

Eine Methode zur vergleichenden Bestimmung von Schäumen

Von Dr. rer. nat. D. PETERS, Hamburg

Bernhard-Nocht-Institut für Schiffs- und Tropenkrankheiten, Virusabteilung

Nach einer Schilderung unserer Kenntnisse über Entstehung und Eigenschaften von Schäumen und einiger bisher üblicher Meßverfahren wird eine eichfähige Apparatur für die Zerschäumung kleiner Mengen beschrieben, die es gestattet, das dynamische und das statische Schaumvermögen von 30 Ansätzen vergleichend zu bestimmen. Der Begriff der „Mindestblasengröße“ wird eingeführt.

Ausgehend von Fragestellungen über die Potenzierung von Virus und die Adsorption von Proteinen an Grenzflächen beschäftigten wir uns zunächst mit der Ermittlung des Schaumvermögens entsprechender Substrate.

Trotz der erheblichen Bedeutung, die den Schäumen in Wissenschaft und Technik als erwünschten oder unerwünschten Faktoren zukommt, gibt es bis heute für sie kein allgemein anerkanntes, exaktes Maß. In der Praxis werden meist Meßmethoden angewandt, die sich eng den jeweiligen praktischen Bedürfnissen anpassen, da die Qualität der Schäume wesentlich von der Art ihrer Erzeugung abhängt. Die Tatsache, daß sich in dem recht umfangreichen Schrifttum kaum zwei Autoren finden, die das Schaumvermögen unter gleichartigen Versuchsbedingungen bestimmt und auch im gleichen Maß ausgedrückt haben, zeigt, daß es außerordentlich schwierig ist, in diesem Bereich eine allgemein brauchbare Definition einzuführen.

Bildung und Eigenschaften von Schäumen

Ehe auf Einzelheiten der eigenen Methodik eingegangen wird, erscheinen einige Bemerkungen über das Schaumvermögen und über bisher übliche Meßmethoden angezeigt.

Die Fähigkeit einer Lösung, Schaum zu bilden, hängt von mehreren Bedingungen ab. Als wesentliche Voraussetzung gilt, daß die Lösung eine niedrige Oberflächenspannung besitzt, denn bei der erheblichen Vergrößerung der Grenzfläche „flüssig-gasförmig“ muß Arbeit gegen die Grenzflächenspannung geleistet werden. Daß jedoch gelegentlich Schäume auch dort beobachtet wurden, wo die Oberflächenspannung nicht erniedrigt war (Humussäuren¹; s. a.²), beweist, daß noch weitere Einflüsse zu bedenken sind. Leicht verständlich ist die Mitwirkung der Viskosität, deren Erhöhung für die Schaumentstehung zwar hinderlich, für die Schaumerhaltung aber förderlich ist. So weisen z. B. J. W. McBain, S. Ross und A. P. Brady³ auf eine lineare Beziehung zwischen Viskosität und Schaumstabilität bei Flugzeugölen hin. Die Stabilität wird sich noch erhöhen, wenn die Viskosität – besonders die Oberflächenviskosität – durch den Zerschäumungsvorgang selbst zunimmt. Die Voraussetzungen dazu sind in besonders idealer Weise bei Lösungen kapillaraktiver Substanzen gegeben, bei denen – qualitativ dem Gibbs'schen Theorem gehorchend – eine Anreicherung dieser Substanzen in der Grenzfläche eintritt.

Diese schon von J. Plateau⁴ erkannten Zusammenhänge sind bisher kaum systematisch untersucht, obwohl der Mangel an derartigen Untersuchungen wiederholt betont worden ist. Seit den älteren Untersuchungen von H. W. Hiltfey⁵ hat u. W. erst neuerdings E. J. Burcik⁶ einen Versuch in dieser Richtung unternommen. Es mögen noch andere Faktoren beteiligt sein – so messen z. B. N. K.

Adam⁷ einem mit der Konzentration an kapillaraktiver Substanz steil verlaufenden Oberflächenspannungsgradienten, O. Bartsch⁸ der Heterogenität in der Grenzfläche, Wo. Ostwald und A. Siehr⁹ dem Orientierungsprinzip im Film große Bedeutung zu. Allein der Hinweis auf die beiden sicher allgemeingültigen Faktoren Oberflächenspannung und Viskosität mag hier aber genügen, um darzulegen, daß sich das Schaumvermögen komplex aus den Eigenschaften der Lösung und den Vorgängen während der Schaumbildung ergibt. Beide Einflüsse sind abhängig vom kolloidalen Zustand der Mizellen, damit also von Konzentration, Ionenstärke, p_H , Temperatur und in vielen Fällen auch von Alter bzw. Vorgeschichte (z. B. p_H -Wandlung, Wärmeverbehandlung) der Lösung. Das Schaumvermögen eines Substrates wird man demnach nur im Hinblick auf die genannten Faktoren, deren Einflüsse sich überlagern, definieren dürfen.

Hinsichtlich der Charakterisierung von Schäumen herrscht allgemein Übereinstimmung, daß man zwischen dynamischem und statischem Schaumvermögen (Schaumbildungsfähigkeit bzw. Schaumbeständigkeit, -dauer oder -haltigkeit) unterscheiden muß. Wenn Wo. Ostwald und A. Siehr⁹ das „dynamische Schaumvolumen als das beste und charakteristischste Maß für die Schaumfähigkeit“ betrachten, so mag das für viele Fälle zutreffen; generell ist das aber nach unseren Erfahrungen nicht zu vertreten.

Uns sind durchaus Fälle bekannt, bei denen das dynamische Schaumvermögen einzelner Ansätze gleich, das statische dagegen sehr unterschiedlich war (z. B. Gelatine, Ovalbumin und Serumalbumin bei verschiedenen p_H -Einstellungen^{10,11}). Darüber hinaus haben wir des öfteren beobachtet, daß das dynamische Schaumvermögen bei weiterem Einleiten von Gas (gelegentlich schon 1 min nach Zerschäumungsbeginn) geringer wurde – vermutlich als Anzeichen einer Schaumfraktionierung (s. u.). Andererseits kennen wir Schäume, die nur äußerst langsam oder sogar „mit Verzögerung“ entstehen und dann u. U. erstaunlich stabil sind (z. B. Serumalbumin bei geringfügigem Dekanol-Zusatz).

