

HOPPE-SEYLER'S ZEITSCHRIFT

für

PHYSIOLOGISCHE CHEMIE

unter Mitwirkung von

E. ABDERHALDEN-Halle, SVANTE ARRHENIUS-Stockholm, G. v. BUNGE-Basel, O. COHNHEIM-Hamburg, A. ELLINGER-Frankfurt a. M., H. EULER-Stockholm, EMIL FISCHER-Berlin, H. FISCHER-München, R. GOTTLIEB-Heidelberg, W. v. GULEWITSCH-Moskau, O. HAMMARSTEN-Upsala, S. G. HEDIN-Upsala, V. HENRIQUES-Kopenhagen, G. HOPPE-SEYLER-Kiel, R. KOBERT-Rostock, L. KREHL-Heidelberg, Wm. KÜSTER-Stuttgart, CARL TH. MÖRNER-Upsala, K. A. H. MÖRNER-Stockholm, F. v. MÜLLER-München, I. P. PAWLOW-St. Petersburg, C. A. PEKELHARING-Utrecht, F. PREGL-Graz, E. SALKOWSKI-Berlin, M. SIEGFRIED-Leipzig, S. P. L. SÖRENSEN-Kopenhagen, H. STEUDEL-Berlin, H. THIERFELDER-Tübingen, R. WILLSTÄTTER-München, A. WINDAUS-Göttingen, E. WINTERSTEIN-Zürich, R. v. ZEYNEK-Prag

herausgegeben von

A. KOSSEL,

Professor der Physiologie in Heidelberg

Sechshundneunzigster Band:

Viertes und fünftes Heft.

(Ausgegeben am 15. Januar 1916.)

Mit einer Tafel.

STRASSBURG

VERLAG VON KARL J. TRÜBNER

1916.

SECHSUNDNEUNZIGSTER BAND, VIERTES UND FÜNFTES HEFT.

Inhalt.

	Seite
Katz, J. R. Micellen sind zur Erklärung der unkomplizierten Quellung überflüssig. Mit einer Tafel	255
— — Hat das Licht Einfluß auf das Altbackenwerden des Brotes?	288
Fischer, Hans. Zur Kenntnis des Phylloerythrins (Bilipurpurins)	292
Thierfelder, H., und Otto Schulze. Ein neues Verfahren zur Abtrennung von Äthanolamin (Colamin) aus Phosphatidhydrolysaten	296
Fischer, Hans, und G. A. v. Kemnitz. Über die Einwirkung einiger Porphyrine auf Paramaecien	309
Katz, J. R. Über die merkwürdige Eigenschaft der Aldehyde, das Altbackenwerden des Brotes zu hemmen	314

Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie erscheint in Bänden von 6 oder mehr Heften, im Gesamtumfang von 26 bis 28 Bogen. Preis des Bandes 12 Mark.

Die in dieser Zeitschrift zu publizierenden Arbeiten werden, wenn es nicht aus technischen Gründen unmöglich ist, in der Reihenfolge, in welcher sie der Redaktion zugehen, aufgenommen. — Kurze Notizen oder Bemerkungen zu anderen Arbeiten werden in der Regel am Schluß des Heftes und außerhalb der Reihenfolge des Eingangsdatums mitgeteilt. — Bereits in anderen Zeitschriften veröffentlichte Arbeiten, sowie Referate über bereits publizierte Arbeiten werden nicht aufgenommen.

Das Honorar beträgt für den Druckbogen 25 Mark. Von jeder Arbeit werden dem Verfasser 75 Separat-Abdrücke gratis geliefert.

In bezug auf die Rechtschreibung der Fachausdrücke sind bis auf weiteres die Publikationen der Deutschen chemischen Gesellschaft maßgebend. In zweifelhaften Fällen wird der etymologische und internationale Standpunkt vor dem phonetischen bevorzugt.

Micellen sind zur Erklärung der unkomplizierten Quellung überflüssig.

Von

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

Mit einer Tafel.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam, Abt. Prof. A. Smits.)
(Der Redaktion zugegangen am 9. September 1915.)

1. Einleitung.

Die Micellartheorie der Quellung hat in vielen Kreisen Anhang gefunden. Nach dieser — von C. v. Nägeli vorgeschlagenen — Hypothese sollen quellbare Körper einen prinzipiell anderen Molekularbau als andere feste Substanzen besitzen. Gewöhnliche feste Körper sollen aus einzelnen Molekülen aufgebaut sein. Quellbare Körper sollen aus viel größeren Einheiten bestehen, die entweder als kleine halbfeste Tröpfchen oder vielmehr als kleine Kryställchen beschrieben werden. Nach der ursprünglichen Ausarbeitung der Theorie sollen die Micellen selbst nicht quellbar sein. Bei der Wasseraufnahme soll Wasser zwischen die einzelnen Micellen eindringen und sie dadurch auseinander drängen.

Diese Theorie ist verständlich im Rahmen der Zeit, in der sie zuerst gegeben wurde (1858). Man glaubte damals allgemein, Mischbarkeit komme nur im flüssigen und im gasförmigen Zustande vor, für den festen Zustand sei eben das Fehlen jeglicher Mischbarkeit eine der charakteristischen Eigenschaften. Die Quellung schien nun offenbar mit dieser aprioristischen Auffassung im Widerspruch zu stehen und die Micellarhypothese schuf einen Ausgleich. Die quellbaren Körper sollten eben einen ganz anderen Molekularbau als gewöhnliche feste Körper haben.

Seitdem haben sich unsere Auffassungen über Mischbarkeit im festen Zustande grundsätzlich geändert. Die Entwicklung der modernen physikalischen Chemie führte zuerst zu

dem Begriff der festen Lösungen van 't Hoff's; diese sollten sogar, wie flüssige Gemische, den Gesetzen der idealen verdünnten Lösungen folgen. Dann zeigten die Untersuchungen von O. Lehmann, Retgers, Bakhuis Roozeboom u. a., daß Mischbarkeit bei festen Stoffen sehr allgemein auftritt, und daß die gewöhnlichen festen Körper, bei denen sie nicht vorkommen scheint, als Grenzfälle zu betrachten sind, in denen die Mischbarkeit so klein ist, daß sie sich leicht der Beobachtung entzieht. Es ist damit eigentlich der Grund fortgefallen, für quellbare Substanzen einen besonderen Molekularbau anzunehmen.

In einem früheren Aufsatz haben wir nun gesehen, daß wir im Falle der Quellung von Krystallen — zu deren Erklärung nach Nägelis Meinung die Micellarhypothese besonders notwendig schien — die Quellung sehr gut ohne die Annahme von Micellen erklären konnten. Die einfache Theorie, die Quellung beruhe auf der Bildung einer festen Lösung von Wasser im quellbaren Körper, genügte, um alle beobachteten Tatsachen ungezwungen erklären zu können. Es fragt sich jetzt, ob sie auch zur Erklärung der Quellung von amorphen Substanzen ausreicht; das werde ich in der vorliegenden Arbeit untersuchen.

2. Ausschließen von sekundären Komplikationen.

Bei vielen amorphen Substanzen wird die Quellung in hohem Grade durch sekundäre Komplikationen getrübt, die zufällig den bis jetzt am besten untersuchten Körpern in den meisten Fällen anhaften, die aber nicht zum Wesen der Erscheinung gehören. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat van Bemmelen zu so verwickelten Gesetzen für die Quellung geführt¹⁾. Wer aber die Gesetze einer Erscheinung ratio-

¹⁾ Man vergleiche z. B. die Darstellung Wo. Paulis in den Ergebnissen der Physiologie Bd. 3, I. Teil, S. 155—176 (1904). Freilich wollte van Bemmelen eigentlich nicht die Gesetze der Quellung, sondern die der Wasserbindung in amorphen Metallhydroxyden untersuchen; und dabei mußte er eben die Quellung mit sekundären Komplikationen ausführlich studieren.

nell studieren will, muß sie unter möglichster Vermeidung von Komplikationen studieren. Nur so kann man der Gefahr entgehen, sich in allerlei sekundären Komplikationen zu verirren; und dadurch das Einfache, aber Prinzipielle zu übersehen.

Beim Studium der Quellbarkeit müssen, meiner Ansicht nach, hauptsächlich fünf Komplikationen vermieden werden:

1. Die untersuchten quellbaren Körper müssen homogen sein, dürfen also nicht aus verschiedenartigen, nebeneinander liegenden Gewebspartien aufgebaut sein; jede dieser Partien befolgt nämlich bei der Wasseraufnahme ihre eigenen Gesetze, und die beobachtete Quellung ist die Summe einer Reihe verschiedenartiger Elementarerscheinungen. Tierische oder pflanzliche Gewebe, oder geschichtete Körper wie die meisten Stärkekörner, sind daher zur Untersuchung der Gesetze der Quellung nicht geeignet.

2. So viel wie möglich soll man vermeiden, daß der untersuchte Körper ein Gemisch mehrerer Substanzen ist. In den Gruppen der Eiweißkörper und Polysaccharide ist es leider zurzeit noch nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob eine Substanz einfach ist oder aus einem Gemische mehrerer besteht. Aus diesen Gruppen stammen aber eben die biologisch wichtigsten quellbaren Stoffe. Unter den reinen Substanzen der physiologischen Chemie gibt es aber viele, die wahrscheinlich einfach sind. Wenn man zur Untersuchung der Gesetze der Quellung diejenigen Körper auswählt, die die physiologische Chemie als die einfachsten betrachtet, so genügt man der Bedingung so gut es zurzeit möglich ist.

3. Man soll keine Körper studieren, die bei Wasseraufnahme oder -abgabe ihre Farbe in viel stärkerem Maße ändern, als der Verdünnung entsprechen kann. So ist z. B. das Ferrocyan Kupfer¹⁾ wasserfrei violettschwarz, nach Aufnahme von 50% Wasser hellbraun. Was die Ursache einer solchen Farbenänderung ist, können wir wohl selten sicher entscheiden. Aber die Vermutung liegt nahe, daß das Wasser

¹⁾ Cuprum ferrocyanicum Merck, pulverisiert und gesiebt durch B 40.

teilweise chemisch gebunden wird unter Bildung von Hydratmolekülen.

4. Man soll sorgfältig vermeiden, Körper zu untersuchen, in denen sich irreversible Änderungen vollziehen, oder sie erst untersuchen, nachdem diese abgelaufen sind. Ist man darin nicht sehr vorsichtig, so läuft man Gefahr, auf eine Reihe ähnlicher Komplikationen zu stoßen wie jemand, der die Gesetze der thermischen Volumenänderungen des Glases mit einem Thermometer untersuchen wollte, dessen Nullpunkt noch nicht zur Ruhe gekommen ist. Und eben derselbe Kunstgriff, den man bei der Herstellung der Thermometer gebraucht, um die Instrumente von dieser Komplikation zu befreien — künstliches Altwerden bei hoher Temperatur —, kann auch hier angewandt werden, um die Erscheinung in unkomplizierter Form zu erhalten, wenn die irreversiblen Änderungen nicht schon ohne Beihilfe in kurzer Zeit vollendet sind.

