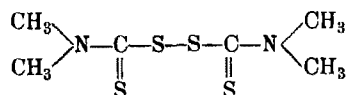


der Grenzflächen, Eiweiß-Kautschuk, liegt ebenfalls im Bereich der Möglichkeit und ist u. a. an Kautschuklösungen (Viscositätsabnahme) beobachtet worden⁶⁷⁾. Aus beiden Wirkungen kann sich dann eine beschleunigte Verknüpfung durch Schwefelbrücken und Polymerisation ergeben. Praktisch ist nicht nur die Zeit- und Wärmersparnis von sehr großer Bedeutung, sondern vor allem die Möglichkeit, fast den ganzen zugegebenen Schwefel auszunützen und damit die Gefahr des überschüssigen Schwefels zu vermeiden. Diese besteht vor allem in der Übervulkanisation sofort oder durch allmähliche Nachvulkanisation, die einen plötzlichen Absturz der Reißfestigkeit zur Folge hat. Auch ermöglichen es die Beschleuniger, die verschiedenen Schichten z. B. einer Autodecke einzeln so zu mischen, daß sie in einem gemeinsamen Heizprozeß vulkanisiert werden können, was früher nicht möglich war. Auf einzelne Beschleuniger sei hier nur ganz kurz hingewiesen.

Als normale Beschleuniger sind z. B. Hexamethylentetramin, Aldehydammoniak aliphatischer und aromatischer Basen, sym. Di- und Triarylguanidin zu bezeichnen; von schwefelhaltigen Verbindungen hat 2-Mercapto-benzothiazol bzw. das durch Oxydation daraus erhältliche Disulfid große Bedeutung erlangt.

Als Ultrabeschleuniger, die besonders stark und schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen wirken, weil sie Schwefel in aktiver Form abspalten, seien Dithiocarbamate + Zinkoxyd sowie Sulfide und Polysulfide von solchen genannt, z. B. das



Tetramethylthiuramdisulfid, das durch milde Dehydrierung (Brom) aus dem Dithiocarbaminat hervorgeht.

Auch Nitrosodimethylanilin hat eine stark beschleunigende Wirkung. Als Zweibeschleunigereffekt wird die Erscheinung bezeichnet, daß sich zwei Beschleuniger in ihrer Wirkung gegenseitig steigern. Man verwendet z. B. Mercapto-benzothiazol zusammen mit einem basischen Beschleuniger wie Diphenylguanidin. Auch Stearinsäure kann manche Beschleuniger aktivieren, daneben erleichtert sie die Herstellung von stark füllstoffhaltigen Mischungen (Dispergierung, Weichmachung). Das Arbeiten mit Ultrabeschleunigern hat unter Um-

⁶⁷⁾ Shimada, Caoutchouc et Guttapercha 30, Nr. 348 [1932], teilt die Beschleuniger in 3 Gruppen ein. Die erste verändert die Viscosität von Kautschuklösungen nicht, die zweite wirkt desaggregierend, die dritte depolymerisierend.

ständen den Nachteil, daß Kautschukmischungen schon auf der Walze zu reagieren beginnen, „anbrennen“, was sich durch bestimmte Zusätze „antiscorcher“ verhindern läßt. Die durch die Beschleuniger ermöglichte Erniedrigung der Vulkanisationstemperatur von 140° um 20–30° hat dagegen den Vorteil, den Nerv des Kautschuks zu schonen und die Reißfestigkeit zu erhöhen. Eine jede Erwartung übertreffende Steigerung nach dieser Richtung wurde durch die Verwendung von Gasruß als Füllstoff erzielt. Es gibt kein besseres Experiment um die ungeheure Gewalt der Oberflächenkräfte, die zwischen einem Dispersionsmittel und einem dispergierten Stoff wirken können, darzutun.

Hartgummi. Chemisch ganz anders als die Vulkanisation zu Weichgummi verläuft die zu Hartgummi. Auf eine C₅H₅-Gruppe wird dabei unter Aufhebung der Doppelbindungen etwa ein Atom Schwefel aufgenommen. Hier findet Verkettung vieler Moleküle durch Schwefelbrücken zu einem dreidimensionalen Gebilde statt. Für chemische Zwecke, zur Auskleidung von Säurebehältern, hat der Hartgummi eine breitere Verwendungsmöglichkeit gewonnen. Er dient auch als Zwischenschicht zum Befestigen von Weichgummi auf Metall. Man kann nach verschiedenen Verfahren Kessel an ihrem Standort mit einer festhaftenden Schicht von Weichgummi auskleiden, wobei (wie bei der Emaillierung) die anzubringende Zwischenschicht eine wichtige Rolle spielt. Sie kann z. B. statt aus Hartgummi unter Zuhilfenahme von Hämoglobin, Kautschuk, Schwefel und Chlorkautschuk oder härtbaren Formaldehyd-Phenolharzen hergestellt worden⁶⁸⁾. Ebenfalls sehr säurefest ist der Beckmann-Gummi⁶⁹⁾, der durch Koagulation von Latex (Revertex) mit Salzlösungen in Gegenwart von viel Schwefel und folgendes Vulkanisieren des Koagulats unter Wasser im Druckgefäß hergestellt wird. Er kann als poröse Zwischenschicht zwischen Akkumulatorenplatten verwendet werden, um deren unmittelbare Berührung z. B. durch Brückenbildung zu verhindern.

Eine Vulkanisation in Gegenwart von Wasser und Beschleunigern kann auch beim frischen oder konservierten Latex vorgenommen werden. Man bekommt im Fall des Revertex dann eine Suspension kleiner Weichgummiteilchen, die den Namen Revultex führt⁷⁰⁾. Durch Verdunsten des Serums hinterbleibt dann ein einheitlicher Film von vulkanisiertem Kautschuk. [A. 4.]

⁶⁸⁾ Metallgesellschaft, D 16 230, 39 b [1930].

⁶⁹⁾ H. Beckmann, Der mikroporöse Gummi, seine Herstellung, Eigenschaft und Verwendung, Kautschuk 7, 149 [1931].

⁷⁰⁾ Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 106. Das Verfahren stammt von Schidrowitz.

Über neuere synthetische Produkte mit seifenähnlichen Eigenschaften.

Von Dr. E. L. LEDERER, Hamburg.

(Eingeg. 29. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Trotz ihrer technischen Wichtigkeit und steigenden Anwendung in der Praxis, insbesondere der Textilwäsche, ist über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der neueren synthetischen Produkte mit seifenähnlichen Eigenschaften bisher so gut wie nichts bekanntgegeben worden¹⁾.

¹⁾ Erst nachdem die vorliegende Arbeit fast völlig abgeschlossen war, erschienen zwei Artikel von Lottermoser und seinen Mitarbeitern, in welchen wenigstens Ergebnisse über die Messung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen, sowie Leitfähigkeiten solcher Substanzen enthalten sind. Lottermoser u. Stoll, Koll.-Ztschr. 63, 49 [1933]. Lottermoser u. Püschel, ebenda 63, 175 [1933].