Trotz der zu erwartenden Schwierigkeiten hat es nicht an Versuchen gefehlt, empirische Größen einzuführen, die den Vorzug haben sollten, vergleichbare Werte zu liefern oder sogar apparatunabhängig zu sein. Abgesehen von der Einblasenmethode^{12,13}, bei der die Lebensdauer einzelner Blasen definierter Größe gemessen wird, der Methode von F. Schütz¹⁴, der die Halbwertszeit (Foam Time) einer Einblasenschicht bestimmt, und z. B. der Einsinkmethode von P. N. Peter und R. W. Bell¹⁵, bei der eher die mechanischen Eigenschaften des Schaumes (s. a. A. Siehr¹⁶) gemessen werden, wird das Schaumvermögen fast durchweg¹⁷ als „Schaumbeständigkeit“ („Schaumzahl“ usw.) gemessen. Ausgedrückt wird sie entweder durch

⁷) The Physics and Chemistry of Surfaces, London, 3rd ed. 142 [1949]. ⁸) Kolloid. Beih. 20, 1. U9241; Kolloid-Z. 177, U9361.

⁹) Wo. Ostwald u. A. Siehr, Chemiker-Z. 61, 649 [1937].

¹⁰) D. Peters, Kolloid-Z. 177, U9361.

¹¹) D. Peters, Naturwiss. 39, 88 [1952].

¹²) W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. [London] A 86, 627 [1912].

¹³) D. Talmud u. S. Suchowalskaja, Z. physik. Chem. A 154, 277 [1931]. ¹⁴) Trans. Faraday Soc. 38, 85, 94 [1942].

¹⁵) Ind. Engng. Chem. 22, 1124 [1930].

¹⁶) Kolloid-Z. 77, 27 [1936]; 78, 156 [1937]; 85, 70 [1938].

¹⁷) Eine gute Zusammenstellung über gebräuchliche Methoden findet sich bei S. Ross (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 15, 329 [1943]), recht ausführliche Literaturangaben bei G. L. Clark u. S. Ross²¹) und neuerdings bei Götte¹⁹).

¹) Wo. Ostwald u. A. Steiner, Kolloid-Z. 36, 342 [1925].

²) D. Dervichian, Corps gras, savons 2, 164 [1944].

³) Natl. Advisory Comm. Aeronaut., Techn. Note No. 1840, 25 [1949].

⁴) Poggendorfs Ann. 141, 44 [1870].

⁵) J. Amer. Chem. Soc. 25, 511 [1903].

⁶) J. Colloid Sci. 5, 421 [1950].

das Volumen der Kondensatflüssigkeit (Spumat) oder durch das Schaumvolumen selbst. Beiden Ausdrucksformen haften jedoch Mängel an: So kann ein frisch entstandener Schaum je nach seiner erzeugungsbedingten Beladung mit interlamellarer Flüssigkeit mehr oder weniger stark abtrocknen, ohne dabei zusammenzufallen, d. h. ohne sein Volumen bzw. seine Gesamtgrenzfläche zu vermindern. Das Kondensat setzt sich demnach aus zwei Anteilen zusammen: einem, der der mitgerissenen Flüssigkeit, und einem, der der Gesamtgrenzfläche entspricht. Andererseits kann das Schaumvolumen von Blasen sehr unterschiedlicher Größe erfüllt sein. Nicht allzu beständige Schäume enthalten meist beides, da im oberen Teil mit fortschreitender Abtrocknung größere Blasen entstehen. Die Angabe des Volumens ist also bestenfalls nur ein halbquantitatives Maß für die Schaumfähigkeit.

Wiederholt ist beschrieben worden, daß die Schaumhöhe h – entsprechend der empirisch gefundenen Gleichung $h = h_0 e^{-kt}$ – etwa einer Exponentialkurve folgend abnimmt (h_0 ist dabei die anfängliche Schaumhöhe, t die Zerfallszeit und k eine für den Schaum charakteristische Konstante). *E. L. Lederer*¹⁸⁾ führte dementsprechend den Begriff der „Halbwertszeit“ ein, der sich in der Folgezeit z. B. für Waschmittel (s. u. a. *Götte*¹⁹⁾) praktisch bewährte. Aber schon *Lederer* selbst machte die Einschränkung, daß der Begriff nur schlecht oder gar nicht Geltung besitzt, wenn sich die Beobachtung über sehr kurze oder sehr lange Zeiträume erstreckt.

*Bikerman*²⁰⁾ führte die „unit of foaminess“ für dynamische, *G. L. Clark* und *S. Ross*²¹⁾ die Lebensdauer L_f für statische Schäume ein. Da aber die Aussagemöglichkeiten über einen Schaum durch eine einzige Zahl keineswegs erschöpft sind, löste *Ross*²²⁾ (s. a. ²³⁾) den Begriff L_f in die Werte L_1 und L_g auf, die der durchschnittlichen Lebensdauer der Flüssigkeit bzw. des Gases im Schaum entsprechen. Durch die Angabe zweier Werte erreichte er eine weit bessere, aber auch schwieriger zu ermittelnde Definitionsgrundlage.

Analog *Bikerman*²⁰⁾ – aber offenbar unabhängig von ihm – führten *Hoffmann* und *Peter*²⁴⁾ die „mittlere Blasenlebensdauer“ τ ein, die sie aus dem Übergang vom Schaumanstieg in den Gleichgewichtszustand, wo gleich viel Blasen entstehen wie zerfallen, ermitteln. Wie sich auch aus den von ihnen beschriebenen Zerfallskurven ergibt, erweisen sich im allgemeinen die Schäume im Zerfall als beträchtlich stabiler als τ entspricht. Sie erklären das u. E. zu Unrecht mit einer statistisch unterschiedlichen – einer *Gaußschen* Verteilungskurve entsprechenden – Lebensdauer der einzelnen Blasen. Im Gegensatz zu ihren Ergebnissen an höheren Kohlenwasserstoffen ist nach unseren Erfahrungen an wäßrigen Lösungen die Lebensdauer der Schäume wesentlich vom Querschnitt der Schaumsäule abhängig: In engen Röhren zerfällt ein gegebenes Schaumvolumen langsamer als in weiten. Den Grund für diesen Effekt, der sich gering beim dynamischen, beträchtlich aber beim statischen Schaumvermögen, damit also auch auf τ auswirkt, sehen wir darin, daß im engen Rohr die aus den zerfallenen oberen Blasen freiwerdende Kondensatflüssigkeit das gegebene Schaumvolumen in stärkerem Maße bespült und dadurch der Abtrocknung (Drainage, s. a. ^{25, 26)}) des Schaumes entgegenwirkt.

