

Über das Kristallisationsvermögen hochmolekularer Verbindungen.

Von

R. O. Herzog und K. Becker.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Dahlem.)
(Der Redaktion zugegangen am 15. Dezember 1920.)

Seit langem ist bekannt, daß hochmolekulare organische Verbindungen in kristallisiertem Zustande in der Natur vorkommen sowie im Laboratorium erhalten werden können. Ergebnisse der letzten Zeit machen wahrscheinlich, daß solche Fälle minder selten sind, als bisher angenommen wurde, und daß im Gegenteil die Zahl der amorphen Stoffe erheblich geringer sein dürfte, als man vermutete. Die Ursache also, daß hochmolekulare Verbindungen nicht kristallisieren, kann nicht in der Größe des Moleküls liegen, wenn auch allgemein in einem großen Molekül weitgehend intramolekulare Absättigung vorhanden ist, während das Kristallisationsvermögen der Nichtsättigung entspricht¹⁾. E. Fischer²⁾ hat in einer seiner letzten Arbeiten darauf hingewiesen, daß die Proteine, Polysaccharide, Gerb- und Flechtenstoffe häufig als Gemische einander chemisch nahestehender Stoffe anzusprechen sind. Auch bei der Synthese im Laboratorium besteht die Wahrscheinlichkeit, daß mehrere Reaktionen nebeneinander verlaufen und zur Entstehung eines

¹⁾ Dies ist ein anderer Ausdruck dafür, daß die Kräfte, die die Kristallisation bewirken, mit den chemischen Affinitätskräften identisch sind. Nernst, Gött. Votr. 1914; Pfeiffer, Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 92, S. 376 (1915); Bd. 97, S. 161 (1916). — In den vorliegenden Mitteilungen handelt es sich im allgemeinen nicht um Ionengitter.

²⁾ E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 52, S. 814 (1919).

Gemeünes ähnlicher — homologer und isomerer — Verbindungen führen, und zwar um so mehr, je höher molekular und je komplizierter die Reaktionsprodukte sind. In dieser Kompliziertheit des Mediums, die mit chemischer Kompliziertheit naturgemäß verknüpft ist, liegen die Ursachen der Kristallisationshemmung bei hochmolekularen Verbindungen.

Mit der Größe des Molekulargewichts wird der Einfluß, den einzelne Gruppen auf die Raumgitteranordnung ausüben, geringer als bei niedrigmolekularen Stoffen. Es steigt weiter die Wahrscheinlichkeit der Isomorphie und somit die der Mischkristallbildung. Sind also hochmolekulare Stoffe kristallisiert, so entsteht die Frage, ob es sich um definierte chemische Verbindungen oder um Mischkristalle handelt. Ein Problem dieser Art bilden die kristallisierten Proteine¹⁾ und höchstwahrscheinlich eine Reihe anderer Naturprodukte.

Das Kristallisationsvermögen ist eine Funktion der Kristallisationsgeschwindigkeit, der Viskosität der flüssigen und der Oberflächenkräfte an der Grenzfläche der festen und flüssigen (bezw. festen unterkühlten) Phase.

Bei isomorphen Komponenten verläuft die Kristallisationsgeschwindigkeitskurve mit der Erstarrungskurve parallel, gleichgültig ob diese stetig ist oder ein Minimum besitzt²⁾. Im ersteren Falle ist sie in Bezug auf die Komponenten annähernd additiv, dagegen ruft bei Nichtmischbarkeit schon ein geringer Zusatz eine starke Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit mit einem Minimum hervor. Nach Marc³⁾ ist dies auf Adsorption des Zusatzes an der Ober-

¹⁾ Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, S. 168, 356 (1911). — Ferner A. Meyer, Analyse der Zelle, Jena 1920, S. 48.

²⁾ Bojagawlenski und Sacharow, Schriften der Dorpater naturforschenden Gesellschaft Bd. 15, S. 197 (1907); Zentralbl. (1907) I, S. 1719; Hasselblatt, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 83, S. 1 (1913).

³⁾ Marc, Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 85, S. 65 (1914); Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 75, S. 710 (1911); siehe auch Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 75, S. 245 (1910); Bd. 78, S. 168 (1912); im Gegensatz dazu Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 81, S. 171 (1913). — Ferner E. Cohen und Moesveld, Bd. 94, S. 482 (1920).

fläche des Kristallkeims zu erklären¹⁾. Auf solche Wirkung ist wohl die Kristallisationshemmung durch Lipoide im Organismus zurückzuführen.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist um so geringer, je größer die absolute Viskosität des Mediums ist. Der Einfluß der Viskosität²⁾ ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lage des Maximums der Kristallisationsgeschwindigkeitskurve mit dem Verlauf und der Neigung der Viskositätskurve zusammenhängt.