Untersucht wurden hier hauptsächlich die Igepone A und T, welche in der handelsüblichen Teigform nach Angaben der Herstellerin²⁾ folgende Zusammensetzung besitzen:

	Wirksame Substanz	Seife	Salze	Wasser	Mol.-Gew.
Igepon-A-Teig	45 %	4 %	16%	35%	412
Igepon-T-Teig	33,5%	2,5%	8%	56%	425

Alle Konzentrationsangaben im folgenden beziehen sich auf die Reinsubstanz (wirksame Substanz), deren

²⁾ Die Produkte wurden mir freundlicherweise von der I. G. Farbenindustrie zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle, wie auch für die oben gemachten Angaben, bestens danken möchte.

Molekulargewicht in der obigen kleinen Tabelle mit angeführt ist. Nach *Stadlinger*³⁾ handelt es sich beim Igepon A um sulfonierte Produkte, bei denen die Carboxylgruppe durch Kondensation, beim Igepon T um solche, bei denen sie durch Amidierung ihre ungünstigen Eigenschaften verloren hat.

Da es nicht gelang, durch einfache Dialyse elektrolytfreie Produkte zu erhalten, mußte auf Leitfähigkeitsmessungen und ähnliches, wegen des Elektrolytgehaltes verzichtet werden.

A. Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Ebenso wie Seifen besitzen auch die Igepone keine echte (molekulardisperse) Löslichkeit im Wasser, sondern eine kolloide, worauf der auch in geringsten Konzentrationen deutlich merkbare Tyndallkegel hinweist. Besonders beim Igepon T konnte während der „Auflösung“ in der Wärme die Quellung und Bildung von Myelinformen sehr schön beobachtet werden. Alle wässrigen Lösungen, sowohl von Igepon A wie T, zeigten sich gegen Phenolphthalein und Lackmus neutral, Hydrolyse tritt nicht auf. Eine Lösung von 50 g Igepon A in 500 g Wasser (also 4,5% Reinsubstanz) gelatiniert beim längeren Stehen noch immer zu einer trüben, schleimigen, fadenziehenden Masse. Bei höheren Konzentrationen erhält man einen Bodensatz, über dem sich eine gelbgefärbte, ziemlich klare Lösung befindet. Beim Igepon T liegt die Grenze der Gelatinierung bei einer Lösung von 100 g Gesamtsubstanz in 250 g Wasser (9,6% Reinsubstanz). Das Verhalten gegenüber Elektrolyten (s. weiter unten), läßt darauf schließen, daß das Gelatinieren weitgehend vom Elektrolytgehalt abhängig ist.

Das Löslichkeitsverhalten gegenüber einigen organischen Lösungsmitteln zeigt Tab. 1 (2,5 g Gesamtsubstanz auf 10 cm³ Lösungsmittel).

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Igepon A	Igepon T
Äthylalkohol	In der Hitze teilweise löslich, kristallisiert in der Kälte aus.	In der Hitze teilweise löslich, kristallisiert in der Kälte aus.
Amylalkohol	I. d. H. trübe lösl., i. d. K. viscos, gelartig.	I. d. H. ziemlich klar lösl., i. d. K. geringer, gelbl. Bodensatz.
Aceton	I. d. H. teilw. trübe lösl., i. d. K. krist. Ausscheidung.	I. d. H. trübe lösl., i. d. K. auskristallisiert.
Chloroform .	I. d. H. trübe, i. d. K. trübe, nach oben absetzende Emuls.	I. d. H. trübe Emulsion, die i. d. K. nach oben absetzt.
Toluol } Xylol }	I. d. H. trübe Emuls., die i. d. K. absetzt.	I. d. H. trübe Emulsion, die i. d. K. absetzt.
Äthyläther .	I. d. H. ziemlich klar lösl., b. Erkalten Bildung dreier Schichten: Äther, wässriger Äther, wässrige Emulsion.	Wie bei A.
Benzylalkohol . . .	I. d. H. ziemlich klar lösl., i. d. K. gelartig, beim Stehen dünnerflüssig.	I. d. H. ziemlich klare Lösung, i. d. K. geringer flüssig. Bodensatz, gelb gefärbt.
Amylacetat	I. d. H. trübe lösl., i. d. K. dicke, weiße Emulsion.	I. d. K. geringer flüssiger Bodensatz.

³⁾ *Stadlinger*, zit. nach *Fettchem. Umschau* 40, 88 [1933].

Lösungsmittel	Igepon A	Igepon T
Buttersäure-äthyläther .	Löslich mit geringem Bodensatz.	Bereits b. schwachen Erwärmen leicht löslich, geringer flüss. Bodensatz.
Essigsäure-äthyläther .	I. d. H. teilw. (trübe) lösl., fällt i. d. K. als gelber Bodensatz aus.	I. d. H. teilw. (trübe) lösl., fällt fast völlig i. d. K. aus.

Die flüssigen Bodensätze (Abscheidungen beim Erkalten) bei einigen Lösungsmitteln, die die Igepone in der Hitze auflösen, dürften wohl die im Lösungsmittel unlöslichen wässrigen Seifen- und Salzlauge sein; dadurch wären Möglichkeiten für die präparative Reindarstellung bzw. analytische Behelfe gegeben.

B. Dichte wässriger Lösungen.

Die mit dem Pyknometer bei 20° gemessenen Dichten von wässrigen Lösungen der Igepone, bezogen auf Wasser von 4° (d₄²⁰), finden sich in der Tab. 2.

Tabelle 2.

Igepon A			Igepon T		
Konzentration in Gew.-%	Millimol.	Dichte	Konzentration in Gew.-%	Millimol.	Dichte
1/2	12,5	1,00052	1/2	11,8	0,99891
1	25,0	1,00326	1	23,6	1,00034
2	50,0	1,00621	2	47,2	1,00292
			4	94,6	1,00790
			8	191,0	1,01801

Die Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration geht beim Igepon T beinahe völlig linear, beim Igepon A jedoch mit einer gegen die Abszisse (Konzentration) gekrümmten Linie. Jedenfalls aber treten nicht die Eigentümlichkeiten auf, die bei Seifen (*McBain*) beobachtet wurden, daß die Lösung eine geringere Dichte besitzt als beide Komponenten.

C. Viscosität von wässrigen Lösungen.

Die Viscosität wässriger Igepon-Lösungen nimmt mit der Konzentration bedeutend stärker zu als die der entsprechenden Seifenlösungen; indessen läßt sich vorläufig nicht entscheiden, wieviel davon auf Rechnung des stark viscositätserhöhenden Einflusses der in den Substanzen enthaltenen Elektrolytmengen zu setzen ist. Die in der Tab. 3 wiedergegebenen Versuchsergebnisse (in Centipoise) wurden bei 18° mit einem einfachen (*Ostwaldschen*) Viscosimeter erhalten und sind unkorrigiert.

Tabelle 3.