¹⁸⁾ *Fettchem. Umschau* 40, 69 [1933].

¹⁹⁾ *E. Götte*, *Melliand. Textilber.* 29, 65, 105 [1948].

²⁰⁾ *J. J. Bikerman*, *Trans. Faraday Soc.* 34, 634 [1938].

²¹⁾ *G. L. Clark* u. *S. Ross*, *Ind. Engng. Chem.* 32, 1594 [1940].

²²⁾ *S. Ross*, *J. Physic. Chem.* 47, 266 [1943].

²³⁾ *A. P. Brady* u. *S. Ross*, *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 1348 [1944].

²⁴⁾ *K. Hoffmann* u. *H. Peter*, *Kolloid-Z.* 97, 161 [1941].

²⁵⁾ *G. D. Miles*, *L. Shedlovsky* u. *J. Ross*, *J. Physic. Chem.* 49, 93 [1945]. ²⁶⁾ *S. Ross*, *J. Physic. Chem.* 50, 391 [1946].

In Meniskusnähe wird dieser Effekt allerdings durch die Kapillarkwirkung überlagert, so daß ein gegebenes Schaumvolumen dann besonders stabil ist, wenn es sich möglichst flach auf der Flüssigkeit ausbreitet. Daraus ergibt sich eine größere Lebensdauer meniskusnaher Schäume in weiten Röhren²⁷⁾.

Nach dem Gesagten sind wir nicht ohne Einschränkung in der Lage, uns der Auffassung von *Hoffmann* und *Peter*²⁴⁾, daß τ eine apparatunabhängige Größe sei, anzuschließen.

Nach den weiteren Ausführungen, die unten hinsichtlich der Mindestblasengröße gemacht werden, besteht – in Erweiterung der von *Hoffmann* und *Peter* geäußerten Vorstellung, daß τ auch von der Größe der Kapillaröffnung unabhängig sei – auch nur dann eine solche Unabhängigkeit, wenn das Kapillarlumen so klein ist, daß Blasen der Mindestblasengröße entstehen, was bei ihrer Versuchsanordnung wahrscheinlich der Fall war.

Charakteristischer als das Schaumvolumen ist zweifellos das Ausmaß der Gesamtgrenzfläche. Es ist das besondere Verdienst von *N. O. Clark* und *Blackman*²⁸⁾, den Begriff der „spezifischen Grenzfläche“ (cm^2 Grenzfläche pro cm^3 Schaumvolumen) eingeführt zu haben. Je mehr Grenzfläche ein gegebenes Schaumvolumen hat, um so dichter ist der Schaum. Die von ihnen²⁹⁾ (s. a. ³⁰⁾) vorgeschlagene Messung des in einfacher Weise von der spez. Grenzfläche abhängigen Lichtverlustes erscheint uns als das bis heute exakteste Maß, sofern man sich über die Eigenabsorption der Lösung im klaren ist. Einer Übertragung dieser Methode auf die von uns geplanten Reihenuntersuchungen stand allerdings der nicht unerhebliche apparative Aufwand entgegen.

Zerschäumungsapparat

Um den Einfluß einzelner Variabler, insbes. des p_H bei Eiweißlösungen, auf das Schaumvermögen über eine weite Skala verfolgen zu können, strebten wir eine Apparatur an, die ein gemeinsames Ansetzen einer größeren Zahl von Lösungen ermöglichte. Das Ziel dieser Untersuchungen konnte es nicht sein, das Schaumvermögen quantitativ eindeutig zu fixieren; vielmehr legten wir Wert auf einen unmittelbaren Vergleich. Die früheren, in ihrem Grundprinzip auf *C. Stiepel*³¹⁾, *E. L. Lederer*³²⁾, *Wo. Ostwald* und *W. Mischke*^{33, 34)}, *J. Ross* und *G. D. Miles*^{35, 36)} und *K. G. A. Pankhurst*³⁷⁾ zurückgehenden Methoden, bei denen die Schäume durch Schütteln, Schlagen bzw. Einleiten von Gas durch poröse Schichten, Düsen oder Kapillaren unter Druck oder Vakuum entstehen, werden sämtlich im Einzelrohr durchgeführt. Gelegentlich werden in der Praxis allerdings auch Batterien von 4–6 Röhren benutzt. Die von uns angestrebte Gleichzeitigkeit der Zerschäumungsvorgänge mußte außerdem störende Alterungsprozesse der kolloidalen Lösungen weitgehend ausschalten. Wir hatten schließlich zu berücksichtigen, daß nur geringe Substratmengen verfügbar sein würden.

Wir entwickelten daher, fußend auf dem von *Hoffmann* und *Peter*²⁴⁾ angegebenen Prinzip, eine als Thermostat ausgebildete Apparatur (Bild 1)³⁸⁾, die ein gleichzeitiges Zerschäumen von 30 Ansätzen und die Auswertung des dynamischen und des statischen Schaumvermögens gestattet. In den vergangenen drei Jahren³⁹⁾ haben wir mit diesem Gerät Schäume aus Lösungen von Saponin, langkettigen Fettsäuren und Aminen⁴⁰⁾ und vor allem von

²⁷⁾ Die Tatsache, daß die von *Schütz*¹⁴⁾ an der Einblasenschicht gemessene Halbwertszeit, mit der u. a. von *Götte*¹⁹⁾ gemessenen Halbwertszeit des Schaumvolumens nicht übereinstimmt, wird durch diesen Effekt verständlich.

²⁸⁾ *N. O. Clark* u. *M. Blackman*, *Trans. Faraday Soc.* 44, 1 [1948].

²⁹⁾ Ebenda 44, 7 [1948].