Diese Komplikation kommt — so weit meine Erfahrung jetzt reicht — hauptsächlich bei zwei Gruppen von quellbaren Körpern vor. Einmal bei den Substanzen, die bei Abkühlung reversibel gelatinieren, wie Gelatine und Agar-agar. Kurz nach der Gelatinierung sind ihre Eigenschaften andere als später und erst nach einigen Tagen ist der Grenzzustand erreicht¹⁾. Es erhellt daraus, daß man solche Körper lieber nicht zu Versuchen über die Natur der Quellung wählen soll. Jedenfalls aber soll man sie erst mehrere Tage nach dem Gelatinieren untersuchen und sich klar vor Augen halten, daß das Gelatinieren selbst eine von sekundären Komplikationen getrübe Erscheinung ist, aus der man daher für die Theorie der Quellung nur mit großer Vorsicht etwas folgern darf. Zweitens kommen irreversible Änderungen bei der amorphen Kieselsäure und den amorphen Metallhydroxyden vor. Bewahrt man z. B. das blaue Kupferhydroxydgel unter Wasser auf, so geht es — langsam bei Zimmertemperatur, schnell bei Siedehitze — in eine schwarze Modifikation über. Ähnliche Änderungen — wenn auch etwas weniger auffällig — beobachteten Graham und van Bemmelen bei Eisenhydroxyd, Kiesel-

¹⁾ L. Arisz, Diss., Utrecht 1914.

säure, Zinnsäure usw. Graham, der seinen Begriff «Kolloide» hauptsächlich an diesen Substanzen aufstellte, beschrieb sie bekanntlich schon als Stoffe, die sich fortwährend ändern. Bei Zimmertemperatur kommen diese Hydroxyde beim Stehen unter Wasser erst nach vielen Jahren in einen Endzustand, oder jedenfalls in einen Zustand, in dem sich die Änderungen unmerklich langsam abspielen. Lufttrocken haben diese Körper eine viel kleinere Beweglichkeit ihrer kleinsten Teilchen, so daß die Umsetzungen noch vielmals längere Zeit brauchen. Am besten befreit man sie von dieser störenden Komplikation durch künstliches Altern, indem man sie bei erhöhter Temperatur (80—100° C.) viele Monate lang unter Wasser aufbewahrt. Bei Polysacchariden und Eiweißkörpern bin ich bis jetzt einer solchen Komplikation nicht begegnet. Es ist gewiß sehr merkwürdig, daß bei diesen hochmolekularen quellbaren Körpern tatsächlich einfachere Verhältnisse vorliegen, als bei den niedrigmolekularen Metallhydroxyden! Man würde eher das Gegenteil erwartet haben.

Die genannten irreversiblen Prozesse können entweder chemischer Natur sein oder darauf beruhen, daß ein zuerst locker gefügter fester Körper in eine dichter gefügte Form übergeht. Viel weiter als zu Vermutungen kommt man hier meist noch nicht. Es geht z. B. das Kupferhydroxyd, das durch Natronlauge aus Cuprisalzen als hellblaue Substanz niedergeschlagen ist, in eine schwarze Form über, die dem Kupferoxyd außerordentlich ähnlich sieht; es liegt dann die Vermutung auf der Hand, es handle sich hier um eine chemische Umwandlung, bei der etwa das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in CuO übergehen könnte. Andererseits wissen wir, daß viele Metallhydroxyde, wenn man sie erhitzt, bei einer gewissen Temperatur unter starker Wärmeentwicklung in eine dichtere Form übergehen. Hier liegt die Vermutung nahe, die Substanz gehe, wenn die Beweglichkeit ihrer kleinsten Teilchen groß genug geworden ist, durch die Anziehung, die zwischen diesen Teilchen besteht, in eine dichtere Form über, die dann ihrer größeren Kohäsion zufolge weniger Wasser aufnehmen kann. Auch bei den gelatinierenden Körpern, wie Gelatine und Agar, könnten Umlagerungen der einzelnen Moleküle zu Gruppen u. ä. im Spiele sein. Be-

denkt man, daß das Molekulargewicht der Gelatine in die Tausende gehen muß, so ist doch eigentlich ein einprozentiger Gelatinegel ein ganz merkwürdiges Gebilde, in dem ja im Verhältnis zu der großen Zahl der Wassermoleküle nur recht wenig Gelatinemoleküle vorkommen, während diese wenigen doch dem Ganzen Form und Zusammenhang geben. Nimmt man z. B. für Gelatine das Molekulargewicht 4000 an,¹⁾ so enthält ein 1% Gel 22000 Moleküle Wasser auf ein Molekül Gelatine! Wenn da Verschiebungen, Gruppenbildung usw. nach dem Gelatinieren auftreten würden, wäre es gar nicht verwunderlich. Aber ebensogut ist es möglich, daß auch da chemische Änderungen im Spiele sind.

5. Man soll so viel wie möglich Substanzen vermeiden, die stark porösen Bau besitzen. Denn die Wasseraufnahme beruht bei solchen Körpern auf zwei verschiedenen Ursachen: Aufnahme in diese Hohlräume und eigentliche Quellung. Leider ist es nicht leicht zu wissen, ob bei einem gegebenen quellbaren Körper diese Komplikation vorliegt. Wenn nämlich die Hohlräume sehr fein sind, entgehen sie leicht der mikroskopischen Beobachtung. Speziell bei Substanzen, die durch Niederschlagen aus einer Lösung entstanden sind, liegt immer die Möglichkeit eines mikroporösen Baues vor. Die Substanz scheidet sich ja oft zuerst als feine halbflüssige Tröpfchen ab, die dann zusammenkleben und zu größeren verschmelzen. Glücklicherweise scheint eben diese Komplikation die Gesetze der Quellung in vielen Fällen nur wenig zu beeinflussen.

6. Endlich soll man sich hüten, sich in den Komplikationen der Hysteresis zu verirren. Diese Erscheinung bedingt, daß die Eigenschaften eines gequollenen Körpers nicht eindeutig vom Quellungsgrade bestimmt werden, sondern daneben von der Vorgeschichte des Körpers abhängen. Bei einem gewissen Wassergehalt ist z. B. die Wasserdampfspannung verschieden, je nachdem der Körper aus einem trockeneren oder aus einem feuchteren Zustande auf den betreffenden Wassergehalt gebracht worden ist. Die Hysteresis kompliziert nicht

¹⁾ Unter der Annahme, das Molekül der Gelatine enthalte zwei Atome Schwefel.

nur die Quellung, sondern alle Änderungen fester Körper, auch wenn diese nicht quellbar sind. Man kann keine einzige Änderung eines festen Körpers messen, ohne auf die Komplikation der Hysteresis zu stoßen; sie stört sowohl beim Studium der Gesetze der Längenausdehnung von Drähten durch Gewichte, als bei dem der Magnetisierung des Eisens.

Von altersher hat man diese Schwierigkeit in einer der folgenden zwei Arten umgangen. Entweder man hat die Erscheinung einfach vernachlässigt, indem man den Körper die Änderungen nur in einer Richtung durchlaufen läßt. Oder man hat den Gleichgewichtszustand von zwei verschiedenen Seiten her zu bestimmen versucht und den Mittelwert dieser beiden Zahlen genommen. Oft ist die Hysteresis so klein, daß es ziemlich gleichgültig ist, ob man den einen oder den anderen Weg wählt, speziell wenn es sich nicht um Messungen der absoluten Zahlengröße handelt, sondern um die Form der Funktionen, nach denen bestimmte Eigenschaften von anderen abhängen.

Für die Untersuchung der Quellung sollte man zunächst nur solche Körper wählen, bei denen die von beiden Seiten bestimmten Gleichgewichte wenig verschieden sind. Bei Körpern, die den vorstehenden fünf Bedingungen genügen, fand ich diese Grenzen immer eng genug, um die dazwischen liegende Gleichgewichtslage mit genügender Genauigkeit als Mittelwert berechnen zu können. Handelt es sich nur um die Form der Funktion, nach der eine Eigenschaft vom Quellungsgrade abhängt, so wird es oft genügen, alle Werte von einer Seite her zu bestimmen — also nach Vorbehandlung entweder durch starkes Trocknen oder durch starke Quellung. Jedenfalls hat man sich zu hüten, die Komplikation der Hysteresis zu studieren, bevor man die Grunderscheinung versteht. Sonst hätte man zu befürchten, sich in einer endlosen Reihe von Hysteresislinien zu verirren.

3. Gesetze der Quellung von amorphen Substanzen bei Vermeidung von Komplikationen.

Betrachtet man die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen über die Quellung, so sieht man, daß sie fast ausschließlich

an Material gewonnen worden sind, das im Lichte der obigen Kriterien als ein schlecht geeignetes betrachtet werden muß. Pflanzliche oder tierische Gewebe wie Laminaria, Erbsen, Sehnen usw. mit ihrer verwickelten histologischen Zusammensetzung, weiterhin: geschichtete organisierte Körper wie Stärkekörner und Holzfaser, endlich Substanzen, in denen sich irreversible Änderungen abspielen: Metallhydroxyde und Kieselsäure, oder gelatinierende Substanzen wie Gelatine und Agar, sind alle zum Studium der Quellung in ihrer einfachsten Form weniger geeignet. Und doch hat man eben diese Substanzen vorzugsweise zum Studium der Quellung gewählt! Da ist es nicht verwunderlich, wenn man zu verwickelten Gesetzen gekommen ist.

Ich habe nun einige wichtige Eigenschaften — die charakteristisch für die Quellung sind — als Funktion des Quellungsgrades gemessen, und zwar an Substanzen, die den oben beschriebenen Forderungen möglichst gut genügen. Ich wählte dazu physiologisch-chemisch reine Stoffe, ohne Farbenänderungen, die zu aller Sicherheit so ausgewählt wurden, daß sie mindestens ein Jahr vorher bereitet waren. Mikroporosität war bei keiner dieser Substanzen deutlich anwesend. Der Einfluß der Hysterese wurde in der oben beschriebenen Weise umgangen.

Den Quellungsgrad habe ich — wie in der früheren Arbeit — überall ausgedrückt in g Wasser pro 1 g trockener quellbarer Substanz.¹⁾

a) Dampfspannung.

Die Spannung des Wasserdampfes gibt ein Maß für die Kraft, mit der die quellbare Substanz das Wasser festhält. Es schien daher von besonderer Bedeutung, eben diese Größe in ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrade zu verfolgen.