Die Oberflächenspannung an der Grenzfläche des Kristalls und der flüssigen Phase ist an den verschiedenen Flächen verschieden. Ebenso variiert auch die Adsorption daselbst und damit die Ausbildung verschiedener Flächen je nach dem Milieu³⁾. Im Zusammenhange hiermit steht die oben erwähnte Adsorption am Kristallkeim. Nach M. Born⁴⁾ ist für ein reguläres Gitter die Oberflächenspannung an einer Fläche um so größer, je schiefer sie gegen die Hexaederfläche liegt. Noch in einer andern Hinsicht kann die Oberflächenspannung Bedeutung gewinnen. Während sich hochmolekulare homologe und isomere Verbindungen auf Grund der Dampfdruckdifferenz nicht mehr trennen lassen, gelingt dies infolge der Verschiedenheit der Oberflächenspannung, die mitunter die Ausscheidung eines Anteils aus dem Gemisch ermöglicht. So ist die Bildung einer Haut in einer Reihe von Fällen bekannt, wie bei Lösungen

¹⁾ Nacken, Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1915, II, S. 133 hat nachgewiesen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Schmelze (bzw. der Lösung) proportional ist, solange an der Phasengrenzfläche Schmelz- (bzw. Sättigungs-)temperatur herrscht; es entstehen dann nicht Polyeder-, sondern Kugel- bzw. Ellipsoidflächen, weil der Schmelzpunkt (bzw. die Sättigungstemperatur) für alle Flächen dieselbe ist. Ist die Schmelz- bzw. Kristallisationswärme groß, die Wärmeleitfähigkeit der flüssigen (bzw. unterkühlten festen) Phase gering, so wird die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von Polyederflächen klein.

²⁾ B. Rozeboom, Heterog. Gleichgew. I, S. 79 (1901). — Kittel, Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 77, S. 335 (1912); Bd. 80, S. 79 (1913).

³⁾ A. Ritzel, Zeitschr. f. Kristallogr. Bd. 49, S. 152 (1911).

⁴⁾ Preuß. Akad. Ber. Bd. 48, S. 901 (1919).

von Pepton, Farbstoffen, Neutralsalzen¹⁾. Die Trennung mit Hilfe der Oberflächenspannung ermöglicht somit sekundär die Kristallisation.

Aus dem Bisherigen ergibt sich, inwiefern ein Gemisch Hemmung der Kristallisationsgeschwindigkeit bei seinen Bestandteilen bewirkt. Aber auch eine einzige, chemisch einheitliche Verbindung kann überaus langsam kristallisieren, wenn Polymorphie bei sehr geringer Umwandlungsgeschwindigkeit vorliegt; dann handelt es sich um den Fall zweier nicht isomorpher Komponenten. Aus der zuerst entstandenen metastabilen Form bildet sich langsam die stabile. Ein Beispiel sind Triglyceride, die zwischen Zimmertemperatur und Schmelzpunkt mehrere Umwandlungspunkte zeigen. Im Schnittpunkt der Keimzahl-Temperaturkurve zweier derartiger Modifikationen ist die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung der stabilen und der unstabilen Modifikation für die betreffende Unterkühlung gleich groß²⁾.

Es mag noch erwähnt werden, daß die Alterungserscheinungen kolloider Lösungen³⁾ und in Gelen⁴⁾, soweit sie nicht chemischer Natur sind, als langsam verlaufende Kristallisationsvorgänge zu deuten sind.

Auf die Kristallisationshemmung ist zum großen Teil⁵⁾ die Entstehung der metastabilen Systeme — der kolloiden Lösungen und amorphen oder wenigstens kryptokristallinen Körper — zurückzuführen, die von so überaus großer biologischer Bedeutung sind. Freilich verfügt der Organismus auch

¹⁾ Daß die auf der Farbstofflösung gebildete Haut kristallinischer Natur ist, wurde mit Hilfe des lichtelektrischen Effektes nachgewiesen. Rhode, Ann. Ph. Bd. 19, S. 935 (1906); Ramsden, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 47, S. 336 (1904); Nagel, Ann. Ph. Bd. 29, S. 1029 (1909).

²⁾ Othmer, Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 91, S. 239 (1915).

³⁾ Z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und V_2O_5 , siehe Freundlich und Dieselhorst, Physik. Zeitschr. Bd. 16, S. 419 (1915); Elster und Geitel-Festschr. 1915, S. 413.

⁴⁾ Z. B. SiO_2 , $\text{SnO}(\text{OH})_2$, siehe Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl. 1920.

⁵⁾ Neben den genannten Momenten können z. B. eine Rolle spielen: Die Form, Polarität des Moleküls und andere Eigenschaften. Die Beeinflussung der Korngröße soll in anderem Zusammenhange besprochen werden

über die Fähigkeit, hochkomplizierte Verbindungen zur Kristallisation zu bringen. Die Pflanze tut dies mit manchen Reservestoffen (Stärke und anderen Kohlehydraten, Proteinen) und sie nützt die außerordentlichen Kohäsionskräfte im Zellulosekristall zu mechanischen Zwecken aus. Die Kristallisation der Zellulose ist ohne Zweifel mit einer sehr sorgfältig regulierten Produktion des chemischen Materials in der Pflanze verknüpft.