

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

man nämlich die Temperatur von reinem Wasser, das man in einem geeigneten Siederohr zum Kochen erhitzt hat, vermittelst eines Normalthermometers bis auf tausendstel Grade genau, und verwandelt das Wasser durch Eintragen von Pastillen eines oder des andern der genannten Salze (die im Wasser gelatiniren und schliesslich ganz zergehen) in fünfzehn- bis zwanzigprocentige Lösungen, dann erleidet die Siedetemperatur des Wassers keine nachweisbare dauernde Veränderung. Sie schwankt nur innerhalb der Grenze von wenigen hundertstel Graden um die Anfangstemperatur, stellt sich jedoch zwischendurch immer wieder zeitweilig mit aller Schärfe auf letztere ein. Augenscheinlich siedet das Wasser, wie wenn es sich in einer schwammigen Masse mit äusserst dünnen und wenig widerstandsfähigen Zwischenwänden befände. — Im Gegensatz zu den genannten eigentlichen Seifen verhalten sich die Anfangsglieder der homologen Salzreihe durchaus wie »Krystalloide«, denn essigsaures, propionsaures und capronsaures Natron sind der von ihnen gelieferten Siedepunkterhöhung zufolge noch in zwanzigprocentiger kochender Lösung gespalten. — Wie bereits bemerkt worden ist, beschränkt sich indessen der Colloidcharakter der Seifen keineswegs auf die fehlende Siedepunkterhöhung ihrer wässrigen Lösungen. Derselbe äussert sich vielmehr noch in sehr positiver Weise durch ihre vollständige Ausscheidung, selbst aus sehr verdünnten Lösungen, unter geeigneten Bedingungen wie Abkühlung oder Aussalzen; namentlich aber auch durch das gelatinöse Gestehen sehr concentrirter Lösungen bereits in höherer Temperatur.

Die Wahrnehmung, dass Salze die zu den längst gekannten der organischen Chemie gehören und deren Zusammensetzung eine völlig sicherstehende ist, colloïdale Lösungen zu bilden vermögen, also zu den Colloïden gehören, ist von wesentlichem Interesse im Hinblick auf die Thatsache, dass die Natur aller bisher als Colloïde bezeichneten Substanzen noch immer in ein oder der anderen Richtung in Dunkel gehüllt ist. In vollstem Maasse wird durch die über Hexadecylaminchlorhydrit $C_{16}H_{33} \cdot NH_2 \cdot HCl$ und Methylammoniumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2 \cdot NH_3 \cdot CH_3$ in der vorausgehenden Mittheilung angegebenen Beobachtungen bestätigt, dass zwar eine nicht unbeträchtliche Molekulargrösse für den Charakter einer Colloïds substanz erforderlich ist, dass aber deren chemische Zusammensetzung eine sehr einfache sein kann.

Eine grundlegende Frage in Bezug auf colloïdale Lösungen ist die nach dem Zustand der gelösten Körper — ein Problem, das als unlösbar gelten musste, weil eben die Chemie über die Molekulargrösse der bisher in viel zu enger Begrenzung des Gebiets als Colloïde bezeichneten Körper nur ungenügende Kenntnisse hat. Für eine Gleichung mit zwei Unbekannten lässt sich aber eine bestimmte Lösung nicht geben, da x stets eine Function von y bleiben wird, und daher compliciren alle bisher vorgeschlagenen Lösungen das

Problem, welches mit der Frage nach der Entstehung organisirter Körper zusammenfällt und eine Brücke zwischen der physikalischen Chemie und den biologischen Disciplinen zu bilden berufen erscheint.