Igepon A				
Konzentration in Gew.-%	Millimol.	η	α	θ
0,2	5,0	1,124	0,129	0,136
0,5	12,5	1,228	0,130	0,131
1,0	25,0	1,568	0,194	0,172
2,0	50,0	3,088	0,384	0,233

Igepon T				
Konzentration in Gew.-%	Millimol.	η	α	θ
0,1	2,35	1,059	0,0114	0,0128
0,5	11,8	1,079	0,0117	0,0188
1,0	23,6	1,088	0,0121	0,0130
2,0	47,2	1,150	0,0178	0,0180
4,0	94,6	1,246	0,0180	0,0180
6,0	142,5	1,870	0,0513	0,0414
8,0	191,0	5,60	0,0215	0,0905

Bei höheren Konzentrationen war die Viskosität nicht mehr meßbar. Die in Tab. 3 angegebenen Zahlen a und Θ sind die Konstanten der *Einsteinschen* Formel: $\eta = \eta_0 (1 + 2,5 a \cdot c)$ (c -Konzentration in Gew.-%) bzw. aus der *Arrheniusschen* Formel: $\log \eta = \log \eta_0 + \Theta \cdot c$. Bei der Größe Θ sind die Angaben der Tabelle mit 2,303 zu multiplizieren, wenn man auf natürliche Logarithmen reduzieren will. Es zeigt sich, daß ebenso wie bei Seifen die beiden Formeln nur für die niedrigsten Konzentrationen noch annähernde Gültigkeit besitzen; im allgemeinen reicht ihre Gültigkeit bei Seifen*) nach *Malik* nicht so weit. Man muß wohl aus dem hier vorliegenden Befund schließen, daß die Hydratation der Igepone geringer ist (bei kleinen Konzentrationen) als die der Seifen, daß aber dann Viskositätsanomalien plötzlich stark einsetzen.

D. Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung.

Die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers durch die Igepone wurde bei 18° mittels der Steighöhenmethode und mittels des *Traubescen* Stalagmometers untersucht; die Resultate sind in Tab. 4 in Dyn/cm angegeben.

Tabelle 4.

Igepon A				Igepon T			
Konzentration Gew.-%	Millim.	σ statisch	σ dynamisch	Konzentration Gew.-%	Millim.	σ statisch	σ dynamisch
0,01	0,25	69,5	44,5	0,01	0,24	66,6	43,3
0,02	0,5	65,8	42,0	0,02	0,47	59,5	41,1
0,05	1,25	49,0	34,3	0,05	1,18	44,0	38,9
0,1	2,5	33,3	30,8	0,1	2,35	37,8	37,8
0,2	5,0	—	—	0,2	4,7	34,6	34,6
0,5	12,5	30,9	29,5	0,5	11,8	32,1	31,7
1,0	25,0	29,2	29,0	1,0	23,6	31,7	30,0
2,0	50,0	29,2	27,5	2,0	47,2	30,5	29,6
				4,0	94,6	29,6	29,6
				8,0	191,0	29,6	29,2

Entgegen der Erwartung liegen bei kleinen Konzentrationen die statischen Werte der Vergleichsmethode höher als die dynamischen der Tropfenzahlmethode; offenbar, weil die Tropfenzahl pro Sekunde — eben aus dem Grunde, um die Angaben der Steighöhenmethode zu prüfen —, größer war als sonst üblich, nämlich ein Tropfen in 4 s. Bei höheren Konzentrationen sind beide Werte annähernd gleich groß.

Der Vergleich der in Tab. 4 angegebenen Werte mit der Oberflächenspannung, die *Lottermoser* bei Dodecyl-, Tetradecyl- und Oktadecylschwefelsäureestern bzw. deren Salzen erhielt, zeigt, daß die Igepone die Oberflächenspannung des Wassers stärker und schon bei geringeren Konzentrationen herabsetzen; möglicherweise lassen sich die Resultate deshalb nicht direkt miteinander vergleichen, weil *Lottermoser* nach der (genaueren) Ring-Abreiß-Methode arbeitete. Es wurden auch nicht die von *Lottermoser* gefundenen Maxima der Oberflächenspannungsherabsetzung bei gewissen (mittleren) Konzentrationen beobachtet. Indessen können derartige kleinere Effekte auch durch das Vorhandensein der Elektrolyte in den Igeponen bedingt sein, die sicher störend wirken, allerdings im Sinne einer Erhöhung und nicht einer Erniedrigung der Oberflächenspannung.

Die Resultate der Tab. 4 genügen nicht der v. *Szyszkowskischen* Formel:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_L}{\sigma_0} = b \cdot \log \left(\frac{c}{a} + 1 \right)$$

*) *Malik*, Kolloid-Ztschr. 39, 322 [1926].

(σ_0 Oberflächenspannung des Wassers, σ_L diejenige der Lösung von der Konzentration c , a und b Konstante), scheinen aber durch eine empirische Formel:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_L}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = c \sqrt{\frac{a}{c}}$$

(σ_∞ Oberflächenspannung der höchstkonzentrierten Lösung, also der Grenzwert, der bei der theoretischen Konzentration 1, d. h. der reinen Substanz erreicht würde), darstellbar. So würde sich beispielsweise für Igepon T unter Benutzung der Werte $\sigma_\infty = 29,5$ (Dyn/cm) und $a = 0,00010$ für die gleichen Konzentrationen, wie in Tab. 4 und in der gleichen Reihenfolge ergeben: σ ber. 55,1; 48,8; 41,8; 37,8; 35,1; 32,6; 31,5; 30,7; 30,2; 29,6; das sind Werte, die fast durchweg das Mittel der beiden, in der Tab. 4 für Igepon T gefundenen Oberflächenspannungen darstellen.

Der Vergleich der Oberflächenspannungen von Igeponlösungen mit denen der Seifenlösungen von annähernd gleichem Molekulargewicht (Palmitate, Stearate) zeigt sowohl bei gleicher Gewichtsprozentkonzentration wie auch gleicher molarer Konzentration die große Überlegenheit der Igepone; so hat z. B. bei 20° eine Igepon-T-Lösung von 0,02 Gew.-% = 0,5 millimolar etwa dieselbe Oberflächenspannung wie eine Natriumpalmitatlösung*) von rund 0,2 Gew.-% = 7,5 millimolar, oder eine Igepon-T-Lösung von 0,05 Gew.-% = 1,2 millimolar dieselbe wie eine Natriumpalmitatlösung von 0,75 Gew.-% = 30 millimolar. Dadurch erklärt sich die besonders gute Netz Wirkung der Igepone, von der man ja gerade in der Textilindustrie Gebrauch macht.

Die Grenzflächenspannung der Igeponlösungen wurde gegenüber einem Petroleum gemessen, gegen welches Wasser bei 20° die Grenzflächenspannung 31,5 Dyn/cm hatte. Die so erhaltenen Werte der Tab. 5 sind daher mit den von *Lottermoser* beim Natriumsalz des Dodecylschwefelsäureesters gegen Paraffinum liqu. D. A. B. 6 festgestellten durchaus vergleichbar, ebenso mit den bei Seifenlösungen gefundenen. (Literatur siehe *Lederer*, Kolloidchemie der Seifen, S. 169 ff.)

Tabelle 5.