Die Messungen wurden — in der gleichen Weise, wie ich für Vitellin und andere Krystalle beschrieben habe — nach

¹⁾ Als trockene Substanz betrachtete ich eine solche, die bei 110° C. im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war. Die Werte des spezifischen Volumens und der Wärmeentwicklung für ganz trockene Substanz wurden durch Extrapolieren aus dem Werte für bei Zimmertemperatur möglichst getrockneter Substanz berechnet.

der überaus einfachen Gay Lussac- van Bemmelen'schen Methode ausgeführt. Ein Pfeil (\uparrow oder \downarrow oder \updownarrow) gibt an, von welcher Seite das Gleichgewicht erreicht wurde, oder ob von zwei Seiten. Die Wasserdampfspannung wurde als Bruchteil h der Maximumspannung des Wassers ausgedrückt. Kurven, die die Abhängigkeit dieser Größe h vom Quellungsgrad i darstellen, nenne ich kurz hygrometrische Linien.

Es stellte sich dabei die interessante Tatsache heraus, daß diese Kurven bei allen untersuchten unkompliziert-quellbaren Substanzen die gleiche Gestalt haben. Im ganzen wurden etwa 50 Stoffe untersucht. Für die betreffenden Zahlen und Kurven verweise ich auf meine bald erscheinende ausführliche Monographie über die Quellung.¹⁾ Hier werde ich nur die Kurven von sieben Substanzen mitteilen, nämlich von Casein,²⁾ Cellulose,³⁾ tertiärem Calciumphosphat,⁴⁾ Gummi arabicum,⁵⁾ Pepton,⁶⁾ Serumalbumin,⁷⁾ Cerebrin.⁸⁾ Die erstgenannten drei Stoffe sind begrenzt quellbar, d. h. sie nehmen Wasser nur bis zu einem Grenzwert, dem Quellungsmaximum, auf. Die folgenden drei Substanzen sind unbegrenzt quellbar, d. h. sie nehmen bei der Quellung unbegrenzt Wasser auf und gehen dabei allmählich von gequollenen festen Körpern in flüssige Lösungen über. Das Cerebrin ist wahrscheinlich begrenzt quellbar. Es wurden die folgenden Zahlen erhalten⁹⁾; die Kurven sind auf der ausklappbaren Tafel abgebildet.

¹⁾ Die Gesetze der Quellung, eine biochemische Studie, Dresden, Th. Steinkopff, 1916.

²⁾ Das benutzte Casein pur. war mir von der Direktion der Höchster Farbwerke (vorm. Meister, Lucius und Brüning) freundlichst zur Verfügung gestellt worden; es ist mir eine angenehme Pflicht, der Direktion auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank dafür auszusprechen.

³⁾ Aschefreie Filter von Schleicher und Schüll, Nr. 589.

⁴⁾ Calcium phosphoricum tribasicum siccum Merck.

⁵⁾ Pulverisiertes Handelspräparat.

⁶⁾ Amphipepton nach Kühne, bezogen von Dr. G. Grübler.

⁷⁾ Albumin aus Blut puriss. Merck, dialysiert, filtriert, dann bei Zimmertemperatur eingedampft.

⁸⁾ Bezogen von E. Merck.

⁹⁾ Die Wassergehalte in Quellungsmaximum sind nur als grobe Annäherungswerte zu betrachten. Ich bestimmte sie durch Abpressen des mit Wasser gesättigten Stoffes zwischen unglasierten Porzellanplatten und Bestimmung des Wassergehaltes der so vorbereiteten Substanz.

Casein		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen ¹⁾
h	i	
0,—	0,—	—
0,010	0,011	161—120
0,022	0,029	39—48
↑ 0,176	0,070	39—39
0,410	0,106	54—54
0,596	0,140	40—40
0,788	0,180	49—49
↓ 0,853	0,207	49—49
0,914	0,245	46—46
0,962	0,319	36—36
1,000	+ 1,04	—

Cellulose		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,020	0,008	365
0,048	0,019 ^s	365
0,208	0,031 ^s	365
0,420	0,041	365
0,620	0,067	365
0,793	0,093	365
↓ 0,857	0,112	365
0,915	0,139	365
0,965	0,192	365

tertiäres Calciumphosphat.		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,010	0,0155	168—59
0,022	0,0195	51—51
↑ 0,176	0,0295	49—49
0,410	0,0395	53—53
0,596	0,0500	49—49
0,788	0,0725	49—49
↓ 0,853	0,0975	49—49
0,914	0,172	46—46
0,962	0,319	52—52

¹⁾ Das linke der beiden Zahlen bezieht sich auf das durch Trocknen, das rechte auf das durch Stehen über Wasser vorbereitete Muster.

Gummi arabicum			Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	Konsistenz	
0,—	0,—	lockeres Pulver geblieben	—
0,020	0,029	» » »	108
0,048	0,052	» » »	105
0,208	0,107	» » »	108
0,420	0,150	» » »	103
0,620	0,190	» » »	103
0,793	0,279	etwas zusammengebackt	103
0,857	0,348	zusammengebackt, trockene, elastische, undurchsichtige Masse	102
0,915	0,515	zusammengebackt, noch nicht homogen und durchsichtig	102
0,965	0,811	homogen, durchsichtig, sehr weich, aber noch nicht flüssig	34
1,000	∞	dünflüssig	—

Pepton			Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	Konsistenz	
0,—	0,—	trockenes Pulver	—
0,020	0,027	» » »	36
0,048	0,055	» » »	65
0,208	0,086	» » »	65
0,420	0,113	» » »	64
0,620	0,168	zusammengebackte, harte Masse	64
0,718	0,242	homogen, Konsistenz wie von dickem Glaserkitt	75
0,793	0,314	klebrig, halbfest, homogen	62
0,857	0,457	klebrig, leim dick	60
0,915	0,722	—	25
0,965	1,34	mitteldünflüssig	23
1,000	∞	dünflüssig	—

Serumalbumin		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
		Konsistenz
0,—	0,—	trock. Pulver unveränd.
0,020	0,042	„
0,048	0,061	„
0,208	0,103	„
0,420	0,136	„
0,620	0,164	„
0,793	0,242	„
0,857	0,286	„
1,000	∞	dünnflüssig

Cerebrin		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,020	0,004	331
0,048	0,013	335
0,208	0,016	393
0,420	0,036	393
0,620	0,045	393
0,793	0,063	415
0,857	0,071 ^b	415
0,915	0,096	415
0,965	0,111 ^b	415
1,000	+ 1,32	—

Wie man sieht, zeigen alle diese Dampfspannungslinien eine charakteristische S-förmige Gestalt; bei sehr kleinem i gehen sie fast horizontal, wenden dann die konvexe Seite nach unten, bekommen einen Biegepunkt, wenden bei noch größerem i die konkave Seite nach unten und enden fast horizontal. Drei Tatsachen sind dabei auffällig:

1. Begrenzt und unbegrenzt quellbare Körper haben Dampfspannungslinien ähnlicher Form.

2. Chemisch so verschiedene Substanzen, wie Eiweißkörper, Polysaccharide, Lipide und Calciumphosphat, haben Dampfspannungslinien der gleichen Form.

3. Die Form der Dampfspannungslinien ist bei amorphen und bei kristallinen Körpern die gleiche.

Eine so große Analogie zwischen amorph und krystallinisch hätte man kaum erwartet.

Wie verhalten sich nun Substanzen wie Gelatine oder Kieselsäure, in denen sich irreversible Änderungen abspielen? Wenn man sie im alt gewordenen Zustande untersucht, haben sie ähnliche Kurven wie die Substanzen mit unkomplizierter Quellung (für die Kurven s. die ausklappbare Tafel):

Gelatine (alt gewordene)		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,020	0,033	39
0,122	0,095	103—26
↑ 0,306	0,168	50—50
0,525	0,232	28—27
0,718	0,298	46—46
↓ 0,793	0,328	29—26
0,857	0,376	32—29
0,915	0,442	26—27
0,965	0,641	27—28
1,000	± 4,65	—

Kieselsäure (künstlich gealterte)		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,020	0,022	39
0,048	0,028 ^s	27—26
↑ 0,208	0,042 ^s	50—50
0,420	0,053 ^s	28—27
0,620	0,065	46—46
↓ 0,793	0,085 ^s	29—25
0,857	0,110	32—29
0,915	0,306 ^s	26—27
0,965	0,859	27—28

b) Quellungswärme.

Die Quellungswärme W , d. h. die Wärmemenge, die entwickelt wird, wenn ein Gramm eines trockenen quellbaren Körpers i g Wasser aufnimmt, habe ich bei Casein und Cellulose durch thermometrische Kalorimetrie bestimmt. Die quellbaren Substanzen wurden über verschiedene Schwefelsäure-Wassergemische gestellt, bis sie in Gleichgewicht gekommen waren und einen gleichmäßigen Wassergehalt angenommen hatten. Dann wurden sie in große dünnwandige Reagenzröhren gebracht, die mit einem Kautschukpfropfen gut abgeschlossen wurden. Diese wurden in das mit Wasser gefüllte Kalorimetergefäß gestellt, bis Temperaturaustausch stattgefunden hatte. Es wurde der Gang des Thermometers verfolgt, der Inhalt der Reagenzröhre dann in das Kalorimetergefäß geworfen, gut durchgerührt und der Gang des Thermometers von neuem abgelesen. Nach den üblichen Korrekturen wurden für die Quellungswärme Werte gefunden, deren Fehler nicht größer als 0,5 Kal. ist.

Die Kurven sehen wie rechtwinklige Hyperbeln aus (s. die ausklappbare Tafel). Auch rechnerisch stimmt die Formel dieser Linie

$$W = \frac{Ai}{B + i}$$

recht gut. A und B sind Konstanten, deren Größe von der Natur der Substanz abhängig ist.

Casein. $A = 38,3$. $B = 0,145$. $\Sigma \Delta^2 = 1,06$.

i	W beobachtet	W berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,021	4,2	4,8	+ 0,6
0,042	9,2	8,6	— 0,6
0,081	13,4	13,7	+ 0,3
0,154	20,1	19,7	— 0,4
0,196	21,7	22,0	+ 0,3

Cellulose. $A = 11,6$. $B = 0,030$. $\Sigma \Delta^2 = 0,59$.

i	W beobachtet	W berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,014	3,5	3,7	+ 0,2
0,041	6,9	6,7	— 0,2
0,054	7,6	7,5	— 0,1
0,074	9,0	8,3	— 0,7
0,261	10,5	10,4	— 0,1

Auch zwei Kurven, die H. Rodewald und seine Schüler A. Kattein und H. Volbehr für künstliche Stärkekörner¹⁾ und veränderte Holzfaser (wie für eine Rohfaserbestimmung vorbereitet)²⁾ gemessen haben, können hier angeführt werden. Die Substanzen sind wohl als amorph zu betrachten. Tatsächlich sehen auch diese Kurven wie rechtwinklige Hyperbeln aus und lassen sich von der genannten Formel gut darstellen.