Schon Graham sagt in Bezug auf diese Aufgabe: »Die Frage bietet sich als eine naheliegende von selbst dar, ob das Molekül einer Colloïds substanz nicht durch das Zusammentreten einer Anzahl kleinerer krystalloïder Moleküle gebildet sein möge und ob die Grundlage des Colloïdal-Zustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Charakter des Moleküls sein möge.« Seither haben competente Forscher verschiedener Gebiete an diesem Standpunkte mehr oder weniger festgehalten. Eine bekannte Hypothese über die Molekular-structur der organisirten Körper rührt von Nägeli her, dem zufolge diese Körper aus kleinen, weit jenseits der Grenze mikroskopischer Wahrnehmung liegenden Theilchen, den »Micellen«, zusammengefügt sind; dieselben werden polyëdrisch oder krystallinisch gedacht und sollen bei etwaiger Zertrümmerung wie ein Krystall ihre Eigenschaften beibehalten. Die schematische Darstellung der Micellarstructur wird gegeben als eine Zusammenlagerung vieler länglicher Hexagone, zwischen die sich bei der Quellung Wassermoleküle bis zu einem Gleichgewichtszustande einschieben.

Es lässt sich hieraus ersehen, wie verwickelt man sich die Elemente einer Lösung des Problems der organisirten Gebilde denkt. Angesichts dieser Sachlage möchte ich als Chemiker die Frage nach dem Zustande der colloïdal gelösten Materie noch einmal stellen.

Wie ich von meinen Mitarbeitern unterstützt gezeigt habe, kommt die Fähigkeit zur Bildung colloïdaler Lösungen einer beliebig ausdehnbaren Reihe von Salzen vom Typus des essigsauren Natrons und des Salmiaks zu. Es darf z. B. für den Fall des Hexadecylaminchlorhydrats als vollkommen sicher betrachtet werden, dass dessen Molekularformel $\text{NH}_3(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{Cl}$ ist, entsprechend derjenigen des Salmiaks NH_4Cl . Auch die Zusammensetzung der fettsauren Natronsalze ist ebenso genau bekannt, wie diejenige mancher anderer Salze, und erscheint die noch zu bearbeitende Detailfrage, ob man z. B. das krystallisirte oder ohne Spaltung gelöste Natriumpalmitat besser $2\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Na}$ schreibt, anstatt $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Na}$, für das aufgeworfene Problem unwesentlich. Eine scheinbare Complication kommt dagegen in die Frage nach der Natur der Seifenlösungen in Folge der grossen Zersetzlichkeit dieser Salze durch's Wasser: dieser Punkt ist aber durch die vorausgehenden Mittheilungen völlig aufgeklärt und deshalb, wie das Nachfolgende zeigt, ein höchst brauchbares Hilfsmittel zur Beantwortung der gestellten Frage.

1. Satz. Colloïdale Flüssigkeiten oder Lösungen enthalten die verflüssigten Substanzen in molekularem Zustande.

Der Beweis für die Richtigkeit dieses Satzes zunächst bei den von mir eingehend studirten Seifenlösungen lässt sich in folgender elementarer Weise mit aller Schärfe führen.

Die kryoskopische Untersuchung der fettsauren Natronsalze (diese Berichte 28, 2573) zeigt im Anfang der homologen Reihe ganz deutlich, dass der nach der heutigen Lösungstheorie zweifellos molekulare Zustand, in welchem diese Körper gelöst sind, in weitgehendem Maasse von der Concentration unabhängig ist:

Natronsalze, $C_n H_{2n-1} O_2 Na$	Subst. auf 100 Th. Wasser	Scheinb. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.	Scheinb. Mol.-Gew. Ber. Mol.-Gew.
Natriumacetat, $C_2 H_3 O_2 Na$	0.9 25.2	50.5 40.3	82 82	0.6 0.5
Natriumpropionat, $C_3 H_5 O_2 Na$	3.8 19.8	51.7 46.2	96 96	0.6 0.5
Natriumcapronat, $C_6 H_{11} O_2 Na$	3.5 20.6	72.8 77.9	138 138	0.52 0.56

Hiernach erleidet das Natriumacetat eine annähernd vollständige hydrolytische Spaltung ebenso, wenn man in 100 Th. Wasser nur 0.9 Th. Salz, wie wenn man in 100 Th. Wasser 25.2 Th. Salz auflöst, und Entsprechendes ist für Natriumpropionat und Natriumcapronat der Fall. Allein bereits beim Capronat steigt das scheinbare (d. h. aus der gefundenen Siedepunkterhöhung ohne Rücksicht auf vielleicht zweckmässige Correcturen in üblicher Weise berechnete) Molekulargewicht langsam in die Höhe, wenn man zu siedenden Lösungen von grosser Concentration übergeht:

Natriumcapronat, $C_6 H_{11} O_2 Na$	Subst. auf 100 Th. Wasser	Scheinb. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.	Scheinb. Mol.-Gew. Ber. Mol.-Gew.
	31.9 71.5 95.9	84.4 94.0 98.5	138 138 138	0.61 0.68 0.71

Wie man sieht, wird das »scheinbare« Molekulargewicht des capronsäuren Natrons mit der wachsenden Menge gelösten Salzes nur sehr allmählich grösser, und selbst bei hohen Concentrationen der kochenden Lösung macht sich die (durch das Verhältniss des scheinbaren zum berechneten Molekulargewicht ausgedrückte) hydrolytische Spaltung noch in augenfälligster Weise geltend. Das Salz ist aber trotzdem zuletzt mindestens theilweise nicht mehr als Krystalloid gelöst; denn steigert man die Salzmenge schliesslich nur noch um einige Procente, dann kann kein constanter Siedepunkt mehr erhalten werden, das Thermometer beginnt vielmehr zu sinken. Am Boden des Cylinders hatte sich bei einem solchen Versuch eine unbedeutende Salzkruste gebildet — die ganze darüber befindliche Lösung gestand

beim Erkalten zu einer vollständigen Gelatine (loc. cit. 2579). Gelatiniren beim Erkalten ist aber das unverkennbare Merkmal zahlreicher colloïdaler Lösungen. Das Steigen des scheinbaren Molekulargewichts in immer stärker gesättigten Lösungen des Natriumcapronats beruht hiernach also jedenfalls mindestens zum Theil darauf, dass ein Bruchtheil des Salzes nicht mehr in »krystalloïdem« (d. h. den jetzt angenommenen Lösungsgesetzen entsprechend) Zustande, sondern in Colloïdform gelöst ist. Denn: colloïdal gelöste Substanzen bringen keine Siedepunktserhöhung mehr hervor, und hierdurch wird im vorliegenden Falle das Gesamtergebn beeinflusst.

Bei der Prüfung der höheren homologen Salze lassen sich, wie mitgetheilt wurde, ähnliche Erscheinungen in immer stärkerem Grade beobachten, sodass 15—20 procentige Lösungen von Natriumpalmitat, Stearat oder Oleat das Verhalten von Colloïden in vollständigster Weise zeigen: ihr »scheinbares Molekulargewicht nähert sich ∞ . Diese Lösungen enthalten daher gar keine (oder verschwindend wenige) »krystalloïde« Moleküle mehr, auch nicht solche, denen etwa die normale Molekularformel (sei sie nun z. B. $C_{18}H_{33}O_2Na$ oder $2C_{18}H_{33}O_2Na$) zukäme. Hieraus muss man schliessen: In verdünnten wie in concentrirten Lösungen der fettsauren Alkalien lassen sich nur 1. krystalloïd gelöste und hydrolytisch gespaltene, sowie 2. colloïdal gelöste Salz mengen mit Sicherheit erkennen.

Es lässt sich nun weiterhin zeigen, dass die colloïdal gelösten Salz mengen der fettsauren Natronsalze ebenso in hydrolytisch gespaltenem Zustande gelöst sind, wie das für die vollständig oder theilweise in krystalloïdem und gespaltenem Zustande gelösten Anfangsglieder der Reihe der Fall ist. Die Spaltung colloïdal gelöster Seifen folgt nämlich mit Sicherheit aus dem von mir aufgefundenen »Krystallisationsgesetz der Seifen« (Verh. des nat.-med. Vereins zu Heidelberg 1894, S. 313; diese Berichte 28, 2571), wenn man dieses näher untersucht und auf den in Frage stehenden Fall anwendet. Jenes Gesetz besagt, dass die Krystallisationstemperaturen der Natronseifen aus ihren mehr oder weniger verdünnten wässrigen Lösungen in auffallend regelmässigen Beziehungen zur Schmelz- oder Erstarrungstemperatur der freien Säuren stehen:

Säure:	Stearinsäure	Palmitinsäure	Myristinsäure	Laurinsäure
Salz:	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst
Gefrierpunkt der freien Säure	69.20°	62°	54.50°	43.60°
Krystallisationstemperatur des Salzes	60°	45°	31.50°	11°
	} Diff. 9.2	} Diff. 17°	} Diff. 23°	} Diff. 32.6°

Beiläufig bemerkt liegen die Schmelz- resp. Zersetzungstemperaturen der reinen und trocknen Natronsalze sehr hoch, bei etwa 250°; und die Existenz dieses Krystallisationsgesetzes würde ganz unverständlich werden, wollte man etwa auf Grund des scheinbaren Ergebnisses der kryoskopischen Prüfung annehmen, dass die Natronseifen sich in der wässrigen Lösung als ganz ausserordentlich grosse Complexe von Molekülen einer so hochschmelzenden Substanz vorfinden.

Zunächst soll nun das Gesetz in seiner obigen, für verdünnte Lösungen bereits früher festgestellten Form discutirt und sodann seine Anwendbarkeit auf ganz concentrirte, durchaus colloïdale Seifengelatinen (Schleime, Gallerten) untersucht werden.

Wie die Tabelle zeigt, liegt die Krystallisationstemperatur der Natronseifen aus verdünnten Lösungen stets unterhalb des Erstarrungspunktes der freien Säure, und nimmt die Differenz der beiden Temperaturen beim Hinabsteigen in der homologen Reihe stetig zu. Die Moleküle der freien Fettsäuren können nur unter geeigneten Umständen schon bei verhältnissmässig tiefen Temperaturen isolirt auftreten; es ist das z. B. der Fall bei der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2 = 256$ Mol. Gewicht; wie Hr. Strutz fand, veranlasste dieselbe beim Zusatze (von 5.137 g) zu siedendem Aether (14 g) eine Siedepunkterhöhung (von 2.84°), aus der sich das Molekulargewicht 272 berechnet. Hieraus sowie aus Allem was man über die Fettsäuren weiss, darf man schliessen, dass auch in der verflüssigten Palmitinsäure Molekularcomplexe, welche die Grösse $C_{16}H_{32}O_2$ (oder $2 C_{16}H_{32}O_2$) übersteigen, nicht auftreten können. Das Krystallisationsgesetz der Seifen lässt sich aber nur dann erklären, wenn man (in Uebereinstimmung mit dem Verhalten von Natriumacetat etc.) annimmt, dass auch die höheren Fettsäuren in wässriger alkalischer Lösung sich in einem Zustande molekularer Vertheilung vorfinden, welcher demjenigen der trocken für sich geschmolzenen Säuren gleichkommt. Die krystallinische Ausscheidung der Seifen, bei welcher wie für so manche anderen Salze saure und basische Componenten sich im Augenblick der Krystallisation wieder vereinigen, kann dann nicht oberhalb der Erstarrungstemperatur der freien Säure erfolgen; sie findet vielmehr in verdünnten Lösungen stets merklich unterhalb dieser Temperatur statt, weil neben dem (mit den höheren Fettsäuren keine Hydrate bildenden und daher) nur Schmelzwärme liefernden Wasser noch das abgespaltene Alkalihydrat lösend (molekulartrennend) auf die Fettsäure einwirkt. Diese Wirkung kommt aber beim Abstieg in der Reihe immer mehr zur Geltung, und daher wachsen die Differenzen zwischen der Erstarrungstemperatur der freien Säuren und der Ausscheidungstemperatur ihrer krystallinischen Natronsalze nach unten hin.

