

liegt, tritt Verflüchtigung unterhalb des Schmelzpunktes ein — der Körper sublimirt. Dasselbe zeigt sich übrigens häufig in der Fettreihe, z. B. um hier neben den letztgenannten Verbindungen nur noch eine schwefelhaltige Substanz zu erwähnen, beim Sulfonal (Schmp. 126°), das in einem kleinen Apparat von den früher angegebenen Dimensionen im Vacuum schon bei 105 — 106° sublimirt. Die scharfe Feststellung einer Sublimationstemperatur ist indessen weniger leicht als die Bestimmung eines Siedepunktes, und zur experimentellen Beantwortung der Frage, was mit den Körpern nach Entfernung des Luftdruckes in der Wärme geschieht, kennt daher die Chemie keine geeigneteren Verbindungen, als die tiefschmelzenden und hochsiedenden aliphatischen Verbindungen, welche der Eine von uns dargestellt hat. Dass die bisher an etwa 40 Substanzen gefundenen Resultate überraschender Natur sind, wird demjenigen, der die Probleme der Molekularphysik näher kennt, nicht entgehen; hierzu sei einstweilen bemerkt: Diese Resultate bilden nur eine Consequenz der früheren Arbeiten auf dem Gebiet der hochmolekularen Fettkörper, jedoch wäre ihre volle theoretische Ausnutzung heute noch verfrüht.

Andererseits glauben wir die von uns zum Zweck der Vacuumdestillation befolgte Arbeitsmethode mit ihren bisherigen Resultaten deshalb schon jetzt mittheilen zu dürfen, weil dieselbe mit den denkbar einfachsten Apparaten ein bisher dem Laboratorium verschlossenes Gebiet für Jedermann zugänglich macht; unter den bekannten Destillationsmethoden steht sie für geeignete Substanzen an Sicherheit der Ausführung wie der Resultate hinter keiner anderen zurück, und erscheint daher sehr wohl als Hilfsmittel zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die bisher gesteckten Grenzen geeignet.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

236. F. Krafft und A. Strutz: Ueber das Verhalten seifenähnlicher Substanzen gegen Wasser.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. April.)

In der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte 28, 2573) wurde gezeigt, dass die Natronsalze der höheren Fettsäuren in wässriger Lösung oberhalb ganz bestimmter Wärmegrade das Verhalten colloïdal gelöster Substanzen besitzen. Wurde demgemäss in siedendem Wasser, dessen Temperatur mit Hülfe eines Normalthermometers sich unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln bis auf etwa tausendstel Grad einstellen liess, ein nicht zu

geringes Quantum (20—25 pCt. vom Gewicht des Wassers) Natriumpalmitat, Natriumstearat oder Natriumoleat aufgelöst, dann blieb auch nach der Lösung der Siedepunkt der concentrirten Seifenlösung unverändert derjenige des zu ihrer Herstellung verwendeten reinen Wassers. Wenn verdünnte Seifenlösungen noch mehr oder minder merkliche Siedepunkterhöhungen zeigten, so war das jedenfalls zum Theil eine Folge der in den ersten Mittheilungen (diese Berichte 27, 1747) näher untersuchten hydrolytischen Spaltung der Seifen durch Wasser. Dieselbe hydrolytische Zerlegung zeigte sich dagegen bei den ersten Gliedern der homologen Reihe, die geprüft wurden, nämlich dem Natriumacetat, Natriumpropionat und Natriumcapronat noch mit voller Deutlichkeit, indem bei diesen Salzen nach ihrer Lösung die sehr bedeutenden Erhöhungen der Siedepunkte, sowohl für verdünntere, wie concentrirte Lösung auf eine Spaltung der Salze im Sinne der Gleichung: $C_2H_3O_2Na + H_2O = C_2H_4O_2 + NaOH$ schliessen lassen. Eine Mittelstellung zwischen den tieferen und höheren Gliedern der Reihe nahmen das Nonylat und Laurinat ein. Die nachfolgende Tabelle stellt einige Ergebnisse der betreffenden Messungen übersichtlich zusammen.