³⁰⁾ *N. O. Clark*, *J. Sci. Instr.* 23, 256 [1946].

³¹⁾ *Seifensieder-Z.* 41, 347 [1913]. ³²⁾ Ebenda 63, 331 [1936].

³³⁾ *Kolloid-Z.* 90, 17, 205 [1940].

³⁴⁾ *W. Mischke*, ebenda 90, 77 [1940].

³⁵⁾ *Oil a. Soap* 18, 99 [1941].

³⁶⁾ *J. Physic. Chem.* 48, 28 [1944].

³⁷⁾ *Trans. Faraday Soc.* 37, 496 [1941].

³⁸⁾ Gefertigt von der Fa. *Herm. Paul u. Sohn*, Hamburg 19, Methfesselstr. 46.

³⁹⁾ Über erste Ergebnisse wurde auf der Hauptversammlung der GDCh, Juli 1950, Frankfurt/M. vorgetragen. Vgl. diese Ztschr. 62, 447 [1950].

⁴⁰⁾ *D. Peters*, unveröffentlicht.

Proteinen^{10,11,41)} untersucht und dabei die Erfahrung gemacht, daß man sich vor jeder Verallgemeinerung hinsichtlich der Charakterisierung von Schäumen hüten muß. Das verständliche Bestreben früherer Autoren, deren Erfahrungen oftmals nur auf einem Substrat oder einer Stoff-

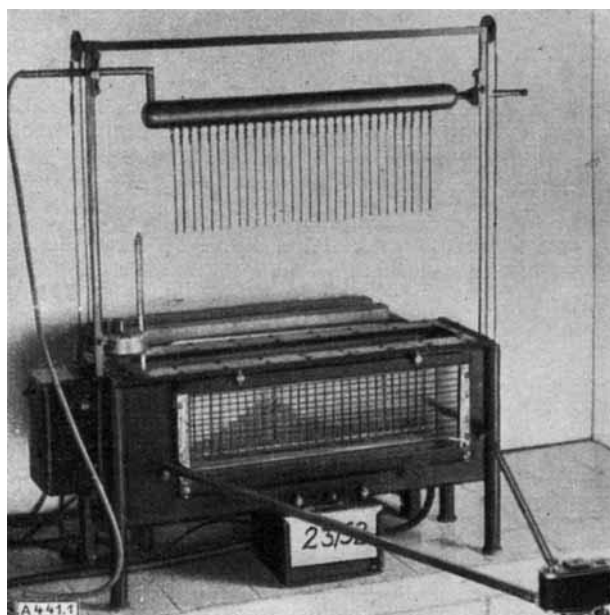


Bild 1. Zerschäumungsapparat für die Bestimmung des dynamischen und statischen Schaumvermögens von 30 Ansätzen, mit Meßvorsatzscheibe und Kamera

klasse basierten, durch Maß und Zahl sowie durch das Herausarbeiten von Gesetzmäßigkeiten eine allgemein zugängliche Ordnung zu schaffen, erscheint uns verfrüht, solange es nicht gelungen ist, die Gründe für das Schäumen besser zu analysieren und zu verstehen.

Methodik

Es erscheint zweckmäßig, über das methodische Vorgehen sehr ausführlich zu berichten, da die meist sehr labilen, auf äußere Einwirkungen empfindlich reagierenden Schäume nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten reproduzierbar sind.

Hochgereinigte, trockene Reagensrohre aus Jenaer Geräteglas 20 (150×15 mm) werden ohne Benetzung der Rohrwandung mit je ein oder zwei cm³ der zu untersuchenden Lösungen, die sich durch die pH-Einstellung bzw. die Konzentration unterscheiden mögen, beschickt. Die Rohre wurden zuvor volumenmäßig geeicht; innerhalb eines Ansatzes werden nur solche verwendet, bei denen der Meniskus nach Füllung mit 15 cm³ Wasser gleich hoch gestanden hat. Die einzelnen Rohre stehen nebeneinander in einem Gestell; eine Zahlenleiste macht sie kenntlich. Zwei Klemmleisten verhindern das Aufschwimmen beim Einbringen in die Thermostatenflüssigkeit. Der Thermostat besteht aus einem rechteckigen Gefäß, das in üblicher Weise isoliert ist. Zu- und Überlauf sorgen für die Regulierung der Temperaturflüssigkeit. Bei einer eingebauten Heizleistung von 1000 W sind Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 95° mit einer Genauigkeit von etwa ± 0,5° einstellbar. Zu- und Überlauf lassen jedoch auch den Anschluß eines Umlaufthermostaten zu. Durch Zwischenschaltung eines Kältespeichers sind schließlich die für wäßrige Lösungen häufig erwünschten Temperaturen bis in den Bereich um 0° und für besondere Zwecke – z. B. für die Zerschäumung organischer Flüssigkeiten (s. u. a. King sowie Robinson und Woods⁴²⁾) – bei Verwendung von Sole oder organischen Badflüssigkeiten auch Temperaturen unter 0° erreichbar.

Vorder- und Rückwand des Thermostaten sind durchbrochen; abgedichtete Doppelfenster lassen diffuses Licht (600 W) auf einem rückwärts angeordneten Lichtkasten durchfallen. Das Luft-

volumen zwischen den Doppelfenstern wird durch CaCl₂ bzw. P₂O₅ getrocknet, um das Beschlagen der Scheiben zu vermeiden.