Igepon A			Igepon T		
Konzentration Gew.-%	Millimol.	Dyn/cm	Konzentration Gew.-%	Millimol.	Dyn/cm
0,01	0,25	20,4	0,01	0,24	13,6
0,02	0,5	8,7	0,05	1,18	7,1
0,05	1,25	5,7	0,1	2,35	6,2
0,1	2,5	4,0	0,2	4,7	4,9
0,5	12,5	2,7	0,5	11,8	4,0
1,0	25,0	2,5	1,0	23,6	3,2
2,0	50,0	1,6	2,0	47,2	2,6
			4,0	94,6	2,1
			8,0	191,0	1,3

Eine vergleichshalber unter gleichen Bedingungen untersuchte handelsübliche, gute Kernseife zeigte bei 0,2 Gew.-% = 6 millimolar gegen das gleiche Petroleum bei 20° eine Grenzflächenspannung von 5,5 Dyn/cm, eine zweite eine solche von 7,3 Dyn/cm. Das Igepon T wirkt demnach bei kleinen Konzentrationen zunächst stärker als Igepon A, aber schon bei etwa 1 Millimol wird es von dem letzteren übertroffen. Beide sind stärker capillaraktiv als Seifen und auch als die Natriumsalze der Dodecyl-, Tetra-, Hexa- und Oktadecylschwefelsäureester (nach *Lottermoser*); nur die Calciumsalze dieser Sulfonester setzen die Grenzflächenspannung des Wassers

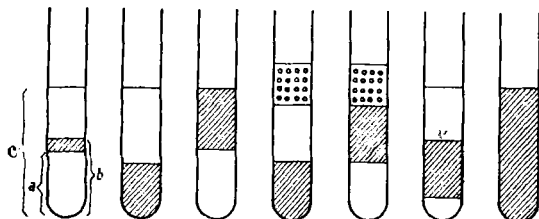
*) Nach den Zahlen von *Lottermoser*, zit. nach *Lederer*, Kolloidchemie der Seifen, S. 163.

gegen Kohlenwasserstoffe in annähernd gleich starkem Maße herunter. Mit dieser Eigenschaft der Igepone hängt ihre Emulsionswirkung zusammen.

E. Emulgierende Wirkung von Igepon-lösungen.

Zur Untersuchung der emulgierenden Wirkung wurden die in der Tabelle 6 angegebenen Mengen von Kohlenwasserstoffen bzw. gechlorten Kohlenwasserstoffen in Reagenzgläsern von gleicher Größe mit je 100 cm³ der Igeponlösungen verschiedener Konzentrationen in gleichbleibender Art, und zwar durch 30 s im ganzen 120mal, also viermal in der s, geschüttelt. Dann wurde nach 2stündigem Stehen das erstemal, nach 48stündigem Stehen das zweitemal abgelesen. Es ergaben sich mehrere Typen von Schichtungen, die in der folgenden Weise bezeichnet wurden:

Typus I Typus II II' Typus III III' Typus IV Typus V



Die Schraffierung bedeutet Emulsion, der Teil mit Ringen Schaum, der leere Teil eine klare oder gegebenenfalls nur schwach getrübbte Flüssigkeit. Die Zahlen a, b und c sind die Längen der betreffenden Teile in cm, wobei die Kuppenrundung am Boden des Reagenzglases so umgerechnet wurde, daß die verschiedenen Längen miteinander vergleichbar sind und daher zugleich ein Maß für den Rauminhalt der betreffenden Teile darstellen. Zum Vergleiche mit den Eigenschaften der Seifen wurden untersucht: Benzol, Paraffinum liqu. (D.A.B. 6) und Tetrachlorkohlenstoff, weil für diese Substanzen Vergleichsdaten in der Literatur hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Seifen vorliegen.

Eine vollständige Emulgierung (Typus V) tritt also nur beim Tetrachlorkohlenstoff und einer 4%igen Lösung von Igepon A ein, offenbar, weil diese genügend viscos ist, um eine Trennung in Schichten längere Zeit hindurch zu verhindern; aber auch diese trennt sich im Verlauf zweier Tage, wenn auch die sich unten absetzende klare Tetrachlorkohlenstoffschicht nur verhältnismäßig klein ist. Wenn man also den in der Literatur vorhandenen Daten über die Emulgierungsfähigkeit von Seifenlösungen Vertrauen schenken kann, so müßte beispielsweise eine etwa 0,2%ige Natriumoleatlösung die doppelte Menge Tetrachlorkohlenstoff in beständiger Emulsion erhalten, eine 2%ige Natriumoleatlösung die gleiche Menge Benzol vollständig und dauernd emulgieren. Es wären hierin also die Seifen den Igeponen überlegen. Daraus läßt sich ein — wenn auch sicher nicht ganz einwandfreier — Rückschluß auf die Waschwirkung ziehen, die demnach bei Seifen größer sein sollte. Da es bisher keine eindeutige, exakte, überall anerkannte und reproduzierbare Werte ergebende Methode zur Prüfung der Waschwirkung eines Mittels gibt, wurde davon abgesehen, eine der üblichen Methoden zur Prüfung des obigen Schlusses zu verwenden, weil keine frei von subjektiven Fehlern ist. Andererseits ist aber auch ein Rückschluß auf die Waschwirkung von einer einzigen Komponente aus — sei es Oberflächen- oder Grenzflächenspannung, Emulgierungswirkung, Schaumzahl oder -volumen oder deren Beständigkeit usw. — nicht angängig, da der Waschvorgang ein viel zu komplexer ist. Auch mangelt es hinsichtlich der theoretischen Grundlagen der Emulsionsbeständigkeit bisher noch an Klarheit, die wir wenigstens jetzt hinsichtlich der Schaumzahlbeständigkeit (siehe weiter unten) besitzen.

Tabelle 6.

Emulgierte Substanz	10 cm ³ Igepon Gew.-%	Typus	nach 2 Stunden			nach 48 Stunden			
			a	b	c	Typus	a	b	c
10 cm ³ Benzol	A 0,5	I	4,7	5,4	10,1	I	unverändert		
10 "	A 1	I	2,5	7,5	11,1		4,0	7,0	11,0
10 "	A 2	I	4,8	5,2	10,2		unverändert		
10 "	A 4	II	5,0	11,0	—	II	5,9	10,1	—
10 "	T 0,01	I	4,8	5,2	10,1		unverändert		
10 "	T 0,02	I	4,9	5,2	10,2		unverändert		
10 "	T 0,05	I	4,8	5,3	10,2	II	unverändert		
10 "	T 8	I	4,9	5,4	10,2		unverändert		
10 "	T 9,6	II	5,0	10,7	—		unverändert		
5 cm ³ Paraff. liqu.	A 0,5	III	3,5	7,3	13,3	II'	4,8	8,0	—
5 "	A 2	III	4,0	7,5	13,5	II'	5,4	8,4	—
4,5 "	T 2	III	5,0	7,7	14,7	II'	5,4	8,5	—
4,5 "	T 4	III	4,8	7,8	14,7	II'	5,2	8,3	—
4,5 "	T 6	III	4,5	7,4	13,4	II'	5,1	8,3	—
4,5 "	T 8	III	3,5	7,6	12,0	II'	5,0	8,3	—
1,5 "	T 8	III	4,6	5,6	12,0	II'	5,3	6,4	—
5 cm ³ Tetrachlorkohlenstoff	A 0,005	III'	3,5	8,5	10,0	IV	3,5	5,0	8,6
5 "	A 0,05	III'	3,6	8,4	10,0	IV	3,5	5,0	8,6
5 "	A 0,01	III'	3,3	7,9	10,5	IV	3,1	6,3	8,0
5 "	A 0,5	III'	3,2	8,3	11,0	IV	3,0	7,0	8,4
5 "	A 0,1	III'	3,2	8,7	11,5	IV	2,9	8,0	8,9
5 "	A 1	III'	3,2	8,3	11,8	IV	2,6	7,8	8,4
5 "	A 2	III'	4,0	8,1	11,0	IV	2,6	7,9	8,3
5 "	A 4	V	—	—	—	II'	1,0	8,5	—
5 "	T 0,005	III'	3,4	8,5	8,9	IV	1,0	3,2	8,8
5 "	T 0,01	III'	3,6	8,9	10,4	IV	0,5	3,6	9,4
5 "	T 0,02	III'	3,2	7,8	10,0	II	3,2	8,2	—
5 "	T 0,05	III'	3,8	9,0	13,0	II	3,5	9,2	—
5 "	T 0,1	III'	3,5	7,8	12,0	II	3,1	8,4	—
5 "	T 1	III'	3,2	7,9	12,0	II	2,9	8,4	—
5 "	T 2	III'	5,0	7,1	13,0	II	3,3	9,2	—
5 "	T 4	III'	4,5	7,9	11,0	II	2,8	8,3	—
5 "	T 6	III'	5,3	8,0	11,0	II	2,7	8,6	—
5 "	T 8	III'	5,5	8,5	11,5	II	2,8	9,0	—
1 "	T 8	III'	0,4	6,2	12,0	II	0,5	6,5	—
10 "	T 8	IV	3,0	5,4	9,8	IV	3,2	4,6	9,8