Künstliche Stärkekörner.

 $A = 46,65$. $B = 0,148$. $\Sigma \Delta^2 = 1,33$.

i	W beobachtet	W berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,0136	4,1	3,9	— 0,2
0,0236	6,8	6,4	— 0,4
0,0347	8,4	8,9	+ 0,5
0,0424	10,4	10,4	+ 0,0
0,0549	12,2	12,6	+ 0,4
0,0970	18,3	18,4	+ 0,1
0,1218	21,0	21,1	+ 0,1
0,1716	25,3	25,0	— 0,3
0,2403	29,5	28,9	— 0,6
0,3135	32,0	31,7	— 0,3
0,3811	32,8	33,2	+ 0,4

¹⁾ H. Rodewald, Landwirtsch. Versuchsstation 45, S. 201 (1904); H. Rodewald, Unters. über die Quellung der Stärke (Lipsius und Fischer, Kiel und Leipzig) 1896; H. Rodewald, Zeitschr. f. physikal. Chemie 24, S. 193—218. Im besonderen H. Rodewald und A. Kattein, Zeitschr. f. physikal. Chemie 33, S. 579—592.

²⁾ H. Volbehr, Die Quellung der Holzfaser, Diss., Kiel, 1896.

Veränderte Holzfaser.

$$A = 23,62. \quad B = 0,0895. \quad \Sigma \Delta^2 = 0,19.$$

i	W beobachtet	W berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,0370	6,7	6,9	+ 0,2
0,0697	10,5	10,3	- 0,2
0,0924	11,9	12,0	+ 0,1
0,1269	14,0	13,8	- 0,2
0,1525	15,0	14,9	- 0,1
0,1742	15,7	15,6	- 0,1
0,1964	16,2	16,2	+ 0,0
0,2166	16,5	16,7	+ 0,2

Aus den erhaltenen Formeln und Konstanten berechnet man nun leicht eine andere Wärmegröße, die in mancher Hinsicht interessant ist. Ich meine die erste Quellungswärme, d. h. die Wärmetönung, die auftritt; wenn eine große Menge ganz trockener Substanz ein Gramm Wasser aufnimmt. Der Wert dieser Größe ergibt sich aus der Formel

$$w_0 = \left(\frac{dW}{di} \right)_{i=0} = \left[\frac{AB}{(B+i)^2} \right]_{i=0} = \frac{A}{B}$$

So fand ich für die vier untersuchten Substanzen

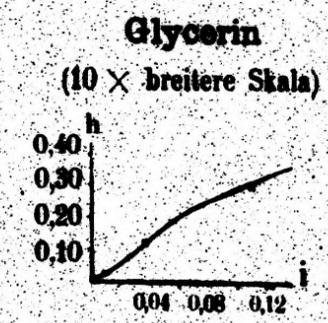
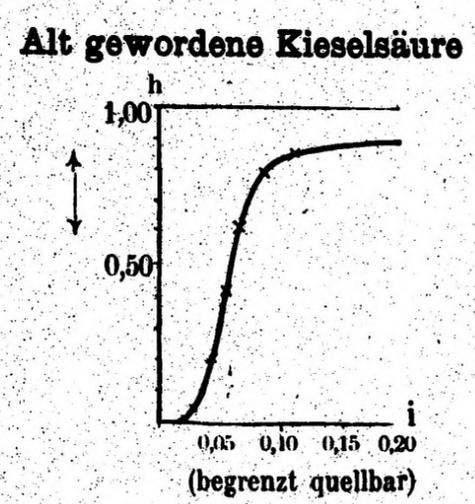
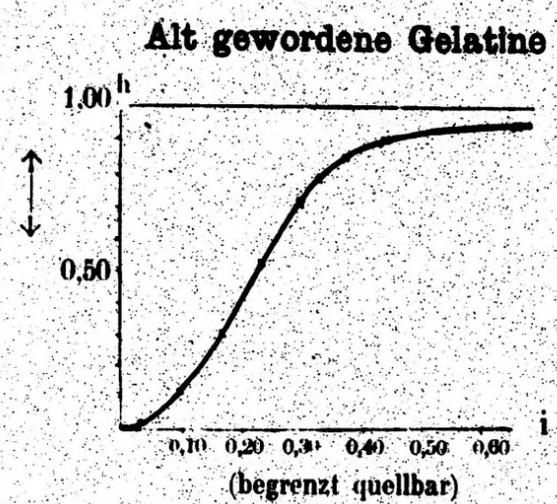
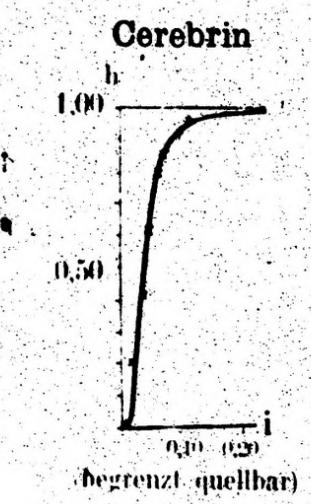
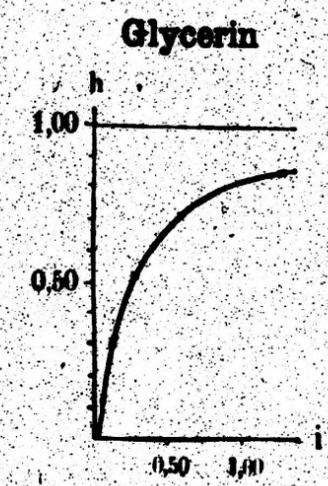
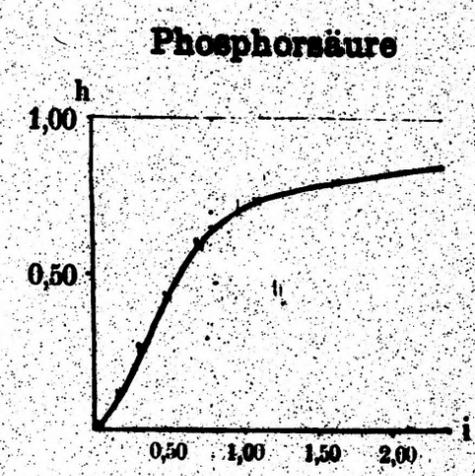
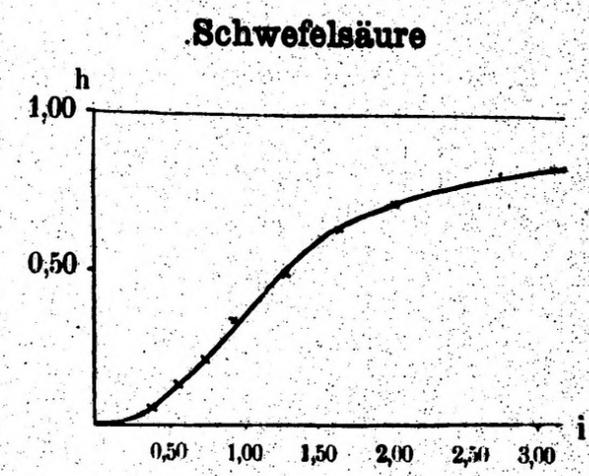
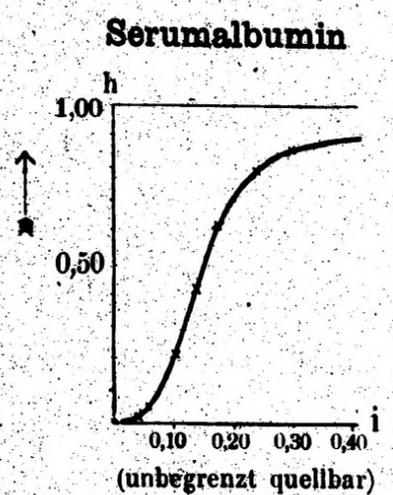
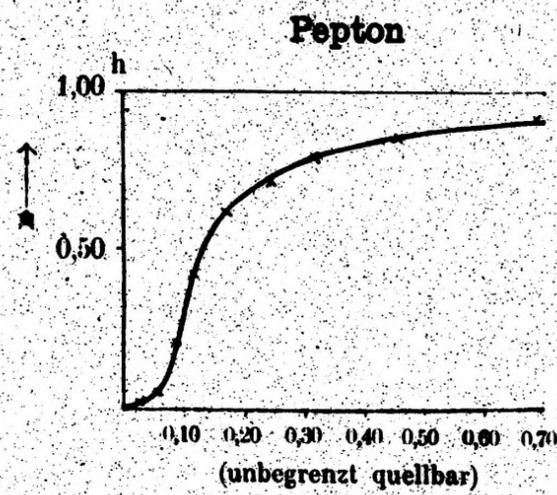
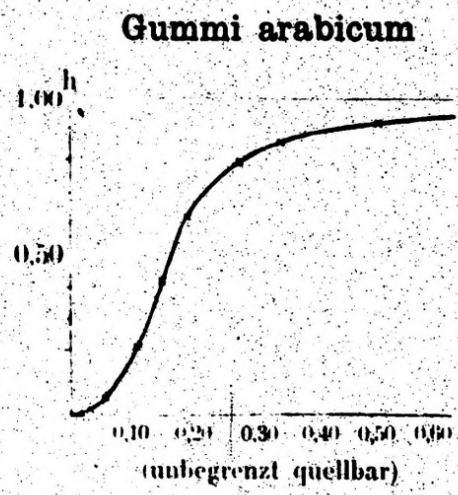
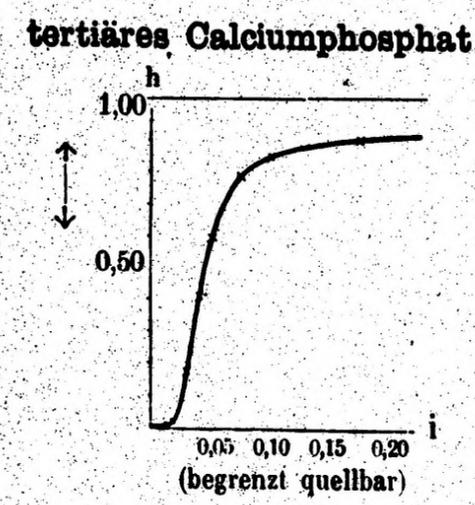
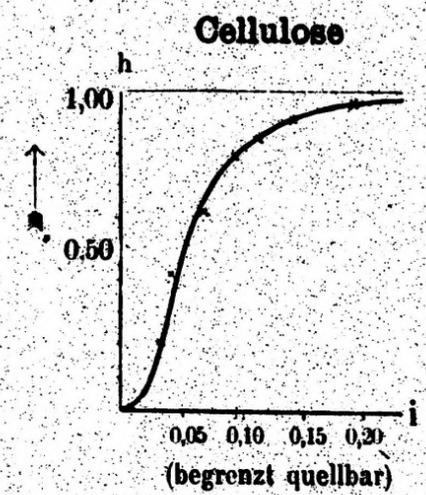
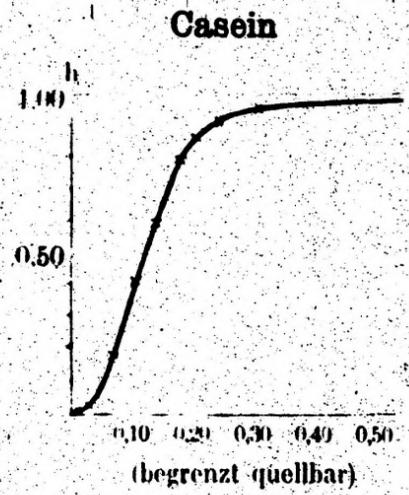
Casein	265 Kal.
Cellulose	390 Kal.
künstliche Stärkekörner . . .	315 Kal.
veränderte Holzfaser	265 Kal.