Die Verwendung der von Hoffmann und Peter beschriebenen Glaskapillaren einheitlicher Dimensionierung schien uns wegen der Schwierigkeit einer gleichmäßigen Herstellung und wegen ihrer Zerbrechlichkeit wenig aussichtsreich. Wir wählten 15 cm lange gezogene, stumpfe Kanülen aus V2A-Stahl (über deren Abmessung s. u.), die mit einem Schlauch- oder Rekordansatz versehen auf entsprechende Schliffe an einem Verteilungsstück aufgesetzt werden. Derartige Kanülen haben vor den vielfach verwendeten Glasfritten den Vorzug definierter Blasengröße und geringer Verschmutzungsgefahr. Notwendige Reinigungen des Kanüleninneren nehmen wir mit Hilfe entsprechend dimensionierter Messingdrähte vor. Die äußere Reinigung geschieht durch Abwischen mit Aceton oder Äther. Sofort nach dem Herausziehen der Kanülen aus dem Rohrsatz werden sie in eine auf den Thermostaten aufgesetzte, wassergefüllte Plexiglaswanne eingesenkt, so daß u. U. anhaftende Schaumreste entfernt werden. Das Verteilungsstück ist durch seinen reichlich bemessenen Durchmesser von 5 cm so dimensioniert, daß alle Kanülen unter gleichem Druck stehen. Wir arbeiten in der Regel mit 30 cm Wassersäule. Der Verteiler ist an zwei senkrecht stehenden Schienen vertikal verschiebbar; eine Drahtführung sorgt für verkantungsfreies Heben und Senken. Beim Ausrichten der Kanülen muß streng darauf geachtet werden, daß deren Mündungen den Rohrwandungen nicht anliegen, da durch das Sprühen kleinere Blasen induziert werden.

Für die Voreichung der Kanülen senken wir sie bei austretendem Gas in die wassergefüllte Plexiglaswanne so ein, daß die Öffnungen etwa 1 cm unter dem Meniskus stehen. (Grundsätzlich dürfen die Kanülen nur unter Gasaustritt in Flüssigkeit eingetaucht werden, da Feuchtigkeit im Kanüleninneren zu erheblichen Veränderungen und möglicherweise zu bleibender Verschmutzung führt.) Werden die Kanülen dann weiter gesenkt, so kommt der Gasaustritt bei den engsten Kanülen zuerst zum Stillstand. Auf diese Weise läßt sich die Durchgängigkeit der Kanülen grob überprüfen. Durch Auswechslung- oder Reinigung wird für größtmögliche Einheitlichkeit gesorgt. Die endgültige Eichung wird schließlich im Schaumversuch bei einheitlicher Verwendung eines guten Schaumbildners – etwa 0,1 % Saponin – vorgenommen⁴³⁾.

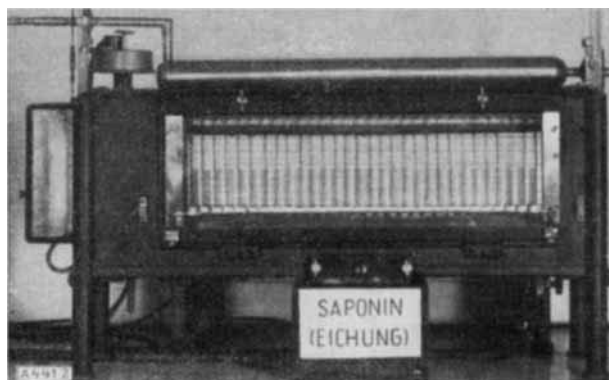


Bild 2. Schaumanstieg während der Eichung mit 0,1 % Saponin

Bild 2 gibt einen Eindruck von der erzielbaren gleichmäßigen Schaumhöhe, wobei die auftretenden Differenzen 3 % der Gesamt-Schaumhöhe nicht überschreiten. Diese Fehlergrenze entspricht den günstigsten Angaben der Literatur über die Reproduzierbarkeit von Einzelerschäumungen. Bei schlecht schäumenden Flüssigkeiten mit labilem Schaum sind die Differenzen naturgemäß größer, allein schon wegen des oft sprungweisen Schaumzerfalls; jedoch sind sie keinesfalls ungünstiger als bei der Zerschäumung im Einzelversuch mit gleichem Rohr und gleicher Kanüle. Bei derartigen Substraten sind Doppel- bzw. Mehrfachbestimmungen nicht zu umgehen.

Als Gas verwenden wir ausschließlich Stickstoff (99,9 ± 0,1 % N₂). Luft, O₂ und CO₂ schienen uns wenig ratsam, da durch oxydative Einflüsse bzw. pH-Verschiebungen mit einer Verfälschung des Schaumvermögens zu rechnen war⁴⁴⁾. Eine weitere

⁴³⁾ Über das Schaumvermögen von Saponinen unter verschiedenen Bedingungen berichteten ausführlich u. a. R. Ruyssen u. E. O. K. Verstraete, Medd. Kon. Vlaamsche Acad. Wet., Kl: Wet. 4, 39 [1942].

⁴⁴⁾ Tatsächlich gibt es in der Literatur mehrere Hinweise, daß CO₂ zu stabileren Schäumen führte als N₂. So gelang z. B. Wo. Ostwald u. Stehr (Kolloid-Z. 76, 33 [1936]) die Enteiweißung des Harns nicht mit N₂, wohl aber mit CO₂. Diese Erscheinung erklärt sich nach unseren Erfahrungen an Proteinen mit der pH-Verschiebung.

⁴¹⁾ D. Peters, Zbl. Bakt. I Orig. 157, 181 [1951].

⁴²⁾ J. V. Robinson u. W. W. Woods, J. Physic. Coll. Chem. 52, 763 [1948]; E. G. King, J. Physic. Chem. 48, 141 [1944].

Reinigung des Stickstoffs erwies sich als überflüssig. Das Gas wird aus einer Druckflasche über ein Reduzierventil direkt dem Verteiler zugeführt; auf ein Überdruckventil kann verzichtet werden.

Für orientierende Vorversuche setzen wir vor das vordere Fenster eine vertikal verstellbare Plexiglasscheibe mit einer einteiligen, die eine gute Abschätzung der Schaumhöhen zuläßt (s. Bild 1). Sie wird zuvor der Höhe nach so eingestellt, daß sich die Grundlinie mit dem Meniskus der Flüssigkeit in den Röhren in Deckung befindet. Dabei nehmen wir im Vorversuch den kleinen Fehler in Kauf, daß sich die Grenze zwischen Flüssigkeit und Schaum entsprechend dem verschiedenen starken Übergang von Flüssigkeit in die Schaumlamellen verschieden hoch einstellt. Derartige Unterschiede treten besonders bei konzentrierten Lösungen in Erscheinung, da diese – wie wiederholt beschrieben wurde – in der Regel zu einer stärkeren Anreicherung von Flüssigkeit im Schaum führen.