Natronsalze, $C_nH_{2n-1}O_2Na$	Subst. auf 100 Th. Wasser	Scheinb. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.	Scheinb. Mol.-Gew. Ber. Mol.-Gew.
Natriumacetat, $C_2H_3O_2Na$	0.9 25.2	50.5 40.3	82	0.6 0.5
Natriumpropionat, $C_3H_5O_2Na$	3.8 19.8	51.7 46.2	96	0.6 0.5
Natriumcapronat, $C_6H_{11}O_2Na$	3.5 20.6	72.8 77.9	138	0.52 0.56
Natriumnonylat, $C_9H_{17}O_2Na$	3.4 20.4	144.1 285.5	180	0.8 1.58
Natriumlaurinat, $C_{12}H_{23}O_2Na$	3.3 16.1	474 507	222	2.13 2.28
Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2Na$	16.4 25	ca. 1060 näher sich ∞	278	ca. 4 näher sich ∞
Natriumstearat, $C_{18}H_{33}O_2Na$	ca. 16 27	ca. 1500 näher sich ∞	306	ca. 5 näher sich ∞
Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_2Na$	26.5	näher sich ∞	304	näher sich ∞

In Alkohol gelöste Seifen zeigen bekanntlich neutrale Reaction und werden somit durch dieses Lösungsmittel nicht zersetzt, wie durch Wasser. Es erschien daher von Interesse, einen vergleichenden Siederversuch mit dem ölsauren Natron auszuführen, das sich auch schon wegen seiner grösseren Löslichkeit hierzu mehr eignet, als das Palmitat oder Stearat. Der Versuch konnte natürlich nur so lange fortgesetzt werden, als die eingetragenen, im Vacuumexsiccator getrockneten Pastillen des Natriumoleats sich innerhalb gemessener Zeit noch im siedenden Alkohol auflösten.

Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_2Na = 304$.

g Alkohol	g Substanz	Siedepunkt- erhöhung	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
19.1	0.9575	0.086 ⁰	670.2	Die siedende Lösung schäumte fast nicht.
19.1	2.2380	0.205 ⁰	656.9	
19.1	3.1455	0.316 ⁰	599.2	

Wie man sieht, hat das Natriumoleat in alkoholischer Lösung den Charakter eines wahren Colloïds eingebüsst, indem ansehnliche Siedepunktserhöhungen beobachtet wurden. Will man die gefundenen Werthe als eine Molekulargewichtsbestimmung auffassen, so sprechen sie noch am ehesten zu Gunsten von Doppelmolekülen $2 C_{18}H_{33}O_2Na = 608$. An und für sich hat die Existenz solcher Doppelmoleküle auch nichts Unwahrscheinliches, da man ja neben den neutralen Salzen der Fettsäuren noch die sauren kennt, z. B. das Kaliumbiacetat, $C_2H_3O_2K \cdot C_2H_4O_2$, das Natriumbistearat, $C_{18}H_{35}O_2Na \cdot C_{18}H_{35}O_2$, das Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_2Na \cdot C_{18}H_{34}O_2$ (diese Berichte 27, 1753) u. s. f. Man kann annehmen, dass die Ursache, welche das Molekül in den sauren Salzen zusammenhält und auch schon die bekannte »anormale« Molekulargrösse der freien Säuren bewirkt, in dem ungesättigten Charakter der Carboxylgruppe zu suchen sei. Jedenfalls hat die Frage nach der bimolekularen Natur der neutralen Salze der Carbonsäuren das Aussehen eines nicht uninteressanten Problems.

Soviel war, in Uebereinstimmung mit bekannten Thatsachen, durch die Prüfung des Natriumoleats in alkoholischer Lösung entschieden: das Wasser ist, wenigstens unter gewöhnlichem Druck, zur Bildung colloïdaler Seifenlösungen ebenso nothwendig, als die Seife selbst.