Es sind daher sehr erhebliche Wärmemengen, die bei der ersten Wasseraufnahme durch quellbare Körper frei werden, und diese sind bei den untersuchten Körpern — obwohl diese sehr verschiedenen chemischen Bau besitzen — von der gleichen Größenordnung, nämlich zwischen 250 und 400 Kal.

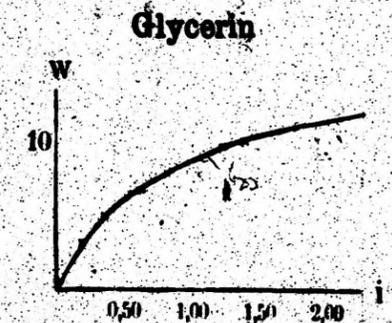
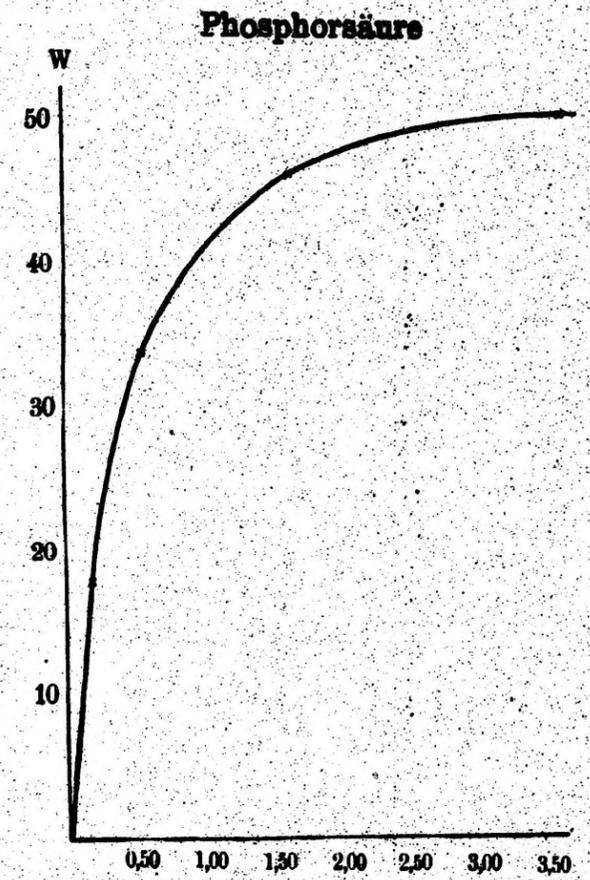
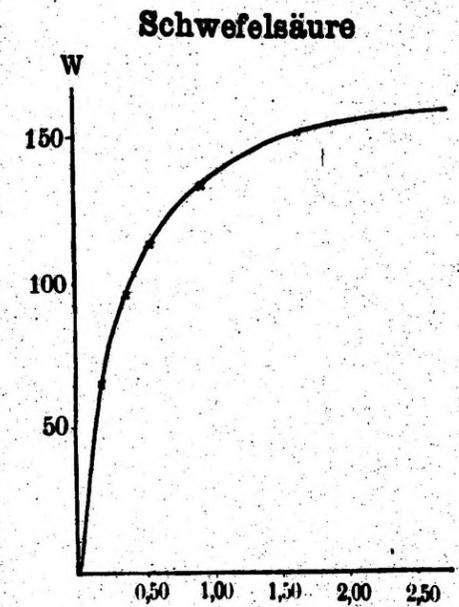
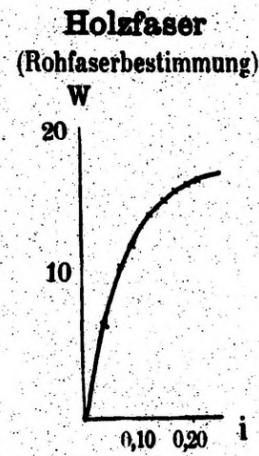
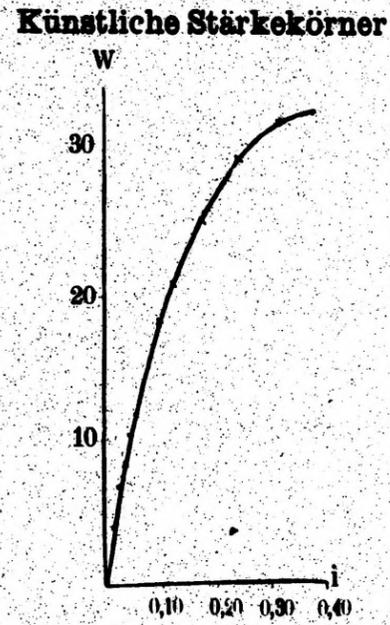
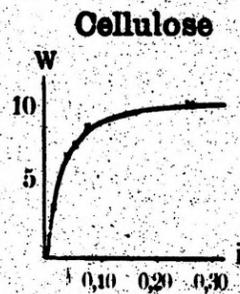
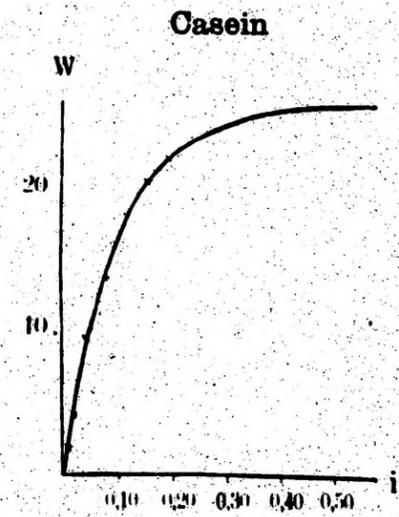
Quellbare Stoffe.

Mischbare Stoffe.

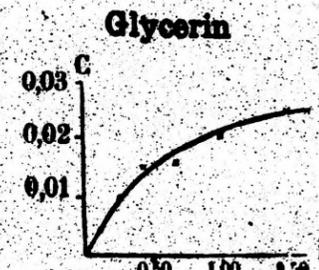
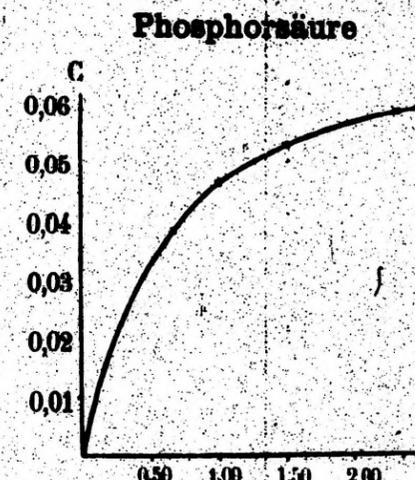
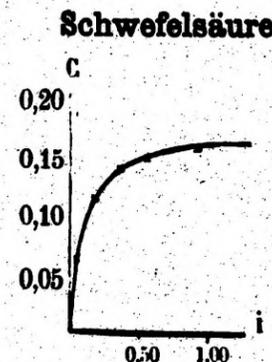
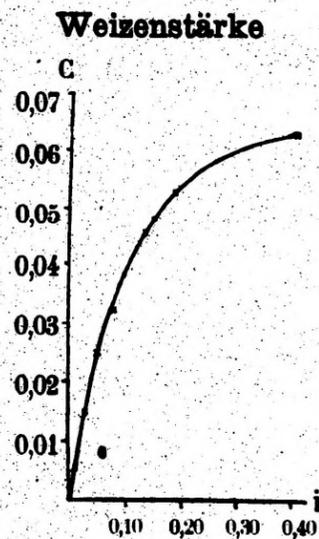
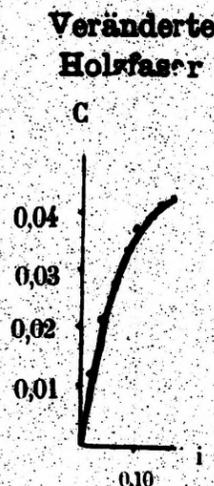
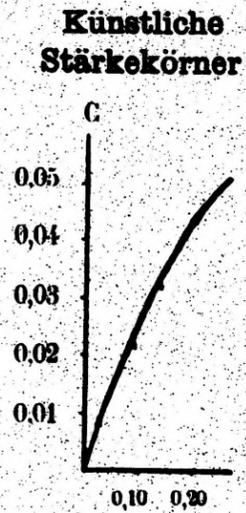
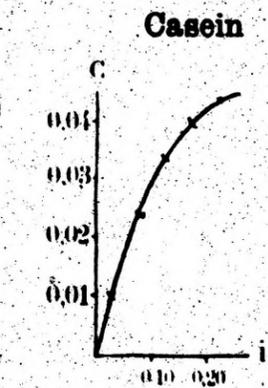
a) Wasserdampfspannung.



b) Quellungswärme und Mischungswärme.



c) Volumenkontraktion.



c) Volumenkontraktion.

Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß bei der Quellung eine Volumenkontraktion auftritt, d. h. das Volumen eines gequollenen Körpers ist um einen gewissen Betrag kleiner als die Summe der Volumina vom trockenen Körper und von der aufgenommenen Menge Wasser; diesen Betrag nennt man die Volumenkontraktion. Die Volumenkontraktion C in Kubikzentimetern ist die Volumenabnahme, die eintritt, wenn ein g trockener Substanz i g Wasser aufnimmt. So habe ich die Volumenkontraktion bei Casein und bei künstlichen Stärkekörnern¹⁾ als Funktion des Quellungsgrades gemessen. Die Bestimmungen geschahen bei 0° C. mit der von H. Rodewald bei *Amylum tritici*²⁾ gebrauchten pyknometrischen Methode, die sich als durchaus praktisch bewährte. Als Pyknometerflüssigkeit diente Petroleumäther vom Siedepunkt 80 bis 100° C. Kontrollversuche zeigten, daß diese Flüssigkeit von den zwei oben genannten quellbaren Körpern nicht merklich imbibiert wird.