Die endgültige Auswertung der Schäume gelingt über eine Kleinbildkamera, die mit Hilfe eines mit der Apparatur verbundenen Stativs auf eine Distanz von 1 m eingestellt wird. Wir verwenden eine Zeiß-Tenax; 1:3,5, $f = 35$ mm, Blende 16, Film Agfa ISS, $\frac{1}{2}$ sec. Der Entstehungs- bzw. Zerfallsgeschwindigkeit des Schaumes entsprechend werden Aufnahmen gemacht, die charakteristische Stadien des Vorganges wiedergeben (Bild 3 a–e). Da wir über mehrere Einsatzgestelle verfügen, können einzelne Ansätze, die bei entsprechender Temperatur aufbewahrt werden, über sehr lange Zeiträume hinweg beobachtet und fotografiert werden, ohne daß dadurch die Apparatur blockiert wird⁴⁵⁾. Die gleichzeitig mitphotographierte Versuchs-Nr. erleichtert schließlich die Orientierung auf dem Film.

Für die Auswertung der Filme, wobei die einzelnen Schaumhöhen zwischen der Flüssigkeit-Schaum-Grenze und der oberen Schaumbegrenzung gemessen werden, benutzen wir ein Meßmikroskop (Leitz Ts 50 II) für durchfallendes Licht mit 0,01 mm-Einteilung, wie es auch für die Auswertung nach der Lammenschen Skalenmethode (Ultrazentrifuge, Elektrophorese usw.) Verwendung findet. (Ein Ausmessen unter einem lichtstarken Vergrößerungsgerät würde ähnlich gute Dienste leisten).

Da die Blasengröße bekanntlich eine Funktion der Austrittsöffnung ist (s. u. a. Bragg und Nye⁴⁶⁾), prüften wir Kanülen mit verschiedenen inneren Durchmessern. Unter den gegebenen Verhältnissen bewährten sich Kanülen mit einem Lumen von 0,25 mm und einem Außendurchmesser von 0,47 mm am besten. Kanülen mit größerem Lumen (etwa 0,39, 0,48 und 0,64 mm) führten meist zu unerwünscht grobbläsigem Schaum, solche mit einer inneren Weite von 0,10 mm (außen 0,30 mm) in der Regel nicht zu einer Verbesserung der Verhältnisse, da mit abnehmendem Lumen die Schwierigkeiten bezüglich der Reproduzierbarkeit der Gasaustrittsbedingungen wachsen⁴⁷⁾. Außerdem beobachteten wir wiederholt, daß die Blasengröße nicht geringer war als bei Verwendung der Kanülen mit dem Lumen 0,25 mm.

Wohl beobachteten wir durchweg in Übereinstimmung mit anderen Autoren, daß gutes Schaumvermögen zu kleinen und schlechtes zu großen Blasen führte. Nach unseren bisherigen Erfahrungen scheint aber bei gegebenem Gasdruck eine für die einzelnen Lösungen typische „Mindestblasengröße“ zu existieren, die durch eine Verringerung des Kanülenlumens nicht unterschritten werden kann. U.W. ist auf diesen Effekt bisher nicht hingewiesen worden. Ist der Kanüledurchmesser kleiner als der Mindestblasengröße entspricht, so treten einzelne zunächst kleine Blasen spätestens an der Flüssigkeitsoberfläche zu einer größeren zusammen. Unsere ursprüngliche Annahme, daß Lösungen die bei der 0,25 mm-Kanüle nicht mehr gut schäumen, durch Übergang auf die engere Kanüle (0,10 mm) noch zu besserem Schäumen angehalten werden könnten, hat sich – jedenfalls bei den von uns benutzten wäßrigen Lösungen – als irrig erwiesen. Stellte man die Bedingungen z. B. durch Erhöhung der Konzentration so ein, daß das Schaumvermögen verstärkt war, dann ließ sich mit der engeren Kanüle eine entsprechend kleinere Mindestblasengröße erzielen. Wenn der Schaum einer Lösung, die zu einer kleinen Blasengröße fähig ist, besonders

stabil sein soll, so mag die Verwendung einer sehr engen Kanüle von Vorteil sein. Für ein routinemäßiges, störungsfreies Arbeiten bevorzugten wir aber durchweg die Kanüle 0,25 mm.

Für Vergleichsbestimmungen ist es theoretisch erwünscht, das Lumen der Kanülen so einzustellen, daß die Blasen im bestschäumenden Rohr der Mindestblasengröße entsprechen. Damit erzielt man die höchstmögliche Stabilität und die bestmögliche Differenzierung der Schaumhöhen.

Nach dem Gesagten würde die Verwendung einer Glasfritte, bei der erfahrungsgemäß unterschiedliche Porengrößen vorliegen, dann zu einheitlich dimensionierten Blasen führen, wenn die der Lösung zugehörige Mindestblasengröße größer ist, als der größten Pore entspricht. Bei gut schäumenden Flüssigkeiten mit einer Mindestblasengröße, die kleiner ist, als der kleinsten Pore entspricht, ist der Schaum aus Blasen zusammengesetzt, die für die Streuung der Porenweiten der Fritte charakteristisch ist.

Hinsichtlich der Eintauchtiefe der Kapillaren haben wir die Erfahrung gemacht, daß sich Niveauunterschiede bis zu ca. 5 mm praktisch kaum auswirken. Das unterschiedliche Absinken des Flüssigkeitsmeniskus während der Zerschäumung, das selten ein größeres Ausmaß erreicht, beeinflußt demnach die Schaumhöhe nicht merklich. Verlängert man den Weg der Blasen durch die Flüssigkeit jedoch beträchtlich, etwa um einige cm, durch Vorlage einer größeren Lösungsmenge, so kann sich das Schaumvermögen bemerkenswert verändern. Im allgemeinen ergibt sich eine Stabilisierung. Da bekanntlich die Einstellung des Grenzflächengleichgewichtes zeitabhängig ist (s. u. a. Ross^{47a)} sowie Blair jr.⁴⁸⁾), führen wir diesen Effekt darauf zurück, daß die Grenzfläche der Blasen länger mit der Lösung in Berührung ist und daher entsprechend dem Gibbs'schen Theorem an kapillaraktiver Substanz stärker angereichert wird. In Übereinstimmung mit Bragg und Nye⁴⁶⁾ haben wir eine Änderung der Blasengröße durch Änderung der Eintauchtiefe nicht beobachtet.