F. Schaummessungen an Igeponlösungen.

Über die große Zahl von Schaummessungen, welche an Igeponlösungen ausgeführt wurden, soll hier nur kurz berichtet werden, da dies ausführlich in einem anderen Zusammenhang geschehen wird. Es hat sich gezeigt, daß die bisher bekannten Methoden zur Messung des Schaumvolumens, der Schaumzahl, der Schaumvolumen- und der Schaumzahlbeständigkeit⁶⁾ nicht zur Erzielung reproduzierbarer Werte geeignet sind. Es wurde daher eine Vorrichtung konstruiert, welche gestattete, die in Betracht kommenden Faktoren in meßbarer Weise zu variieren und dadurch ihren Einfluß kennenzulernen. Die Versuche sind noch nicht völlig abgeschlossen, jedoch kann in der Hauptsache gesagt werden:

Das Schaumvolumen ist in keiner Weise geeignet, ein charakteristisches Maß für eine schäumende Flüssigkeit abzugeben; man kann jedes beliebige Schaumvolumen erhalten, wenn man unter gegebenem Druck durch eine schäumende Flüssigkeit Gasperlen von bestimmter Größe hindurchleitet. Es kommt dabei auf die Zeitdauer des Hindurchströmens an und, wenn diese konstant gehalten wird, auf die in der Zeiteinheit durch die Flüssigkeit strömende Gasmenge. Das Schaumvolumen ist innerhalb der Fehlergrenzen dem durchgegangenen Gasvolumen gleich. Charakteristisch ist dagegen die Schaumzahl, d. i. das in Schaum verwandelte Flüssigkeitsvolumen. Sie ist der durchgegangenen Gasmenge annähernd proportional, hängt aber von der Substanz und deren Konzentration ab. Eindeutig definiert und charakteristisch ist ferner die Schaumvolumenbeständigkeit und die Schaumzahlbeständigkeit.

Auch die Lösungen der Igepone gehorchen den früher⁶⁾ für die Schaumbeständigkeit von Seifen entwickelten Gesetzen, wie in etwa 50 Versuchsreihen geprüft wurde. In der Tabelle 7 ist eine Reihe von Versuchsergebnissen zusammengestellt, wobei jede Zahl das Mittel aus durchschnittlich drei Beobachtungsreihen darstellt. Zum Vergleich sind auch einige Zahlen für Seifenlösungen mit aufgenommen, ferner eine bei Neurincaprinat gewonnene Reihe. Diese bisher noch nicht untersuchten interessanten Produkte — die durch Verseifung von Fettsäuren mit quartären Ammoniumbasen entstehen, — besitzen ganz hervorragende Schaumbeständigkeit; die Schaumvolumenbeständigkeit des Neurinpalmitats beträgt mehrere Wochen⁷⁾!

Tabelle 7.

Lösung	Schaumzahl/ cm ³ Gas	Schaumzahl- beständig- keit τ_z (min)	Schaumvolu- menbestän- digkeit τ_v (h)
Igepon A 0,05% . .	0,08	0,20	0,5
Igepon A 0,1% . . .	0,09	0,22	0,75
Igepon A 0,5% . . .	0,11	0,23	1,0
Igepon A 1%	0,13	0,20	2,0
Igepon A 2%	0,26	0,36	größer als 3
Igepon T 0,005% . .	0,08	0,29	—
Igepon T 0,01% . .	0,13	0,27	—
Igepon T 0,1% . . .	0,24	0,30	1,25
Igepon T 0,5% . . .	0,32	0,27	3,0
Igepon T 1%	0,40	0,31	—
Igepon T 4%	0,40	0,33	größer als 4
Igepon T 6%	0,45	0,34	—
Seife 0,4% Fetts. . .	0,18	1,75	größer als 4
Seife 0,2% Fetts. . .	0,2	0,50	größer als 4
Seife 0,1%	0,4	0,18	größer als 4
Neurincaprinat 0,1 n .	0,30	0,28	4 min

⁶⁾ Vgl. Lederer, Fettchem. Umschau 40, 69 [1933].

⁷⁾ Über die Eigenschaften dieser Produkte wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Die in der Tabelle 7 angeführte Seife, deren Konzentration, wie üblich, in Proz. Fettsäure angegeben ist, war eine gute, weiße, handelsübliche Kernseife. (Wegen der abweichenden Zahlen für reine Seifenindividuen vergleiche man die in Fußnote 6 zitierte Arbeit.) Die je Kubikzentimeter durchgeleitetes Gas resultierende Schaumzahl hat bei den Seifen einen umgekehrten Gang mit der Konzentration wie bei den Igeponen; dies hängt mit der bekannten Tatsache zusammen, daß bei den Seifen zwischen 1 und 2% ein Extremwert der Schaumzahl liegt, während bei den Igeponen die Schaumzahl ständig mit der Konzentration steigt. Nicht so ausgesprochen ist diese Steigerung hinsichtlich der Schaumzahlbeständigkeit (die in der Tabelle 7 als Halbwertzeit angegeben ist). Ob dies mit der Viskosität der Igeponlösungen im Zusammenhang steht, konnte noch nicht eindeutig erkannt werden. Bei den Seifen ist diese Steigerung jedenfalls viel deutlicher und ihrem absoluten Betrage nach ganz bedeutend stärker. Die Schaumvolumenbeständigkeit (gleichfalls als Halbwertzeit gerechnet) steigt auch bei den Igeponen regelmäßig und stark mit der Konzentration an. Alterungserscheinungen, wie sie bei Seifen⁶⁾ gefunden wurden, treten hier nicht auf.