Hier wirft sich nun sofort die entscheidende Frage auf, ob denn diese Erscheinungen und Schlussfolgerungen nicht nur für verdünnte,

sondern auch für höchst concentrirte, zuletzt völlig gelatinirte Seifenlösungen gelten. Denn nur wenn auch dieses der Fall ist, wird man den ersten Satz als erwiesen ansehen können.

Wie der Versuch zeigt, trifft das letztere in der That zu: die Erstarrungs- und Schmelztemperatur concentrirter Gelatinen von stearinsaurem Natron liegt bei 69° , übereinstimmend mit dem Schmelz- und Erstarrungspunkt der Stearinsäure selbst. — Reines, aus Alkohol umkrystallisirtes Natriumstearat (2.06 g) wurde im Probecylinder mit (8.2 g) Wasser übergossen, ein Thermometer eingetaucht und der Cylinder in einem als Wasserbad dienenden Becherglase erwärmt. Bei $70\text{--}75^{\circ}$ quoll die Seife stark auf und zerging beim Umrühren mit dem Thermometer rasch zu einer vollständigen Gelatine, die nach kurzer Zeit als krystallhelle, dem Thermometer mässigen Widerstand bietende Masse erschien. Gegen 100° war diese Gelatine etwas dünnflüssiger als bei 70° , doch stiegen bei der einen wie bei der anderen Temperatur eingeführte Luftblasen nur äusserst langsam in die Höhe. Beim Erkaltenlassen des Probecylinders im Wasserbad erstarrten kleine Theilchen oberhalb des Wasserspiegels zuerst, die Gelatine behielt jedoch auch durch eine gute Loupe beobachtet, ihre eigenthümliche Beschaffenheit vollkommen, bis das eintauchende Thermometer 69° zeigte. Alsdann traten plötzlich, besonders rasch und regelmässig beim Eindringen einiger oben bereits ausgeschiedener Krystallpartikelchen in die unteren Partien der Gelatine, durch die ganze Masse hindurch Sphärokrystalle auf, oberflächlicher Schaum verschwand, und bei ca. 68° war alles zu einer krystallinischen krümeligen Seife erstarrt. Unterlässt man das Einrühren kleiner Salzpartikeln, dann kann die Temperatur auch ein Geringes unter 69° sinken, ehe die Krystallisation der Gelatine erfolgt; ein längeres Ausbleiben derselben als bis zu ca. 67° wurde jedoch, falls die Krystallisation im oberen kalten Theil des Proberohrs frühzeitig begann, nie beobachtet. Wieder über 69° erhitzt, schmilzt die erstarrte Gelatine langsam, rasch dagegen, wenn man $2\text{--}4^{\circ}$ höher geht, um stets wieder bei 69° zu erstarren.

Derselbe Versuch, mit einer 15procentigen Natriumstearatgelatine ausgeführt, zeigte eine Erstarrungstemperatur von etwa 68° ; eingeführte Luftblasen stiegen bei dieser Concentration ziemlich rasch durch die gelatinöse Masse in die Höhe. — Endlich wurde für eine 10procentige Natriumstearatlösung, die bereits ziemlich dünnflüssige Beschaffenheit hat, und kaum mehr als »Gelatine« bezeichnet werden kann, das Fest- und Krystallinischwerden bei $68\text{--}67^{\circ}$ beobachtet.

Dass solche höchst concentrirte Seifenlösungen, die indessen auf Moleküle umgerechnet für jedes Seifenmolekül noch eine ganz bedeutende Anzahl von Wassermolekülen einschliessen, um einige Grade höher fest werden, als verdünntere Seifenlösungen, bietet zu keiner

besonderen Bemerkung Anlass. Das wesentliche Resultat ist, dass auch bei den Gelatinen die Erstarrungstemperatur nicht höher ist, als für die freie Säure.

Hiernach kommt man unter Anwendung der bereits für sehr verdünnte Lösungen gegebenen Beweisführung nothwendigerweise zu dem Schluss, dass auch die in wenig Wasser colloïdal gelösten Seifen in hydrolytisch gespaltenem Zustande gelöst sind. Mit anderen Worten: die colloïdalen Seifenlösungen enthalten die gelösten Seifen in molekularem Zustand.