Die Kurven, die ich so gefunden habe, sehen wie rechtwinklige Hyperbeln aus (s. Tafel). Auch rechnerisch stimmt die Formel dieser Linie

$$C = \frac{fi}{g + i}$$

recht gut. Die Kurve, die Volbehr³⁾ für veränderte Holzfasern gefunden hat, läßt sich hier weiter anführen. Diese sieht gleichfalls wie eine rechtwinklige Hyperbel aus, auch hier stimmt die obengenannte Formel. Ich fand die nachfolgenden Zahlen⁴⁾:

¹⁾ Die untersuchten künstlichen Stärkekörner waren mir freundlichst von Prof. H. Rodewald abgetreten worden; es war dieselbe Probe, die diesem Forscher zur Bestimmung der Quellungswärme gedient hatte.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.; jede hier angeführte Zahl ist ein Mittel aus mehreren Zahlen Volbehrs.

⁴⁾ Auf der Tafel ist auch noch abgebildet die Kurve der Volumenkontraktion von Weizenstärke; diese Substanz zeigt leichte Anisotropie, aber so leichte, daß ihr Einfluß wohl nicht sehr erheblich sein wird.

Casein.

$$f = 0,088. \quad g = 0,299. \quad \Sigma \Delta^2 = 0,000074.$$

i	C beobachtet	C berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,0269	0,0077	0,0092	+ 0,0015
0,0806	0,0217	0,0229	+ 0,0012
0,1207	0,0317	0,0304	— 0,0013
0,1661	0,0379	0,0370	— 0,0009
0,2139	0,0414	0,0425	+ 0,0011

Künstliche Stärkekörner.

$$f = 0,242. \quad g = 0,921. \quad \Sigma \Delta^2 = 0,0000019.$$

i	C beobachtet	C berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,0262	0,0078	0,0067	— 0,0011
0,0897	0,0207	0,0214	+ 0,0007
0,1373	0,0318	0,0314	— 0,0004
0,2003	0,0433	0,0433	+ 0,0000

Veränderte Holzfaser.

$$f = 0,058. \quad g = 0,058. \quad \Sigma \Delta^2 = 0,0000097.$$

i	C beobachtet	C berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,0149	0,0121	0,0118	— 0,0003
0,0348	0,0210	0,0217	+ 0,0007
0,0644	0,0278	0,0306	+ 0,0028
0,0801	0,0336	0,0337	+ 0,0001
0,0943	0,0370	0,0360	— 0,0010
0,1268	0,0398	0,0397	— 0,0001
0,1402	0,0416	0,0411	— 0,0005
0,1664	0,0430	0,0431	+ 0,0001
0,1760	0,0436	0,0436	+ 0,0000

Recht interessant ist es nun, aus diesen Daten die erste Volumenkontraktion zu berechnen, d. h. die Volumenkontraktion, die auftritt, wenn eine große Menge ganz trockener quellbarer Substanz ein Gramm Wasser aufnimmt. Dieselbe berechnet sich wieder aus

$$c_0 = \left(\frac{dC}{di} \right)_{i=0} = \left[\frac{fg}{(g + i^2)} \right]_{i=0} = \frac{f}{g}$$

So fand ich

Casein	0,30 ccm.
künstliche Stärkekörner	0,26 „
veränderte Holzfaser	1,00 „

Die erste Volumenkontraktion ist daher so enorm groß, wie man sie kaum erwartet hätte. Wenn etwa 1 g Wasser in eine große Menge ganz trockener Holzfaser aufgenommen wird, so verschwindet dieses Wasser in die Holzfaser, ohne deren Volumen merklich zu vergrößern! Es ist, als ob die kleinen Wassermoleküle in den Molekularinterstitien zwischen den großen Molekülen der Holzfaser aufgenommen werden, ohne daß diese auseinander zu rücken brauchen. Bei den anderen Substanzen ist die erste Volumenkontraktion nicht so groß, aber immerhin noch recht erheblich. Ganz anders ist das Bild, das sich zeigt, wenn man stark gequollene Körper untersucht. Casein z. B. nimmt leicht pro Gramm trockener Substanz 1 g Wasser auf. Die Volumenkontraktion würde dann nach der obigen Formel 0,09 ccm betragen. Es vermehrt sich daher das Volumen des quellbaren Körpers annähernd um das Volumen des aufgenommenen Wassers. Bei stärkeren Quellungsgraden ist das Volumen also annäherungsweise additiv. Noch ausgesprochener fällt diese Additivität auf, wenn man Körper, die schon stark gequollen sind, noch mehr Wasser aufnehmen läßt; dann ist fast keine Volumenkontraktion mehr bemerklich.

d) Beziehungen zwischen Quellungswärme und Volumenkontraktion.

Die Hyperbel der Volumenkontraktion gleicht denen der Quellungswärme. Es fragt sich, ob Volumenkontraktion und

Wärmemenge nicht proportional sind. Man könnte sich z. B. vorstellen, daß beide Erscheinungen die Äußerungen der gleichen Grundursache sind, oder daß die eine die andere bedingt. Ich habe darum den Wert von $\frac{C}{W}$ für die drei obengenannten Substanzen als Funktion des Quellungsgrades berechnet; der Wert für $i=0$ wurde durch Extrapolieren aus den anderen Werten bestimmt. Besteht Proportionalität, so muß dieses Verhältnis unabhängig vom Quellungsgrade sein.

Casein		Künstliche Stärkekekörner		Veränderte Holzfaser	
i	$\frac{C}{W}$	i	$\frac{C}{W}$	i	$\frac{C}{W}$
0,—	15×10^{-4}	0,—	11×10^{-4}	0,—	32×10^{-4}
0,027	16×10^{-4}	0,026	11×10^{-4}	0,035	31×10^{-4}
0,081	17×10^{-4}	0,090	12×10^{-4}	0,080	30×10^{-4}
0,121	19×10^{-4}	0,137	14×10^{-4}	0,127	29×10^{-4}
0,166	20×10^{-4}	0,200	16×10^{-4}	0,166	28×10^{-4}
0,214	19×10^{-4}	—	—	—	—

Es besteht also nur in grober Annäherung Proportionalität. Aber dennoch ist es unverkennbar, daß zwischen Volumenskontraktion und Quellungswärme eine gewisse nähere Beziehung besteht. Es ist nämlich das Verhältnis $\frac{C}{W}$ bei den verschiedenen Substanzen von der gleichen Größenordnung; es liegt immer zwischen 10×10^{-4} und $35 \times 10^{-4} \frac{\text{cem}}{\text{cal}}$. Es deutet dies darauf hin, daß zwischen den beiden Größen tatsächlich ein Verband bestehen muß.

4. Die Gesetze der Quellung stimmen mit den Gesetzen der vergleichbaren Gemische genau überein.

Es fragt sich jetzt, ob die einfache Theorie, die Quellung beruhe auf der Bildung einer festen Lösung von Wasser im quellbaren Körper, genügt, um alle diese Tatsachen ungezwungen zu erklären.

Nach der Auffassung Tammanns, die von den Physikochemikern wohl allgemein angenommen wird, sind die amorphen Substanzen eigentlich Flüssigkeiten von sehr großer Viskosität. Geschmolzene Substanzen lassen sich durch Abkühlen ganz kontinuierlich in amorph feste Körper überführen, falls nur Krystallisieren vermieden wird. Das gewöhnliche Glas ist ein bekanntes Beispiel.

Wir müssen daher die amorphen quellbaren Substanzen auffassen als nicht flüchtige Flüssigkeiten sehr großer Viskosität, die sich stark mit Wasser mischen. Es liegt dann auf der Hand, die Gesetze ihrer Quellung mit den Gesetzen der Gemische von Wasser mit solchen Körpern zu vergleichen, die selbst nicht flüchtig sind und sich dennoch stark mit Wasser mischen. Schwefelsäure, Orthophosphorsäure und Glycerin sind Beispiele solcher Körper.

Ich habe darum untersucht, ob die früher besprochenen Eigenschaften bei diesen drei Substanzen in der gleichen Art wie bei quellbaren Körpern vom Wassergehalt i abhängen; i bedeutet wieder den Wassergehalt in Gramm pro 1 g wasserfreier Substanz. Die meisten dazu notwendigen Messungen lagen schon durch Versuche anderer Forscher vor; einige fehlende Kurven habe ich selbst bestimmt.

a) Dampfspannung.

Die reduzierte Wasserdampfspannung hängt auch hier nach einer S-förmigen Kurve von i ab; und zwar fängt diese auch hier fast horizontal an, kehrt die konvexe Seite nach unten, bekommt einen Wendepunkt, kehrt bei noch größerem i die konkave Seite nach unten und endet fast horizontal (s. Figur).

Dabei fällt auf, daß das horizontale Anfangsstück und der S-förmige Verlauf bei der Schwefelsäure am stärksten ausgesprochen ist, bei der Phosphorsäure schwächer, aber noch immer deutlich ist, bei dem Glycerin sehr schwach ist, eben noch anwesend zu sein scheint. Die quellbaren Körper liegen in dieser Hinsicht zwischen Schwefelsäure und

Phosphorsäure. Ich gebe kurz die Zahlen an, nach denen diese Kurven gezeichnet sind.

Schwefelsäure¹⁾

h	i
0,—	0,—
0,010	0,184
0,051	0,367
0,129	0,551
0,210	0,735
0,331	0,918
0,487	1,286
0,625	1,653
0,707	2,02
0,836	3,12

Phosphorsäure ²⁾		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,000	0,005	73
0,020	0,032	112
0,116	0,157	73
0,262	0,312	83
0,425	0,484	91
0,586	0,702	91
0,728	1,09	90
0,793	1,63	73
0,922	3,60	73
1,000	∞	—

¹⁾ Messungen von Regnault, siehe Landolt, Börnstein-Meyerhoffers Physikalisch-chemische Tabellen; III. Aufl.; S. 166.

²⁾ Reine krystallisierte Orthophosphorsäure, bezogen von E. Merck. Der Gehalt wurde als Magnesiumpyrophosphat gewichtsanalytisch bestimmt.

Glycerin ¹⁾		Einstellung des Gleichgewichtes nach Tagen
h	i	
0,—	0,—	—
0,020	0,010	90
0,122	0,036	90
0,306	0,109	90
0,525	0,270	90
0,718	0,580	90
0,857	1,26	90
1,000	∞	—

b) Mischungswärme.

