekülen verbindet, und hat diese Verbindung eine sehr niedrige Dissoziationsspannung, so muß die Dampfspannungslinie dieses Stoffes eben ein solches längeres Anfangsstück aufweisen. Andererseits wäre es nicht leicht, eine andere Erklärung für diese größere Länge zu finden. Aber daraus läßt sich noch nicht folgern, daß auch bei quellbaren Krystallen wie Hämoglobin und Vitellin, wo das betreffende Anfangsstück kurz ist, der horizontale Teil auf der Bildung von Hydratmolekülen beruht. Bei allen amorphen quellbaren Körpern ist die Länge die gleiche wie bei den quellbaren Krystallen, wie wir in einem folgenden Aufsatz sehen werden; und dort kann doch von «Krystallwasser» keine Rede sein. Außerdem gibt die Thermodynamik der Quellung von der Anwesenheit eines kurzen horizontalen Anfangsstückes eine andere Erklärung; dasselbe wird überall auftreten, wo die Wärmetönung bei der Quellung eine gewisse anfängliche Größe besitzt.¹⁾

Jedenfalls aber geht es nicht an, die beiden fließend ineinander übergehenden Teile einer selben kontinuierlichen Kurve so scharf zu trennen. Selbst wenn die Anwesenheit des horizontalen Teiles auf die Anwesenheit von Krystallwasser hindeuten würde, so würde das noch nicht bedeuten, daß man die eine Wassermenge als Krystallwasser, die andere als Quellungswasser auffassen darf.

Die Untersuchungen mit Hämoglobin wurden im Physiologischen Laboratorium der Universität Utrecht (Abteilung Prof. C. A. Pekelharing), die übrigen Versuche im Chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam (Abteilung Prof. A. Smits) ausgeführt.

¹⁾ Für nähere Auskunft über diesen Punkt verweise ich auf meine ausführliche Monographie über die Quellung, die in nächster Zeit bei Th. Steinkopff in Dresden erscheint.