Von besonderem Interesse waren Schaumuntersuchungen in Gegenwart von Elektrolyten; bei Seifen sind die entsprechenden Untersuchungen bisher noch nicht exakt durchgeführt, doch weiß man, daß Salze der Erdalkalien schon in geringen Mengen (z. B. im harten Wasser) das Schäumen gänzlich verhindern. Dementgegen wird das Schaumvolumen bei den Igeponen durch Gegenwart von Salzen und sogar freien Säuren nicht beeinflusst; der Schaum wird zwar großbläsiger, sein Volumen ist aber gleichfalls lediglich abhängig von den oben angeführten Faktoren und ist daher unter gleichen äußeren Bedingungen ebenso groß wie beim Fehlen von Elektrolyten. Hier ist jedenfalls die Extrapolation von elektrolytarmen auf elektrolytfreie Substanzen gestattet. In der Tabelle 8 sind einige Versuchsreihen angegeben. Man sieht, daß die Schaumzahl je Kubikzentimeter durchgeleitetes Gas sogar beträchtlich höher ist als bei elektrolytarmen Lösungen, die Schaumzahlbeständigkeit hält sich in der gleichen Größe, die Schaumvolumenbeständigkeit sinkt allerdings stark herab, u. U. auf den achten Teil, bei größeren Mengen Natronlauge sogar auf etwa den vierzigsten Teil.

Tabelle 8.

Lösung	Zusätzlicher Elektrolyt	Schaumzahl je cm ³ Gas	Schaum- zahl- beständig- keit τ_z min	Schaum- volumen- beständig- keit τ_v min
Igepon T 4% . . .	0,1% MgSO ₄	0,6	0,31	40
Igepon T 4% . . .	0,2% MgSO ₄	0,5	0,23	80
Igepon T 4% . . .	0,3% MgSO ₄	0,7	0,25	64
Igepon T 4% . . .	0,4% MgSO ₄	0,8	0,42	90
Igepon T 4% . . .	0,1% CaCl ₂	0,7	0,34	40
Igepon T 4% . . .	0,15% CaCl ₂	—	0,33	52
Igepon T 4% . . .	0,2% NaOH	0,35	0,41	—
Igepon T 4% . . .	0,4% NaOH	0,50 (?)	0,25	—
Igepon T 4% . . .	0,8% NaOH	0,36	0,25	7
Igepon T 4% . . .	0,16% H ₂ SO ₄	0,27	2,5 (!)	—

Die auffällig hohe Halbwertzeit der Schaumzahl bei Zusatz von freier Schwefelsäure dürfte mit der großen Viskosität zusammenhängen, welche die Igeponlösungen durch diesen Zusatz erhalten (vgl. den Abschnitt: Aus-salzung). Der hier exakt nachgewiesenen guten Eigen-schaft, im Gegensatz zu den Seifen gegen den Einfluß von sogar erheblichen Mengen zugesetzter Erdalkalien

unempfindlich zu sein, verdanken die Igepone ihr hauptsächlich Anwendungsgebiet. Die größte bei den obigen Versuchen angewendete Calciumchloridmenge entspräche einem Wasser von etwa 75 deutschen Härtegraden, die größte Magnesiumsulfatmenge sogar einem solchen von rund 200 deutschen Härtegraden.

G. Aussalzungserscheinungen.

Hier ergeben sich Befunde, deren genaueres Studium vielleicht die Lösung einer Reihe von Problemen ermöglicht, die vorläufig bei den Seifen noch erhebliche Schwierigkeiten machen. Die vorliegende Untersuchung ist nur ein erster Versuch, in diese Probleme einzudringen. Es kann auch nicht entschieden werden, ob beim Aussalzen und der Schichtenbildung bei den Igeponlösungen die Phasenregel anwendbar ist (bei Seifen ist sie es nach den Untersuchungen von *Wo. Ostwald* bekanntlich nicht).

Alle Aussalzungen waren reversibel, d. h. sie konnten durch entsprechende Verdünnung rückgängig gemacht werden. Ausgesprochene Thixotropie konnte bei den Lösungen, deren Viskosität sich bis zur gelartigen Konsistenz steigerte, nicht festgestellt werden, während diese nach *Freundlich* bei Seifen vorhanden ist. Mit steigender Viskosität wurden die Lösungen fadenziehend, besonders stark bei einem mittleren Grad der Viskosität; bei einem Zusatz von $\frac{1}{2}\%$ MgSO_4 zu einer 4%igen Igeponlösung T konnten Fäden von beinahe 2 m Länge gezogen werden. Steigt jedoch der Gehalt an Elektrolyt, so werden sehr bald die Fäden immer kürzer und dicker, und über 1% Zusatz hörte das Fadenziehen völlig auf.

Die nachstehenden Tabellen sollen ein Bild der Erscheinungen geben, welche beim Aussalzen auftreten; dort, wo Schichtungen vorkommen, bedeuten die in Klammern angegebenen Zahlen die Prozente der Schichtengröße bezogen auf das Gesamtvolumen; die erste Zahl ist stets das Volumen des ausgesalzenen Anteils.

Tabelle 9.

Aussalzung mit a) festem NaCl, b) 20%iger NaCl-Lösung.

a) 10 cm ³ Igepon A 2%	0,1 g = 0,98% NaCl: in der Hitze klar; nach dem Erkalten makrosk. homogen, Viskosität erhöht.
10 cm ³ Igepon A 2%	0,2 g = 1,95% NaCl: i. d. H. klar; n. d. E. viscoser, bei längerem Stehen beginnt Aussalzung nach abwärts.
10 cm ³ Igepon A 2%	0,5 g = 4,7% NaCl: i. d. H. trübe; n. d. E. weniger viscos, Aussalzung nach abwärts (16; 84).
10 cm ³ Igepon A 2%	0,6 g = 5,6% NaCl: i. d. H. trübe; n. d. E. weniger viscos, flockige Aussalzung nach abwärts (6; 94).
10 cm ³ Igepon T 8%	0,3 g = 2,9% NaCl: homogen, Viskosität steigt.
10 cm ³ Igepon T 8%	0,5 g = 4,75% NaCl: homogen, Viskosität steigt.
10 cm ³ Igepon T 8%	0,7 g = 6,5% NaCl: i. d. H. homogen; n. d. E. eben beginnende Aussalzung, Viskosität verringert.
10 cm ³ Igepon T 8%	0,8 g = 7,4% NaCl: i. d. H. etwas getrübt, weniger viscos; n. d. E. Aussalzung (klar!) (58; 42).
10 cm ³ Igepon T 8%	1 g = 9,1% NaCl: i. d. H. trüb, dünnflüssig; n. d. E. Aussalzung (klar) (35; 65).
10 cm ³ Igepon T 8%	1,2 g = 10,7% NaCl: i. d. H. trüb, dünnflüssig; n. d. E. weißes, voluminöses Koagel (44; 56).
b) 10 cm ³ Igepon A 4%	0,5 cm ³ = 0,94% NaCl: i. d. H. dünnflüssig, homog.; n. d. E. weniger viscos, keine Ausscheidung.
10 cm ³ Igepon A 4%	1,2 cm ³ = 2,1% NaCl: i. d. H. etw. viscoser, homog.; n. d. E. flockige Aussalzung n. abwärts (22; 78).
10 cm ³ Igepon A 4%	2 cm ³ = 3,25% NaCl: i. d. H. dünnfl., homogen, n. d. E. flockige Aussalzung nach abwärts (10; 90).