Die aus praktischen Gründen gewählte Begrenzung der erfaßbaren Schaumhöhe auf maximal 13 cm kann zur Folge haben, daß bei besonders gut schäumenden Flüssigkeiten (etwa 0,1 % Saponin) das dynamische Schaumvermögen nicht voll zum Ausdruck kommt, da der Schaum bei weiterem Gaseinleiten noch höher steigen würde. Wir arbeiteten daher in der Regel mit Lösungen, die hinsichtlich der Konzentration so eingestellt waren, daß das dynamische Schaumvermögen voll erfaßt wurde. Mußte in Ausnahmefällen mit konzentrierteren Lösungen gearbeitet werden, so beendeten wir den Vorgang dann, wenn in einem Rohr die obere Grenze erreicht war. Durch den nachfolgenden Schaumzerfall wurde schließlich auch in solchen Fällen die meist schon im Anstieg sichtbare Schaumdifferenzierung noch wesentlich verstärkt. Bei Anwendung des gleichen Substrates haben wir durchweg die Erfahrung gemacht, daß lockere Schäume schneller zerfallen. Daraus ergibt sich, daß sich die charakteristischen Kurvenzüge während des Schaumzerfalls (z. B. nach 5 oder 30 min) wesentlich deutlicher differenzieren, m. a. W. daß sich „lockere“ und „feste“ Schäume ursprünglich gleichen oder ähnlichen Volumens dann auch in ihrer Schaumhöhe quantitativ unterscheiden.

Ein für das Schaumvermögen sehr ausschlaggebender Faktor ist die Temperatur. Die Ausbildung der Apparatur als Thermostat bietet die Möglichkeit zu vergleichenden Untersuchungen. Im allgemeinen beobachteten wir bei den von uns untersuchten Protein-Lösungen in Übereinstimmung mit den von Hoffmann und Peter²⁴⁾ beschriebenen Ergebnissen an höheren Kohlenwasserstoffen mit steigender Temperatur ein geringeres, dafür aber um so markanteres Schaumvermögen. Das kann allein durch die Sympat zur Viscositätsabnahme verlaufende Stabilitätsminderung des Schaumes erklärt werden. Doch haben wir nicht selten Ausnahmen gesehen. Daß z. B. Seifen bei höherer Temperatur besser schäumen als bei tiefer ist bekannt.

Beispiele

Da über die p_H -Abhängigkeit des Schaumvermögens andernorts berichtet wurde^{10, 11, 41)}, soll hier nur an zwei Versuchen die Abhängigkeit von der Konzentration an kapillaraktiver Substanz bzw. an Schaumhemmungsmittel demonstriert werden.

^{47a)} Ross, J. Physic. Chem. 49, 377 [1945].

⁴⁸⁾ Ch. M. Blair jr., J. Chem. Physics 16, 113 [1948].

⁴⁵⁾ Miles u. J. Ross⁴⁶⁾ wiesen noch 1944 auf die den bisherigen Methoden anhaftenden Schwierigkeiten gerade bei der Bestimmung langlebiger Schäume hin.

⁴⁶⁾ L. Bragg u. J. F. Nye, Naturwiss. 34, 328 [1947].

⁴⁷⁾ Das steht in Übereinstimmung mit entsprechenden Untersuchungen von Mischke²⁴⁾ an Spinnbüsen.

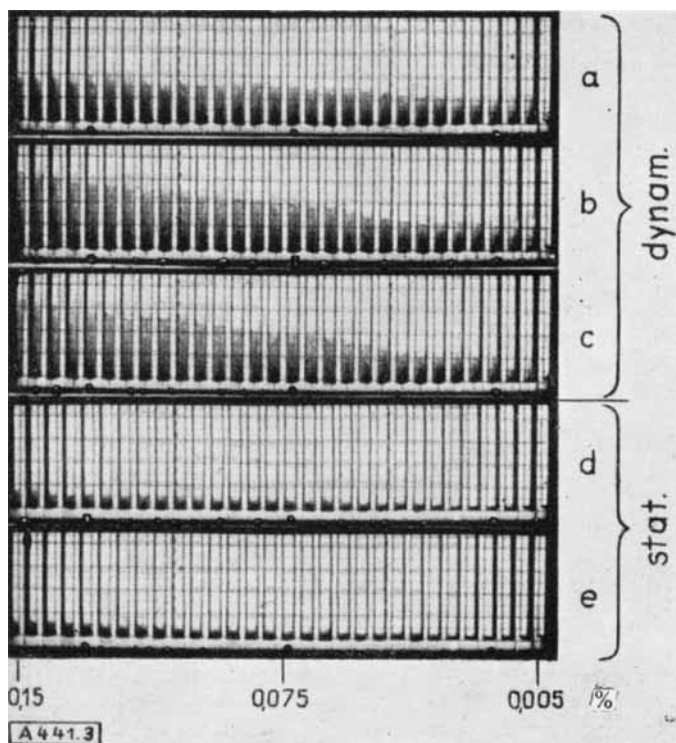


Bild 3

Pferdeserumalbumin in dest. Wasser bei Konzentrationen zwischen 0,15 und 0,005 % ($\Delta c = 0,005$ %), p_H zwischen 5,42 und 5,70; Beendigung der Gaszufuhr nach 4 min; a) nach 1 min (Schaumanstieg); b) nach 3 min (Schaumanstieg); c) nach 4 min (Schaumanstieg); d) nach 7 min (3 min Schaumzerfall); e) nach 9 min (5 min Schaumzerfall)