Die Natur der wässrigen Seifenlösungen, trotz ihrer zahlreichen Berührungspunkte mit Physik und Chemie bis vor Kurzem ganz räthselhaft, ist durch die vorausgehenden Untersuchungen im Wesentlichen aufgeklärt worden. Es handelte sich nunmehr darum, zu zeigen, dass die an jenen Verbindungen gemachten Wahrnehmungen allgemeine Gültigkeit haben. Wir wählen hierfür ein schön krystallisirendes Salz, das in seiner Zusammensetzung geradezu als eine Umkehrung der Seifen, speciell des Natriumpalmitats, $C_{16}H_{31}O \cdot ONa$, betrachtet werden kann: das Hexadecylaminchlorhydrat, $C_{16}H_{33} \cdot NH_2 \cdot HCl$ (diese Berichte 22, 812), dargestellt durch Reduction des in Alkohol gelösten Palmitonitrils mittelst Natrium und nachherigen Zusatz von Salzsäure. Während in den Seifen die Base anorganisch, die Säure organisch ist, hat man umgekehrt im Hexadecylaminchlorhydrat ein Salz vor sich, dessen Base organisch, dessen Säure anorganisch ist. Wenn dieser leicht zugängliche, aus flüchtigen

Componenten gebildete Körper, über dessen Molekularformel kein Chemiker einen Augenblick im Zweifel sein kann, sich in wässriger Lösung den eigentlichen Seifen gleich, d. h. wie ein Colloïd verhielt, dann durfte man annehmen, dass die Frage nach den Colloïden, also das Problem der organisirten Gebilde, seine bisherige Unnahbarkeit verlieren werde.

Das Hexadecylaminchlorhydrat $C_{16}H_{33} \cdot NH_2 \cdot HCl$ zeigt in heisser wässriger Lösung vollkommen das Verhalten einer Colloïds substanz. Es scheint uns am einfachsten, den bezüglichen Versuch unverändert aus unserem Tagebuch wiederzugeben. Im Siederohr befinden sich 17.17 g siedendes Wasser; das abgekürzte Normalthermometer steht um 11 Uhr bereits seit längerer Zeit auf 1.660° (Fernrohrablesung) ein. Das aus Aetherweingeist krystallisirte, völlig trockene Salz war in cylindrische Pastillen von mittlerer Festigkeit gepresst worden, die wie gewöhnlich durch den Rückflusskühler ins Siederohr hineingeschoben wurden.

I. Erster Einwurf 0.5535 g. Das Thermometer stand ein bei 1.680° um 11 Uhr 10; constant bei lebhaftem Sieden bis 11.20. II. Zweiter Einwurf 0.4075 g, worauf sehr starkes Schäumen bis in den Kühler eintrat, was bei den Seifen so nie beobachtet worden war. Das Thermometer stieg trotz völligen Zergehens des Salzes nur noch bis auf 1.682° , abgelesen um 11.28; constant unter fortgesetztem Sieden bis 11.40. III. Dritter Einwurf 1.4320 g; hierauf fällt das Thermometer vorübergehend bis auf ca. 1.2° . Die Temperatur war constant bei 1.698° von 11.50 bis 12 Uhr, stieg sodann noch auf 1.708° wo sie mehrere Minuten blieb. IV. Vierter Einwurf 2.3530 g um 12.6, worauf das abgekürzte Thermometer vorübergehend bis unter 0° fiel; sodann Steigen, während die Lösung eine einzige dicke Schaummasse bildet. Um 12.12 stand das Thermometer bei 1.560° ; um 12.14 bei 1.660° . Sodann stellte es sich während mehrerer Minuten auf 1.650° ein; fällt wieder um $0.01-0.02^{\circ}$. Das Thermometer schwankt hierauf während mehr als einer Stunde um einige Hunderstel Grade um den Stand des siedenden reinen Wassers. Schliesslich wird der Versuch bei 1.660° abgebrochen.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Hexadecylaminchlorhydrats in siedendem Alkohol ergab dagegen, als auf 100 g Alkohol 15.45 g des Salzes gelöst waren (wobei die vollkommene klare Lösung kochte ohne zu schäumen), den mit dem für $C_{16}H_{33} \cdot NH_2 \cdot HCl$ berechneten Werthe 277 nahezu übereinstimmenden Versuchswerth 291. Wenn, wie es hiernach scheint, das Salz sich in siedendem Alkohol unzersetzt löst, so geschieht dies wie ohne Spaltung so auch ohne Verdoppelung des Moleküls. Dies erscheint im Vergleich mit dem, was für die Seifen beobachtet wurde, ganz natürlich, denn saure Salze

der Ammoniumchloride sind niemals beobachtet worden, wonach also nur eine Reihe solcher Chloride existirt.