10 cm ³ Igepon T 8%	3 cm ³ = 5% NaCl: klares homogenes Gel.
10 cm ³ Igepon T 8%	5 cm ³ = 7,3% NaCl: i. d. H. dünnfl., etw. getrübt; n. d. E. eben beginnende Aussalzung.
10 cm ³ Igepon T 8%	5,5 cm ³ = 7,5% NaCl: i. d. H. trübe; n. d. E. Aussalzung nach oben (klar, dünnfl.) (50; 50).
10 cm ³ Igepon T 8%	6 cm ³ = 8,2% NaCl: i. d. H. trübe; n. d. E. Aussalzung nach oben (klar, flüssig) (40; 60).
10 cm ³ Igepon T 8%	7 cm ³ = 8,9% NaCl: i. d. H. trübe; n. d. E. Aussalzung nach oben (klar, flüssig) (26; 74).
10 cm ³ Igepon T 8%	8 cm ³ = 9,6% NaCl: i. d. H. trübe; n. d. E. Aussalzung nach oben (klar, dickflüssig) (23; 77).
10 cm ³ Igepon T 8%	9 cm ³ = 10,0% NaCl: i. d. H. trübe; n. d. E. Aussalzung nach oben (klar, dickflüssig) (20; 80).
10 cm ³ Igepon T 8%	10 cm ³ = 10,7% NaCl: i. d. H. stark trübe; n. d. E. Aussalzung n. oben (weißes, voluminöses Koagel) 19; 81).

Gegenüber NaCl verhalten sich die Igepone demnach verschieden; A wird schon bei niederen Konzentrationen ausgesalzen, und zwar nach abwärts. T erst bei höheren Konzentrationen und nach oben, wobei es ein klares, immer viscoser werdendes Sol gibt, das dann in ein weißes, voluminöses, nicht festes Koagel übergeht.

Tabelle 10. Aussalzung durch 10%ige CaCl_2 -Lösung.

10 cm ³ Igepon A 2%	0,25 cm ³ = 0,24% CaCl_2 : i. d. H. und n. d. E. trübe, dünnflüssig.
10 cm ³ Igepon A 2%	0,5 cm ³ = 0,47% CaCl_2 : Aussalzung n. abw. (30; 70).
10 cm ³ Igepon A 2%	1,0 cm ³ = 0,9% CaCl_2 : Aussalzung n. abw. (22; 78).
10 cm ³ Igepon A 2%	1,5 cm ³ = 1,29% CaCl_2 : Aussalzung n. abw. (12; 88).
10 cm ³ Igepon T 8%	0,5 cm ³ = 0,47% CaCl_2 : klares Gel (auch i. d. H. viscos).
10 cm ³ Igepon T 8%	0,75 cm ³ = 0,6% CaCl_2 : klares Gel (a. i. d. H. viscos).
10 cm ³ Igepon T 8%	1,0 cm ³ = 0,9% CaCl_2 : opalescentes Gel.
10 cm ³ Igepon T 8%	1,5 cm ³ = 1,29% CaCl_2 : weniger viscos, stärker getrübt, setzt über einem Gel eine Flüssigkeit ab (70).
10 cm ³ Igepon T 8%	1,75 cm ³ = 1,48% CaCl_2 : wie vorher (58; 42).
10 cm ³ Igepon T 8%	2,0 cm ³ = 1,65% CaCl_2 : wie vorher (48; 52).

Ähnlich wie gegen NaCl ist auch das Verhalten gegen Calciumchlorid; nur setzen hier beide Igepone nach abwärts ab. Beim Zusatz von CaCl_2 zur Igepon-T-Lösung tritt anfangs Trübung auf, die sich jedoch schon beim Schütteln löst und ein klares Sol bzw. Gel gibt; beim Igepon A bleibt die Lösung trübe und ist dünnerflüssig. Auch hier ist das Igepon T weniger empfindlich gegen zusätzlichen Elektrolyt.

Tabelle 11. Aussalzung durch 10%ige MgSO_4 -Lösung.

10 cm ³ Igepon A 2%	0,5 cm ³ = 0,47% MgSO_4 : i. d. H. klar, n. d. E. etwas trübe.
10 cm ³ Igepon A 2%	1 cm ³ = 0,9% MgSO_4 : ausges. als klares Gel (38; 62).
10 cm ³ Igepon A 2%	2 cm ³ = 1,65% MgSO_4 : ausges. als klares Gel (20; 80).
10 cm ³ Igepon A 2%	3 cm ³ = 2,3% MgSO_4 : ausges. als klares Gel (14; 86).
10 cm ³ Igepon A 2%	5 cm ³ = 3,3% MgSO_4 : ausges. als klares Gel (11; 89).
10 cm ³ Igepon T 8%	0,5 cm ³ = 0,47% MgSO_4 : klares Sol, Viskosität unverändert.
10 cm ³ Igepon T 8%	1,0 cm ³ = 0,9% MgSO_4 : klares Sol, Viskosität etwas erhöht.
10 cm ³ Igepon T 8%	1,5 cm ³ = 1,29% MgSO_4 : klares Sol, Viskosität erhöht.
10 cm ³ Igepon T 8%	2,0 cm ³ = 1,65% MgSO_4 : klares Sol, Viskosität stark erhöht.
10 cm ³ Igepon T 8%	2,5 cm ³ = 1,98% MgSO_4 : klares Sol, Viskosität stark erhöht.
10 cm ³ Igepon T 8%	4 cm ³ = 2,85% MgSO_4 : klares Sol; gelartig viscos.
10 cm ³ Igepon T 8%	10 cm ³ = 4,97% MgSO_4 : klares Sol; gelartig viscos.

Bei Magnesiumsulfat gelang eine Aussalzung von Igepon T überhaupt nicht mehr; vielleicht hängt dies mit der enormen Steigerung der Viscosität, die übrigens hier wie bei den anderen Aussalzungsversuchen nur qualitativ verfolgt wurde, weil kein elektrolytfreies Ausgangsmaterial vorlag, zusammen, indem die etwa koagulierten Kolloidkomplexe nicht sedimentieren können. Hier setzt sich auch das Igepon A als klares, stark viscoses Sol, das man schon als Gel ansprechen kann, ab; die darüber stehende leichtbewegliche Flüssigkeit ist etwas getrübt. Nimmt man konzentriertere Igepon-A-Lösungen als die in der Tabelle 11 angeführten, z. B. eine 4%ige, die mit 1 cm³ der Calciumchloridlösung versetzt wird (= 0,9% CaCl₂), so erhält man beim Schütteln in der Kälte eine Trübung, die sich in der Hitze nicht auflöst und in der Kälte beim Stehen als weißes Koagel (also nicht wie oben als klares Gel) absetzt; in dem geschilderten Fall ist das Teilungsverhältnis (30:70).

Tabelle 12. Aussalzung durch 10%ige NaOH-Lösung.