Für den genau untersuchten Fall ist hiermit der erste Satz bewiesen. Er zeigt sich aber in ähnlicher Art auch für das Hexadecylaminchlorhydrat und andere Colloïds substanzen als nothwendig zur einfachen Deutung der Erscheinungen.

2. Satz. Colloïdal verflüssigte Moleküle rotiren in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen.

Es bedarf kaum eines besonderen Hinweises darauf, dass der vorher entwickelte Satz, wonach colloïdale Lösungen die gelösten Substanzen in molekularem Zustande enthalten, sich mit Hülfe der Avogadro'schen Regel weder ableiten noch erklären lässt.

Allerdings kann man Einzelnes, was über Colloïde bekannt ist, in einen freilich sehr unsicheren Zusammenhang mit dem Avogadro'schen Satze bringen, wenn man annimmt, wie es schon öfter geschehen ist, dass »die Colloïde ein ausnehmend hohes Molekulargewicht besitzen.« Man sucht hierdurch die bekanntlich äusserst träge Hydrodiffusion der Colloïde, sowie ihre häufig ganz mangelnde Fähigkeit durch andere (für Krystalloïde leicht passirbare) Colloïde hindurchzugehen, in Uebereinstimmung mit den herrschenden Ansichten zu bringen. Mit ungefähr demselben Rechte könnte man nun aber auch sagen, dass ein Quecksilbertropfen¹ oder ein in Wasser suspendirter Oeltropfen ein ausnehmend hohes Molekulargewicht — die Summe aller in ihm vereinigten Atomgewichte — besitze; denn es fehlt bisher an jeder anderen wirklichen Erklärung für die Existenz des Quecksilber- oder Oeltropfens. Es wäre indessen völlig müssig, über solche Fragen zu discutiren, die, wie sich zeigen wird, einer experimentellen Entscheidung zugänglich sind. Ich will deshalb auch nur feststellen, dass die auf den Colloïdalzustand der Materie bezüglichen Fragen seit Graham's schöner Untersuchung durch die Anlehnung an das Avogadro'sche Gesetz dem Verständniss nicht näher gerückt worden sind.

Bekanntermaassen lässt sich dagegen das Gesamtverhalten krystalloïd gelöster Moleküle sehr gut deuten, wenn man annimmt, dass solchen Molekülen die Bewegungsart der Gasmoleküle zukommt. Man versteht dann die Erscheinungen der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung ohne Schwierigkeit und gewiss wird Niemand anstehen, diese Theorie als eine erfreuliche Erweiterung

unseres Gesichtskreises zu bezeichnen. Allein es wäre ein Trugschluss, wollte man, wozu heutigen Tages Einige neigen, die eben genannte Hypothese durch Umkehrung dahin erweitern, dass man sagte: allen in einer Flüssigkeit gelösten Molekülen kommt die Bewegungsart der Gasmoleküle zu, denn dann müsste man consequenterweise diese Annahme schliesslich für alle Flüssigkeitsmoleküle selbst machen, was sich sofort verbietet.

Ich verzichte demgemäss darauf, das Verhalten »colloïdal verflüssigter Moleküle« mit Hülfe der Avogadro'schen Regel und ihrer directen Folgerungen erschöpfend zu erklären, natürlich ohne die Brauchbarkeit der letzteren im obigen Sinne irgendwie zu bezweifeln. Dagegen stelle ich im Anschluss an meinen ersten Satz und im Hinblick auf das Problem der Entstehung organisirter Körper den weiteren Satz auf: »Colloïdal verflüssigte Moleküle rotiren in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen.« Man kann einen solchen Satz als eine Hypothese darbieten, deren Zulässigkeit sich aus dem Grade ihrer Nützlichkeit ergibt, und auf diesen Standpunkt will ich mich zunächst begeben. Es ist indessen keineswegs überflüssig, beizufügen, dass der Satz in einer etwas modificirten Fassung auch experimentell beweisbar ist. Ich werde auf diesen wesentlichen Punkt zurückkommen.