Die Mischungswärme W , d. h. die Wärmetönung in cal., die auftritt, wenn ein g wasserfreier Substanz i g Wasser aufnimmt, hängt auch hier nach einer rechtwinkligen Hyperbel vom Wassergehalt i ab (s. Figuren). Es war schon Thomsen²⁾ (188) bekannt, daß die Formel

$$W = \frac{Ai}{B + i}$$

hier so gut stimmt. Auch Bose³⁾ rühmt das Stimmen dieser Formel. Ich gebe einige Tabellen mit Zahlen:⁴⁾

Schwefelsäure.

$$A = 182,10 \quad B = 0,3303 \quad \Sigma \Delta^2 = 1,00$$

i	W beobachtet	W berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,1837	65,04	65,07	+ 0,03
0,3674	96,02	95,88	— 0,14
0,5511	113,55	113,86	+ 0,31
0,9185	133,65	133,93	+ 0,28
1,653	152,45	151,78	— 0,67
3,490	165,74	166,34	+ 0,60

¹⁾ Es ist etwas zweifelhaft, wie man die Menge wasserfreien Glycerins in einem Gemisch am besten bestimmt; ich gebrauchte dazu das spezifische Gewicht nach der Tabelle von Lenz; die Messungen von Wasserdampfspannung, Quellungswärme und Volumenkontraktion sind daher im gleichen Maßstabe ausgedrückt.

²⁾ Thermochemische Untersuchungen III.

³⁾ Physikalische Zeitschrift Bd. 6, S. 548—553.

⁴⁾ Die Messungen bei Schwefelsäure und Phosphorsäure sind von Thomsen, die bei Glycerin von J. J. P. Valeton und mir ausgeführt worden.

Phosphorsäure.

$$A = 55,2. \quad B = 0,36. \quad \Sigma \Delta^2 = 1,39.$$

i	W beobachtet	W berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,184	17,8	18,6	+ 0,8
0,551	33,6	33,4	- 0,2
1,654	46,0	45,3	- 0,7
3,676	50,4	50,2	- 0,2
9,19	52,7	53,0	+ 0,3
18,38	53,8	54,1	+ 0,3
36,76	54,6	54,6	+ 0,0

Glycerin.

$$A = 16,40 \quad B \ 0,81 \quad \Sigma \Delta^2 = 0,51$$

i	W beobachtet	W berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,1800	3,3	3,0	- 0,3
0,3508	5,1	5,0	- 0,1
0,609	6,9	7,0	+ 0,1
1,234	9,8	9,9	+ 0,1
1,788	11,2	11,3	+ 0,—
3,061	13,0	13,0	+ 0,0
6,170	14,2	14,5	+ 0,3
9,252	14,9	15,1	+ 0,2
12,32	15,3	15,4	+ 0,1
25,35	16,4	15,9	- 0,5

Für die erste Mischungswärme, d. h. die Wärmetönung, die auftritt, wenn eine sehr große Menge wasserfreier Substanz 1 g Wasser aufnimmt, fand ich aus der Formel

$$w_0 = \frac{A}{B}:$$

Schwefelsäure	550 Kal.
Phosphorsäure	155 Kal.
Glycerin	20 Kal.

Für quellbare Körper fanden wir bekanntlich Werte zwischen 250 und 400 Kal. Also liegen auch in dieser Hinsicht die quellbaren Körper zwischen Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Es ist nicht zufällig, daß wir hier eine Übereinstimmung zwischen Form der Dampfspannungslinie und Größe der ersten Mischungswärme finden. Denn zwischen Größe der ersten Quellungswärme und mehr oder weniger ausgesprochener S-Form der Dampfspannungskurven besteht ein thermodynamischer Verband. Es würde mich aber zu weit führen, darauf jetzt näher einzugehen.¹⁾

c) Volumenkontraktion.

Auch bei den Gemischen hängt die Volumenkontraktion C nach einer rechtwinkligen Hyperbel vom Wassergehalt i ab (s. Figuren). C ist wiederum die Volumenkontraktion, die auftritt, wenn 1 g wasserfreier Substanz i g Wasser aufnimmt. Auch die Kurve der rechtwinkligen Hyperbel

$$C = \frac{fi}{g + i}$$

stimmt hier gut, wie die folgenden Tabellen lehren.

Die Messungen bei Schwefelsäure sind von Domke²⁾, die bei Phosphorsäure von Schiff³⁾, die bei Glycerin von Lenz⁴⁾ ausgeführt worden.

¹⁾ Ich verweise in dieser Beziehung auf das Kapitel «Thermodynamik der Quellung» in meinem bald erscheinenden Buche «Die Gesetze der Quellung, eine biochemische Studie, Dresden, Steinkopff 1916.

²⁾ Landolt, Börnstein, Meyerhoffers Tabellen, III. Aufl. S. 320.

³⁾ Lieb. Ann., Bd. 37, S. 192.

⁴⁾ Lunge Techn. Chem. Unters.-Meth. III. Bd. S. 160.

Schwefelsäure.

$$f = 0,1918. \quad g = 0,1433. \quad \Sigma \Delta^2 = 0,000093.$$

i	C beobachtet	C berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,0753	0,0614	0,0660	+ 0,0046
0,1837	0,1126	0,1077	— 0,0049
0,3674	0,1398	0,1380	— 0,0018
0,5511	0,1501	0,1522	+ 0,0021
0,9185	0,1605	0,1659	+ 0,0054
1,653	0,1763	0,1765	+ 0,0002
3,490	0,1876	0,1843	— 0,0033

Phosphorsäure.

$$f = 0,0716. \quad g = 0,5110. \quad \Sigma \Delta^2 = 0,0000153$$

i	C beobachtet	C berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,6667	0,0391	0,0427	+ 0,0036
1,0000	0,0469	0,0474	+ 0,0005
1,5000	0,0541	0,0534	— 0,0007
2,333	0,0597	0,0587	— 0,0010
4,000	0,0643	0,0635	— 0,0008
9,000	0,0667	0,0677	+ 0,0010

Glycerin.

$$f = 0,031. \quad g = 0,518. \quad \Sigma \Delta^2 = 0,0000132.$$

i	C beobachtet	C berechnet	Δ
0,—	0,—	0,—	0,—
0,1111	0,0043	0,0055	+ 0,0012
0,2500	0,0099	0,0101	+ 0,0002
0,4286	0,0150	0,0140	— 0,0010
0,6667	0,0157	0,0174	— 0,0017
1,0000	0,0202	0,0204	+ 0,0002
1,500	0,0244	0,0230	— 0,0014
2,333	0,0266	0,0254	— 0,0012
4,000	0,0252	0,0274	+ 0,0022

Aus den gefundenen Werten für f und g berechnet sich die erste Volumenkontraktion nach der Formel

$$c_0 = \left(\frac{dC}{di} \right)_{i=0} = \left[\frac{fg}{(g+i)^2} \right]_{i=0} = \frac{f}{g}$$

So fand ich

- Schwefelsäure 1,35 ccm
- Phosphorsäure 0,14 »
- Glycerin 0,06 »

Die Werte für Schwefelsäure und Phosphorsäure sind von der gleichen Größenordnung wie bei quellbaren Substanzen. Auffällig ist der enorm hohe Wert für Schwefelsäure. Es gibt auch hier das erst aufgenommene Wasser gar keine Volumenvergrößerung, sogar eine Volumabnahme, während für große Wassergehalte das Volumen bei weiterer Wasseraufnahme fast additiv ist.

d) Beziehungen zwischen Mischungswärme und Volumenkontraktion.

Auch bei den Gemischen gleichen die Hyperbeln der Volumenkontraktion denen der Wärmetönung. Aber auch hier besteht keine strenge Proportionalität.

Schwefelsäure		Phosphorsäure		Glycerin	
i	$\frac{C}{W}$	i	$\frac{C}{W}$	i	$\frac{C}{W}$
0,—	19×10^{-4}	0,—	11×10^{-4}	0,—	25×10^{-4}
0,184	17×10^{-4}	0,667	11×10^{-4}	0,111	24×10^{-4}
0,367	15×10^{-4}	1,000	12×10^{-4}	0,250	25×10^{-4}
0,551	13×10^{-4}	1,500	12×10^{-4}	0,429	25×10^{-4}
0,919	12×10^{-4}	2,333	12×10^{-4}	0,667	21×10^{-4}
1,653	12×10^{-4}	4,000	13×10^{-4}	1,000	22×10^{-4}
3,490	11×10^{-4}	9,000	13×10^{-4}	1,500	23×10^{-4}
—	—	—	—	2,333	22×10^{-4}
—	—	—	—	4,000	19×10^{-4}

Es liegt also das Verhältnis $\frac{C}{W}$ zwischen den Grenzen 10×10^{-4} und $30 \times 10^{-4} \cdot \frac{\text{cem}}{\text{cal}}$.

Ganz merkwürdig ist nun die Tatsache, daß diese Größenordnung eben dieselbe ist wie bei den quellbaren Substanzen.

Wenn man noch zweifeln würde, ob Quellung und Mischung eng verwandt sind, so würde diese letzte Tatsache recht überzeugend sein! Schreiben wir noch einmal die gefundenen Werte von $\frac{C}{W}$ für $i = 0$ neben einander für quellbare und für mischbare Substanzen, so finden wir:

Casein	15×10^{-4}	Schwefelsäure .	19×10^{-4}
künstliche Stärkekörper	11×10^{-4}	Phosphorsäure .	11×10^{-4}
veränd. Holzfaser . .	32×10^{-4}	Glycerin	25×10^{-4}

Zusammenfassend können wir sagen, daß bei allen untersuchten Eigenschaften eine weit gehende Analogie zwischen den Gesetzen von Quellung und Mischung besteht. Die einfache Theorie, die Quellung beruhe auf der Bildung einer festen Lösung von Wasser im quellbaren Körper, gibt von allen diesen Tatsachen eine einfache und ungezwungene Erklärung.

Aus der Micellartheorie aber lassen diese Tatsachen sich nicht ohne weiteres ableiten. Es läßt sich sogar nicht übersehen, wie diese Hypothese überhaupt zu den verschiedenen aufgefundenen Tatsachen, und speziell zu der Gleichheit der Größenordnung von $\frac{C}{W}$ bei quellbaren Körpern und bei flüssigen Gemischen führen könnte.

Ich erinnere, daß wir auch bei den krystallinischen quellbaren Körpern fanden, daß man sie ungezwungen und ohne Einführung von Hilshypothesen als feste Lösungen auffassen kann.

5. Die gewöhnlich für die Annahme von Micellen angeführten Gründe sind nicht beweisend.

W. Pfeffer hat schon 1897 in seinem Lehrbuch der Pflanzenphysiologie betont, daß man alle Tatsachen, die Nä-

geli mit seiner Micellarhypothese erklärt, ebensogut erklären kann, wenn man statt des Wortes Micellen das Wort Moleküle setzt.¹⁾ Diese Meinung wurde aber nur wenig beachtet. Dennoch scheint sie mir durchaus zutreffend.