Es hatte weiterhin ein wesentliches Interesse, zu sehen ob die homologe Reihe des Hexadecylaminchlorhydrats sich derjenigen der fettsauren Salze vollkommen entsprechend verhalte, d. h. ob im Gegensatz zum Colloïdcharakter der hochmolekularen Aminsalze die Anfangsglieder in wässriger Lösung als »Krystalloïde« auftreten. Dieses ist der Fall, wie sich aus der kryoskopischen Prüfung des Methylaminchlorhydrats sofort ergab.

Methylaminchlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} = 67.4$.

g Wasser	g Substanz	Siedepunkts- erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)
26.8	0.1912	0.103 ^o	0.7135	36.0
26.8	1.2020	0.676 ^o	4.4859	34.5
26.8	2.0080	1.196 ^o	7.4939	32.6

Der Versuch zeigt, dass das Methylaminchlorhydrat in Lösung in Methylamin und Salzsäure (resp. Hydrate) zerfällt, während das Natriumacetat durch hydrolytische Spaltung, wie früher gezeigt wurde, in Base und Säure zerfällt. Eine Molekulargewichtsbestimmung des Salmiaks, der sich in wässriger Lösung ebenso verhält, lassen wir zur Controlle folgen.


Salmiak, $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl} = 53.4$.

g Wasser	g Substanz	Siedepunkts- erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)
16.17	1.2062	1.166 ^o	7.4595	33.2
16.17	2.3410	2.444 ^o	14.4774	30.8
16.17	5.4712	6.204 ^o	33.8355	28.3

Die drei vorstehend angegebenen Fälle sind ausreichend um zu zeigen, dass die Ammoniumchloride sich gegenüber dem Wasser den Natriumcarbonsalzen völlig gleich verhalten: die scheinbaren (nach den Regeln der jetzt bevorzugten Lösungstheorie berechneten) Molekulargewichte der homologen (durch „ CH_2 “ unterschiedenen) Ammoniumchloride zeigen im Anfang der Reihe, Ammoniumchlorid, Methylammoniumchlorid, deutlich Spaltungen, während die hochmolekularen Salze (Hexadecylammoniumchlorid) in wässriger Lösung sich in ausgeprägteste Weise als Colloïdssubstanzen darbieten. Ueber dieses Ergebniss orientirt beim Vergleich mit der Anfangs gegebenen Tabelle die nachstehende Uebersicht, in welche der Salmiak (Ammoniumchlorid) mit eingefügt werden möge.

Ammoniumchloride $C_n H_{2n+4} Cl$	Substanz auf 100 Th. Wasser	Schein- bares Mol.-Gew.	Ber. Mol.- Gew.	Schein- bares Mol.-Gew.. Ber. Mol.-Gew.
Ammoniumchlorid (Salmiak)	7.4595	33.2	53.4	0.62
$NH_4 Cl$ ($n = 0$)	33.8355	28.3		0.53
Methylammoniumchlorid	0.7135	36.0	67.3	0.53
$NH_3 (CH_3) Cl$ ($n = 1$)	7.4939	32.6		0.48
Hexadecylammoniumchlorid	ca. 14	ca. 2900	277.4	ca. 10
$NH_3 (C_{16} H_{33}) Cl$ ($n = 16$)	ca. 28	nähert sich ∞		nähert sich ∞

Den Uebergang von den Seifen und Salmiak, in denen entweder die Base oder die Säure anorganisch ist, zu einer fast unübersehbaren Reihe colloïdähnlicher Substanzen vermittelt das nur aus organischen Componenten zusammengesetzte Methylammoniumpalmitat $C_{16} H_{31} O_2 (NH_3 \cdot CH_3)$. Dieses Salz, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, giebt mit heissem Wasser eine vollkommen durchscheinende seifenähnliche Lösung. Trägt man es in siedendes Wasser ein, dessen Temperatur durch ein Normalthermometer genau eingestellt worden war, dann sind die Siedepunkterhöhungen so verschwindend, wie es bei Colloïdsustanzen der Fall zu sein pflegt.