Bild 3a–e zeigt verschiedene Stadien einer Zerschäumung von Serumalbumin. Für diesen Versuch wurde kristallisiertes Pferdeserumalbumin (Op. Nr. 2550/1950) der Behringwerke, Marburg⁴⁹⁾, elektrodialysiert und auf 30 Konzentrationen zwischen 0,15 und 0,005 % ($\Delta c = 0,005$ %) bei p_H -Werten zwischen 5,42 und 5,70 eingestellt. Bild 3a zeigt die Schaumhöhen nach 1, 3b nach 3 und 3c nach 4 min Zerschäumung. Ein Vergleich dieser drei Aufnahmen zeigt, daß in den rechten Röhren die maximale Schaumhöhe bereits nach 1 min erreicht war. Im mittleren und linken Bereich ist das erst nach 3 min der Fall. Bild 3c zeigt, daß auch bei den am besten schäumenden Ansätzen schließlich das dynamische Schaumvermögen voll erfaßt war. Bild 3d und e demonstrieren den Schaumzerfall nach 3 bzw. 5 min (7 bzw. 9 min nach Zerschäumungsbeginn). Zunächst zerfällt der Schaum sehr schnell (3 min), dann aber erstaunlich langsam. Bei diesem Versuch besteht

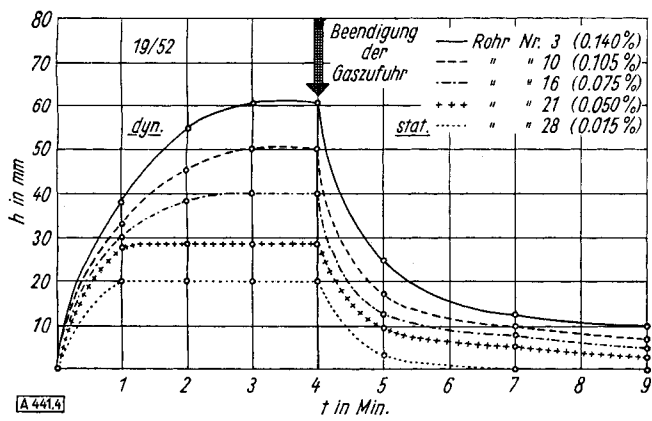


Bild 4

Anstieg und Zerfall des Schaumes als Funktion der Zeit, ausgewertet aus Bild 3a–e und zwei weiteren Aufnahmen bei 2 und 5 min für die Röhre Nr. 3, 10, 16, 21 und 28

⁴⁹⁾ Das Präparat verdanke ich Dr. H. E. Schultze, Behringwerke.

offensichtlich eine gute Korrelation zwischen dynamischem und statischem Schaumvermögen. Daß das nicht immer so ist, zeigen u. a. unsere Versuche über die p_H -Abhängigkeit des Schaumvermögens von Gelatine, Ovalbumin¹⁰⁾ und Serumalbumin¹¹⁾. Der Verlauf der Schaumhöhen in Abhängigkeit von der Zeit wurde für einige Röhre ausgewertet und in Bild 4 graphisch dargestellt.

Bild 5 zeigt das Ergebnis einer Saponin-Zerschäumung unter Zusatz fallender Mengen von Silicon-Antischaummittel SH (Wacker, München). Die Lösungen wurden so

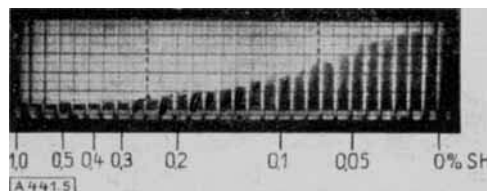


Bild 5

0,1 % Saponin mit fallenden Mengen < 1 % Silicon-Antischaummittel SH (Wacker) nach 3 min Schaumzerfall

eingestellt, daß sie bei gleichem Gehalt von 0,1 % Saponin von 1 nach 0 % fallende Mengen des Schaumhemmungsmittels enthielten. Das Diagramm demonstriert deutlich die Abhängigkeit der Hemmungswirkung von der Konzentration des Silicons.

Ausblick

In der Regel zerfällt der Schaum entsprechend den Drainage- und Abtroknungsvorgängen in den oberen Partien zuerst. Wir beobachteten aber wiederholt – besonders bei Substanzen fraglichen Reinheitsgrades, daß unter bestimmten Milieubedingungen die oberen Schaumanteile recht stabil waren und der Zerfall im mittleren oder sogar im unteren Teil der Schaumsäule begann. Das deutet auf Fraktionierungsvorgänge hin, die durch selektive Schaumadsorption hervorgerufen werden – der Zerschäumungsanalyse von Wo. Ostwald und Mitarbeitern⁵⁰⁾ entsprechend. In Beobachtungen dieser Art sehen wir ein wesentliches Hilfsmittel für die Vorbereitung von präparativen Zerschäumungen hinsichtlich der Wahl optimaler Versuchsbedingungen. Gerade die Tatsache, daß diese Bedingungen oft nicht exakt genug definiert wurden, dürfte der Grund dafür sein, daß sich gelegentlich die sehr empfindlichen Zerschäumungsvorgänge nicht reproduzieren ließen.

Das gilt naturgemäß in besonderem Maße für Naturstoffe, da schon geringe Beimengungen das Schaumvermögen erheblich beeinflussen können. Ist aber einmal das charakteristische Schaumverhalten einer Substanz bekannt, so erscheint es als recht wahrscheinlich, daß gerade das abweichende Verhalten einer vorliegenden Probe als Kriterium für noch vorhandene Verunreinigungen gelten kann⁵¹⁾.

Herrn H. Giese danke ich für kritische experimentelle Mitarbeit.

Eingeg. am 15. Mai 1952 [A 441]

⁵⁰⁾ Wo. Ostwald, A. Siehr, u. W. Mischke, „Über Zerschäumungsanalyse“ in E. Bamann-K. Myrbäck: Die Methoden der Fermentforschung, Bd. II, 1467 [1941].

⁵¹⁾ Untersuchungen von Miles (J. phys. Chemistry 49, 71 [1945]) und Brady (J. phys. Coll. Chem. 53, 56 [1949]) über das Ausbleiben der bekannten Minimumbedingungen in den konzentrationsabhängigen Grenzflächenspannungskurven von Fettalkoholsulfaten weisen bereits in dieser Richtung.

Berichtigung

In dem Beitrag „Anforderungen an Röntgenaufnahmen für quantitative Untersuchungen“ von Dr. E. Treiber und Dr. J. Schurz, diese Zeitschrift 64, 453 [1952], muß es auf Seite 456 in der 23. Zeile von unten statt „Belichtungszeit“ „Entwicklungszeit“ heißen.

E. Treiber

[G 237]