Durch die Annahme, dass colloïdal verflüssigte Moleküle in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen rotiren, sich also in einer Bewegungsart befinden, die (abgesehen von möglichen und wahrscheinlichen Zwischenformen) in ihrer ausgeprägten Form von derjenigen der Gasmoleküle principiell verschieden ist, lässt sich das Verhalten der sogenannten Colloïdssubstanzen ungezwungen erklären. Man begreift vor Allem sofort, dass Moleküle, deren Zustand vorzüglich in einer Rotation besteht, im Vergleich mit Gasmolekülen einen nur verschwindend geringen Druck ausüben und daher auch nur eine verschwindend kleine Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunkterhöhung veranlassen können. Es wird, wenn man meinen ersten Satz von den durch mich geprüften Salzen auch auf gelöste Stärke, Kieselsäurehydrat, Eisenoxydhydrat und ähnliche Substanzen ausdehnen will, überflüssig, zu der abnormen Behauptung zu schreiten, dass diese verflüssigten Körper noch Molekulargewichte von ca. 30—50000 besitzen. Verbindungen, deren »Polymoleküle« so gross wären, dürften nach allen Erfahrungen des Chemikers überhaupt nicht mehr löslich sein, ohne dass das Lösungsmittel ihren Complex vollständig aufspaltet. Indem wir also annehmen, dass auch colloïdal gelöste Substanzen nur solche Molekulargewichte haben, welche zu ihren freilich heute noch oft unbekannten chemischen Molekularformeln in einfachster Beziehung stehen, also höchstens mässige Multipeln der letzteren ausmachen, entfernen wir uns aber nur scheinbar vom Avogadro'schen Gesetz und nähern uns in Wirklichkeit wiederum dessen altbewährten Consequenzen.

Maassgebend für den Werth der obigen Hypothese über den Colloïdazustand ist die Art, wie sie sich zu einer von dessen wichtigsten Aeusserungen, der Entstehung organisirter Körper, stellt. Diese Erscheinungen bleiben unerklärt, wenn man im Anschluss an die ältere Vorstellung von höchst complicirten Polymolekülen oder Micellen annimmt, dass z. B. in einer Stärkelösung ausserordentlich viele Stärketropfchen von äusserster Feinheit suspendirt seien (was ja den Wegfall einer Siedepunkterhöhung vielleicht erklären könnte).

Eine colloïdale Lösung von beliebiger Grösse verhält sich scheinbar nicht nur wie der Sitz sehr vieler feinsten Tropfchen von für sich vielleicht enormer Molekulargrösse: sie erscheint sogar wie die Lösung eines einzigen, ihren Raum ganz erfüllenden Moleküls (die scheinbare Molekulargrösse colloïdal gelöster Substanzen nähert sich ∞). In Wirklichkeit erklärt sich dies aber in sehr einfacher Weise. Indem der zweite Satz besagt, dass colloïdal gelöste Moleküle sich in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen bewegen (rotiren), versteht es sich als eine Folgerung dieses Satzes von selbst, dass solche Oberflächen durch die colloïdalen Moleküle schliesslich, wenn deren im Verhältniss zum Lösungsmittel genügend vorhanden sind, ganz bedeckt werden müssen; das Innere füllt sich dann mit dem reinen Lösungsmittel. Es kommen dergestalt sehr kleine, von den häufig beobachteten und discutirten mikroskopischen Bläschen, als von Gebilden höherer Ordnung durchaus zu unterscheidende »molekulare Bläschen« zu Stande, deren sämmtliche Componenten sich im flüssigen Zustande befinden und daher z. B. siedendem Wasser einen nur unmerklichen Widerstand entgegensetzen. Für die Entstehung solcher molekularen Bläschen, die man unter Berücksichtigung biologischer Gesichtspunkte »protocellare Bläschen« nennen kann, ist übrigens das Lösungsmittel ebenso wesentlich, als die colloïdal gelöste Substanz. Wenn man sich nun auch sehr wohl ein einzelnes Protocellarbläschen vorstellen kann, in der Praxis wird man, ganz wie bei den Molekülen, gewöhnlich mit einer Vielheit solcher Gebilde zu thun haben. Die Wände der benachbarten Bläschen können dann zusammenfliessen und sich z. B. in die bekannte stabilste polygonale (dodekaëdrische) Gleichgewichtslage begeben, bei welcher je zwei Bläschen eine Fläche gemein haben, während je drei Bläschen sich in einer Kante berühren.