In das Siederohr wurden z. B. 23.14 g Wasser eingefüllt und zum Kochen erhitzt, bis das Thermometer sich dauernd auf 0.994^0 eingestellt hatte. Nach Einwurf und Lösung von 0.5470 g Methylammoniumpalmitat stieg das Thermometer nur bis auf 0.998^0 ; nach weiterem Einwurf von 0.4320 g stand das Thermometer auf 1.000^0 ; und nachdem nochmals 0.5840 g vom Salz zugegeben war, stellte sich das Thermometer bei 1.003^0 ein. Die Gesamtsteigerung von noch nicht ein hundertstel Grad konnte sehr wohl durch die Niveausteigerung des siedenden Wassers, oder durch einen kleinen Siedeverzug des in die gebildete Schaummasse eingeschlossenen Wassers verursacht sein. Das Schäumen der kochenden Lösung war in diesem Falle ein ungewöhnlich starkes, und dazu stiegen bei einer mittleren Concentration und Zeitdauer des Versuchs die Schaumblasen im Siederohr mit einer überraschenden Regelmässigkeit empor. Es zeigten sich aufsteigende Reihen übereinander geschichteter und unter sich vollkommen gleicher Hexagone , die Durchschnittsfigur der von der Glaswand abgeschnittenen zellenartigen dodekaëdrischen Schaummasse, wie man ihr auch in der Natur so überaus häufig begegnet.

Jeder Chemiker kennt das verhältnissmässig grosse Krystallisationsbestreben der aromatischen Verbindungen, gegenüber demjenigen mancher aliphatischen Verbindungen von ungefähr derselben Molekular-

grösse. Die Auffindung von colloïdartigen aromatischen Substanzen niedrigen Molekulargewichte erschien daher von vornherein höchst unwahrscheinlich, und auch für wasserlösliche Salze von der ungefähren Molekulargrösse der Seifen war es mindestens ungewiss, ob dieselben sich zur Bildung colloïdaler Lösungen fähig zeigen würden.

Wir haben zu unserer Orientirung einige diesbezügliche Versuche mit wasserlöslichen Handelsfarbstoffen, nämlich mit Rosanilin, Methylviolet und Methylenblau ausgeführt, Versuche, die auf grössere Genauigkeit zwar keinen Anspruch erheben, deren Resultat sich aber doch kurz dahin zusammenfassen lässt, dass diese Salze zwar keinen eigentlichen Colloïdcharakter besitzen, immerhin aber durch die anormale Grösse ihrer Moleküle in wässriger Lösung eine dahingehende Tendenz deutlich verrathen. Die vorhandenen käuflichen Producte, obwohl von guter Qualität, waren nicht ohne Weiteres verwendbar, sondern mussten aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden, wodurch der Betrag der ihnen beigemengten anorganischen Salze ein verschwindender wurde. Gereinigtes Rosanilinchlorhydrat gab in concentrirten wässrigen Lösungen, aus deren Siedepunkterhöhung berechnet, scheinbare Molekulargewichte, welche den unter Annahme der gewöhnlichen Formel berechneten Werth um beiläufig das Doppelte übertrafen; ähnlich verhielt sich auch das Methylviolet; noch höhere Werthe, mehr als das Dreifache der berechneten Zahl, wurden für Methylenblau gefunden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

237. F. Krafft: Ueber eine Theorie der colloïdalen Lösungen.

(Eingegangen am 28. April.)

Versuche über die Natur der Seifenlösungen, welche ich im Anschluss an frühere Arbeiten über hochmolekulare Fettsäuren seit etwas mehr als zwei Jahren unter Mitwirkung der Herren Stern, Wiglow und Strutz ausgeführt habe, sind soweit gediehen, dass es nunmehr möglich ist, sich über das Wesen solcher Lösungen eine Vorstellung zu bilden, die geeignet sein dürfte, den weiteren Untersuchungen auf diesem, wie auf verwandten Gebieten als Grundlage zu dienen. Es sei zunächst kurz daran erinnert, dass durch eine Anzahl Versuche die ungemein leicht erfolgende hydrolytische Spaltung der Seifen, ihre Zerlegung in freie Fettsäure und freies Alkali unter dem Einfluss des Wassers, festgestellt worden ist. Weiterhin ergab sich, dass die eigentlichen Natronseifen, Palmitat, Stearat und Oleat namentlich in concentrirter wässriger Lösung und oberhalb gewisser Temperaturgrenzen vollständig das Verhalten von Colloïdsstoffen zeigen. Bestimmt