10 cm ³ Igepon A 2%	1 cm ³ = 0,9% NaOH: schwach trübe, wird i. d. H. klarer u. weniger viscos, n. d. E. nicht wieder viscos.
10 cm ³ Igepon A 2%	2 cm ³ = 1,6% NaOH: Aussalzung n. oben (50; 50).
10 cm ³ Igepon A 2%	4 cm ³ = 2,85% NaOH: Aussalzung n. oben (14; 86).
10 cm ³ Igepon A 2%	10 cm ³ = 4,8% NaOH: Aussalzung n. oben (5; 95).
10 cm ³ Igepon T 8%	1 cm ³ = 0,9% NaOH: klares viscoses Sol.
10 cm ³ Igepon T 8%	2 cm ³ = 1,6% NaOH: klares viscoses Sol.
10 cm ³ Igepon T 8%	4 cm ³ = 2,85% NaOH: klares hochviscoses Sol.
10 cm ³ Igepon T 8%	8 cm ³ = 4,4% NaOH: klares Gel.
10 cm ³ Igepon T 8%	15 cm ³ = 5,9% NaOH: klares Gel.

Durch die höchsten angewendeten NaOH-Konzentrationen kann Igepon T ebenfalls nicht ausgesalzen werden (Tab. 12). Die Aussalzung des Igepon A findet hier nach oben statt.

Auch durch Schwefelsäure konnte Igepon T (8%ig) bei Zusätzen von 0,8 bis 5,0 g auf 10 cm³ Igeponlösung, entsprechend 0,4 bis 1,25% reiner H₂SO₄ auf die Gesamtmenge, nicht ausgesalzen werden; man erhielt nur hochviscose Sole bzw. klare Gele.

Es liegt nun nahe, die Aussalzungsbefunde in der Weise zu verwerten, wie es früher hinsichtlich der Aussalzung von Seifen durch *Ubbelohde* und seine Mitarbeiter⁹⁾ geschehen ist; das Material scheint jedoch noch nicht genügend umfangreich, als daß man schon jetzt quantitative Gesetzmäßigkeiten erkennen könnte. Qualitativ ergibt sich folgendes:

Die Aussalzungskurven der Igepone haben — und zwar auch gegen Erdalkalisalze — denselben Charakter wie die der Seifen gegen Alkalisalze und Alkalilaugen; insbesondere existiert eine „Grenzlaugenkonzentration“, unterhalb deren eine Aussalzung nicht mehr stattfindet. Die Aussalzung scheint wie bei Seifen nicht von der absoluten Salzmenge abzuhängen, sondern nur von der Konzentration bezogen auf die Gesamtmasse, wobei die Erscheinungen von der Konzentration des auszusalzenden Produktes weitgehend unabhängig sind. Dagegen konnte bisher bei den Igeponen kein Fall beobachtet werden, der der „partiellen“ Aussalzung bei Seifen unter Auftreten dreier Schichten entsprechen würde; vielleicht ist allerdings dieser Bereich bei den Igeponen so klein, daß er sich nur durch Variation der Elektrolytkonzentrationen in viel kleineren Abständen bemerkbar machen würde.

Man kann für die *Ubbelohdeschen* Aussalzungskurven bei Seifen auch eine mathematische Formulierung finden, die den experimentellen Befunden recht gut entspricht. Bezeichnet man das „spezifische“ Volumen, d. i. das Volumen eines Gramm-

moleküls⁹⁾ hydratisierter Seife, mit v , das entsprechende „Grenzvolumen“ mit v_0 , die Konzentration des Elektrolyten mit c , die Grenzkonzentration mit c_0 und eine Konstante mit C , so gilt empirisch die hyperbolische Formel:

$$(v - v_0) \cdot (c - c_0) = C.$$

Wahrscheinlich wird diese Formel auch bei den Igeponen anwendbar sein, doch müßte man zur Bestimmung der Konstanten von elektrolytfreiem Material ausgehen können.

H. Sonstige Eigenschaften.

Entsprechend ihrem hohen Adsorptionsvermögen haben die Seifen bekanntlich die Eigenschaft, Suspensionen zu schützen und beispielsweise Ruß u. dgl. bei der Filtration durch das Filterpapier mit hindurchzunehmen. Dieselbe Eigenschaft wurde — in etwas vermindertem Maße — bei den Igeponen festgestellt, auch gegen Knochenkohle, Anilin und andere Substanzen. Zwecks quantitativer Messung sollten die Igepone salzfrei gemacht werden.

Es wurde daher versucht, Igepon T zu dialysieren; verwendet wurde dabei ein einfacher Grahamscher Dialysator mit tierischer Membran. Zwar konnten nach kurzer Zeit im Außenwasser Cl⁻ und SO₄⁻ nachgewiesen werden, doch mußte bald auch die Reinsubstanz hindurchgetreten sein, denn es ergab sich beim Ansatz von 200 g Igepon T 8%ig gegen 350 cm³ Außenwasser in diesem nach zehn Tagen eine Gesamtmenge an Trockensubstanz von 8,12 g, die beim Veraschen und Glühen 2,86 g Salze lieferte. Es diffundierte somit auch ein erheblicher Anteil der wirksamen Substanz, die also mindestens teilweise in molekular-disperser Form oder wenigstens in kleinen Kolloidkomplexen vorgelegen haben muß. Nach obigem Zahlenverhältnis ist im Diffusat das Verhältnis Reinsubstanz zu Salz etwa die Hälfte desjenigen in der Originalsubstanz.

Leider lassen sich Überlegungen über den Dispersitätsgrad der Igeponlösungen nicht in der Weise prüfen wie bei Seifen; die Bestimmung von Taupunkten (statt der wahrscheinlich schwer zu messenden Siedepunkte) und sonstigen osmotischen Konstanten hätte nur bei elektrolytfreiem Material einen Sinn. Ebenso war es nicht angängig, Brechungsexponenten und optische Dispersion, elektrische Leitfähigkeit und Kathaphorese zu messen.

Die Abhängigkeit von Dichte, Oberflächenspannung, Viscosität, Emulgierungswirkung usw. von der Temperatur soll später untersucht werden.

Zusammenfassung.

Es wurden an handelsüblichen Proben von Igepon A und T in Teigform eine Reihe physikalisch-chemischer Eigenschaften untersucht: Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln, Dichte wäßriger Lösungen, Viscosität, Oberflächen- und Grenzflächenspannung, emulgierende Wirkung, Schaumzahl und Schaumbeständigkeit, auch in Gegenwart von Elektrolyten, Aussalzungsvorgänge. Die Erscheinungen sind den für Seifenlösungen bekannten weitgehend parallel. Die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers ist bedeutend größer als bei gleichkonzentrierten Seifen, die Grenzflächenspannung gegen Öl stärker verringert. Die Emulgierungswirkung gegenüber organischen Lösungsmitteln ist im allgemeinen geringer als die der Seifen. Die Aussalzung ergibt ähnliche Erscheinungen, die zum Teil theoretisch sehr interessant sind. [A. 87.]

⁹⁾ *Ubbelohde* (l. c.) bezieht auf 1 g Substanz als Fettsäure berechnet; das hier gewählte molare Bezugsmaß scheint geeigneter wegen der Vergleichbarkeit der Seifen untereinander und mit anderen seifenähnlichen Substanzen.

⁸⁾ Literatur in *Lederer*, Kolloidchemie der Seifen, S. 2 ff.