Betrachten wir, um dies einzusehen, die hauptsächlichsten²⁾ Gründe, die für das Bestehen von Micellen reden sollen, jede für sich etwas ausführlicher:

1. Man könne die Quellung amorpher und krystallinischer Körper erklären, ohne annehmen zu müssen, daß sich eine feste Lösung bildet.

Wir haben aber gesehen, daß darin kein Vorteil liegt, da man jetzt weiß, daß Mischbarkeit im festen und sogar im krystallinischen Zustande sehr oft vorkommt, und diese Hypothese auch das Größerwerden bei der Wasseraufnahme ungezwungen erklärt.

2. Bütschli³⁾ habe bei einigen quellbaren Körpern Strukturen gefunden, die dem Micellarbau entsprechen sollen.

Ich glaube aber, daß die Beweiskraft der Versuche Bütschlis in dieser Hinsicht nicht groß ist. Zunächst ist zu bemerken, daß er in einem Teil der Fälle wie bei Gelatine, Gummi, Dextrin usw. gefunden hat, daß sie im Mikroskop keine sichtbaren Strukturen zeigen. Es besitzen also keineswegs alle gequollene Körper eine sichtbare Struktur. Er glaubte aber, daß sie auch da bestehe, wo er sie nicht sehen konnte. Denn wenn er z. B. Gelatinegallerte mit Alkohol oder Chromsäure gehärtet hatte, fand er Strukturen, die, wie er glaubte, dem Micellarbau entsprechen sollten. Wo. Pauli, H. Fischer u. a. betonten schon, daß die Gelatine sich bei der Behandlung mit Alkohol oder Chromsäure durch Entmischung trübt, und daß es daher recht fraglich ist, ob die

¹⁾ I. Teil, S. 62 und 67.

²⁾ Eine mehr ausführliche Diskussion dieses Themas findet der Leser im XV. Kapitel meines schon erwähnten Buches über die Quellung.

³⁾ O. Bütschli, *Unters. über mikrosk. Schäume* 1892; *Vorläufige Untersuchungen an Gerinnungsschäumen in Sphärokrystallen*, *Verhandl. des naturw. med. Vereins zu Heidelberg*, 1894; *Über Struktur künstlicher und natürlicher quellbarer Substanzen*, *ibid.* 1895; *Über den Bau quellbarer Körper*, 1896 usw.

gefundenen Strukturen nicht erst durch die Härtung entstanden sind. Diese Erklärung scheint sogar wahrscheinlich. Nur bei wenigen gequollenen Substanzen — wie z. B. Kieselsäuregallerten — konnte Bütschli wirklich eine vorher bestehende Mikrostruktur nachweisen; das sind aber eben Körper, deren Quellbarkeit durch sekundäre Komplikationen getrübt wird. Auch in anderen Fällen muß man mit der Deutung von Strukturen sehr vorsichtig sein. Wir sahen ja, daß quellbare Körper schon durch ihre Bereitungsweise oft, die sekundäre Komplikation eines mikroporösen Baues besitzen. Kann man eine solche mikroskopisch oder ultramikroskopisch nachweisen, so folgt daraus noch nicht, daß die gefundene Struktur etwas mit der Ursache der Quellbarkeit zu tun hat.

3. Die Doppelbrechung von pflanzlichen und tierischen Fasern werde am einfachsten durch die Annahme erklärt, sie seien aus Micellen aufgebaut, die selbst kleine Krystalle sind.

Die Doppelbrechung der organisierten quellbaren Substanzen, wie Holzfaser, Stärkekörner, Muskelfaser, ist gewiß noch nicht endgültig zu erklären. Zwei Hypothesen lassen sich da machen. Entweder sind sie krystallinische Körper mit atypischen Begrenzungsflächen; bekanntlich treten Krystalle oft in sehr unregelmäßigen Formen auf, im besonderen wenn sie unter Störungen entstanden sind. Oder man kann sie vergleichen mit amorphen festen Körpern, in denen Spannungen bestehen und die dadurch doppeltbrechend geworden sind, wie etwa Gelatineplättchen, die im ausgezogenen Zustande getrocknet sind¹⁾. Zurzeit fehlt es noch an den notwendigen Kenntnissen, um zu entscheiden, in welche dieser beiden Gruppen die organisierten Körper gehören. Das Hauptmerkmal der Unterscheidung liegt ja in der Art der Kraft, die die Anisotropie bewirkt. Wird diese Doppelbrechung durch die Einwirkung äußerer Kräfte verursacht, so haben wir den zweiten Fall; liegt die Ursache in der gegenseitigen ordnenden Anziehung der klein-

¹⁾ Siehe die interessanten Untersuchungen von Ambronn (Ber. d. Sächs. Ges. der Wiss. 1891, S. 394), der fand, daß, wenn Gelatineplättchen durch Spannungen während des Trocknens Anisotropie aufgedrängt ist, sie sich nun im magnetischen und im elektrischen Felde ähnlich wie anisotrope Krystalle orientieren.

sten Teilchen, so haben wir den ersten Fall. Über die Kräfte, die die Anisotropie der organisierten Körper bewirken, wissen wir noch nichts, da diese Substanzen ja im lebendigen Organismus entstehen. Darin liegt aber kein Grund, Micellen anzunehmen.

4. Wenn man stark gequollene (begrenzt quellbare) Körper auspreßt, könne man schon durch schwache Kräfte relativ große Wassermengen auspressen.

Es liegt unter diesen Umständen nahe, an einen schwammartigen Bau des quellbaren Körpers zu denken, und manche Forscher haben darum diese Tatsache als Beweis für den micellaren Bau des quellbaren Körpers angesehen. Wie sehr auch zugegeben werden muß, daß die Tatsache auf den ersten Blick dafür zu reden scheint, so scheint sie mir doch in dieser Hinsicht nicht beweiskräftig. Es kann das Gerüst, aus dem das Wasser ausgepreßt wird, ebensogut aus Molekülen wie aus Micellen aufgebaut sein. Entscheidend ist nun in dieser Hinsicht die Tatsache, daß die Anwendung der Thermodynamik die Auspreßbarkeit voraussehen läßt, ganz unabhängig von der Art der Vorstellung, die man sich über den Mechanismus der Erscheinung macht. Die Thermodynamik lehrt ja, daß die Dampfspannung einer jeden Flüssigkeit durch Druck erhöht wird; die des Wassers im zusammengepreßten Körper wird daher größer sein, als die des flüssigen Wassers, mit dem es zuvor im Gleichgewicht war. Die Bedingung des Gleichgewichts ist aber, daß das Wasser überall die gleiche Dampfspannung hat; es wird daher Wasser aus dem quellbaren Körper austreten, bis durch die Verminderung des Quellungsgrades die Dampfspannung des Wassers im festen Körper genügend gesunken und derjenigen des flüssigen Wassers wiederum gleich geworden ist. Da nun nahe beim Quellungsmaximum die hygrometrische Linie fast horizontal läuft, werden schon kleine Drucke genügen, um große Wassermengen auszupressen.

Wir können also die Auspreßbarkeit erklären, ohne etwas über den Bau des quellbaren Körpers anzunehmen. Es läßt sich daher diese Tatsache nicht gebrauchen zu Folgerungen über die Art dieses Baues.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die angeführten Gründe für das Bestehen einer besonderen Molekularstruktur in Wirklichkeit nicht beweiskräftig sind.¹⁾ Es bestehen daher überhaupt keine triftigen Gründe, anzunehmen, die quellbaren Körper seien aus Micellen aufgebaut. Es mag ein solcher Bau bei einzelnen quellbaren Körpern vorkommen, für die Erklärung der typischen Quellbarkeit — der Quellbarkeit ohne sekundäre Komplikationen — brauchen wir nicht anzunehmen, daß die quellbaren Körper eine besondere Molekularstruktur besitzen, die von denen anderer fester Körper verschieden ist.

Zusammenfassung.

Beim Studium der Quellung soll man sorgfältig vermeiden, die Gesetze der Erscheinung zu studieren an Körpern, bei denen das Bild der Quellung durch sekundäre Komplikationen getrübt wird. Wir werden uns vorläufig zu der Quellung ohne solche Komplikationen beschränken. Fast alle reinen Substanzen der physiologischen Chemie haben eine Quellung, die zu diesem einfachsten Typus gehört.

Wir finden dann, daß die Gründe, die gewöhnlich für das Bestehen von Micellen angeführt werden, einer eingehenden Kritik nicht standhalten. Sie können alle ebensogut erklärt werden, ohne anzunehmen, quellbare Körper besitzen eine andere Molekularstruktur als andere feste Körper; man braucht nur statt «Micellen» zu lesen «Moleküle». Es ist dann aber die Quellung nicht eine Erscheinung sui generis; sie beruht dann einfach auf der Bildung einer festen Lösung von Wasser im quellbaren Körper.

¹⁾ Van Bemmelen, Zsigmondy u. a. haben aus dem Bestehen eines sogenannten «Umschlagpunktes» bei nicht geältertem Kieselsäuregel das Bestehen eines Micellarbaues gefolgert. Auf die Erklärung des Umschlagpunktes komme ich in meiner Monographie über die Quellung ausführlich zurück, möchte aber schon hier bemerken, daß der Umschlag beim Altwerden verschwindet, also eine sekundäre Komplikation der Quellung ist. Die aus ihr abgeleiteten Folgerungen gelten daher noch nicht für die quellbaren Körper, die frei von solchen Komplikationen sind. Und darum handelt es sich jetzt eben.

Tatsächlich zeigt nun die Quellung — sowohl in ihren qualitativen wie in ihren quantitativen Gesetzen — eine so weitgehende Analogie zu der Erscheinung der Mischung, daß sie ungezwungen und bis in Einzelheiten von dieser Hypothese erklärt wird, während die Micellarhypothese in dieser Hinsicht versagt.

Dadurch wird zugleich eine allgemeine Arbeitshypothese zum Studium von Quellungserscheinungen gegeben: die Mischungsercheinung aufsuchen, die ihr analog ist, und studieren, ob die Gesetze der Quellung nicht den Gesetzen der Mischungsercheinung gleich sind — die wir meist viel besser kennen.

Auf die Quellung in wässerigen Lösungen — die durch die oben beschriebenen Untersuchungen in mancher Hinsicht neu beleuchtet wird, komme ich in einem folgenden Aufsatz ausführlich zurück. Ich werde dann auch besprechen, welche Bedeutung die bekannten Untersuchungen von F. Hofmeister, Wo. Pauli, K. Spiro, Wo. Ostwald, Martin H. Fischer u. a. für die Frage der Micellartheorie besitzen. Aber schon jetzt möchte ich kurz mitteilen, daß sie meiner Ansicht nach nichts enthalten, das für das Bestehen einer Micellarstruktur bei unkomplizierten quellbaren Körpern spricht.