In diesem Sinne kann man mit aller Bestimmtheit von der molekularen Structur einer colloïdalen Lösung oder Gelatine sprechen. Bei gleicher Grösse und Beschaffenheit der Protocellarbläschen, ist eine solche Lösung »homogen.« Ebenso kann man auch von der Structur einer Seifenblase reden, dieses bisher so räthselhaften Gebildes: dasselbe wird durch ein Netz protocellarer Bläschen erzeugt, deren Zusammenhang auf der Gemeinsamkeit der Wände benachbarter Bläschen beruht. Sonach präexistirt die Seifenblase in der colloïdalen Lösung.

Wenn diese Annahmen richtig sind, dann muss man im Stande sein, ausser den altbekannten Seifenblasen auch isolirte »Colloidblasen« der verschiedensten Art, als primitivste Form organisirter Körper, herzustellen. Man kann dabei jedoch nicht so einfach verfahren wie beim Blasen gewöhnlicher Oelseifeblasen, die man infolge des von mir genauer untersuchten Bestehens der Natriumoleatlösung bis zur Eistemperatur in jedem kühlen Raume machen kann; man muss sich vielmehr vor Allem nach der »Colloidtemperatur«, d. h. nach derjenigen Temperatur richten, bei welcher die colloidale Lösung der betreffenden Substanz existenzfähig zu werden beginnt. Ich bediene mich daher für solche Versuche eines grossen, trockenschrank-ähnlichen und heizbaren Kupferwürfels mit Glaswänden, auf dessen mit kreisrunden Ausschnitten versehenem Boden kleine Porzellanschalen mit der betreffenden Lösung oder mit Wasser zum Feuchthalten der Luft, erwärmt werden können. Durch Tubulaturen des abhebbaren Kupferdeckels eingeführte Thermometer zeigen die Temperatur der Lösung und der Luft an. Man kann sich in einem solchen Raum leicht davon überzeugen, dass z. B. isolirbare Natriumstearatblasen erst bei ca. 60° , je nach Concentration der Lösung, sowie in entsprechend warmer und feuchter Luft existenzfähig sind. Auch mit einer warmen Lösung von Hexadecylaminchlorhydrat, aber auch hier nur in der Wärme, bekommt man auf die altbekannte Weise grosse Colloidblasen, vollkommen ähnlich der gewöhnlichen Seifenblase. Es giebt wohl keinen elementarer Weg auf dem sich zeigen liesse, warum lebende Organismen für ihre Existenz einer bestimmten, meist etwas erhöhten Temperatur bedürfen.

Dass derartige Versuche trotz ihrer grossen Einfachheit sich auch für die Chemie verwerthen lassen, hoffe ich bald zeigen zu können.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

Berichtigungen.

- Jahrg. 29, Heft 6, S. 929, Z. 28 v. o. lies: »Verfahren zunächst bromirt. Es bildet sich dabei Bromisopropyl-« statt »Verfahren bromirt und aus der dabei sich bildenden Bromisopropyl-«
- » 29, » 6, S. 892, Z. 12 v. o. lies: »mächtig sind, publicirt,« statt »mächtig sind«.
- » 29, » 6, S. 993, Z. 18—20 v. o. lies: »Aus beiden Isomeren entsteht dabei ein Diacetylderivat von der Formel $C_7H_5NO(OCOCH_3)_2$ « statt »Aus beiden Isomeren entsteht dabei ein Monoacetylderivat von der Formel $C_7H_5NO_2(OCOCH_3) + 2H_2O$.