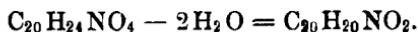
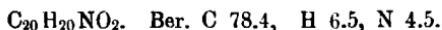


Staphisagroïdin heissen möge; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_{20}NO_2$ gegeben, ihre Bildung erläutert durch die Gleichung:



0.0972 g Sbst.: 0.2526 g CO_2 , 0.0588 g H_2O .

0.1056 g Sbst.: 3.8 ccm N (21°, 749 mm).



Gef. » 77.95, » 6.7, » 4.05.

Aus der salzauren Lösung dieser Base wurde durch Goldchlorid ein Salz erhalten, welches amorph war und bis 270° nicht schmolz.

0.0984 g Sbst.: 0.0298 g Au.



In einer ähnlichen Beziehung wie Staphisagroïn und Staphisagroïdin stehen übrigens Delphinin, $C_{22}H_{35}NO_6$, und Staphisagrin, $C_{22}H_{33}NO_5$.

Noch sei bemerkt, dass das Staphisagroïn keine von den Farben-reactionen giebt, durch welche die schon länger bekannten Delphinium-alkaloïde ausgezeichnet sind.

Breslau, im Mai 1899.

244. F. Krafft:

Ueber das Sieden wässriger colloïdaler Salzlösungen.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Die in dieser und den nachfolgenden Mittheilungen niedergelegten Beobachtungen liefern den Beweis dafür, dass die von mir¹⁾ aufgestellte »Theorie colloïdaler Lösungen« sich dazu eignet, weiteren Versuchen über Colloïdsubstanzen als Grundlage zu dienen. — Ich habe, unterstützt von meinen Mitarbeitern, gezeigt, dass die Natriumsalze der höheren Fettsäuren, also die Natronseifen in reinem Zustande, je nach Umständen²⁾ das Verhalten von »Krystalloïden«, oder dasjenige von »Colloïden« aufweisen: diese früher unbekannte Mittelstellung nicht nur der genannten, sondern auch, wie bereits angedeutet, zahlloser anderer Salze zwischen die zwei einander oft unvermittelt gegenüber gestellten Körperflassen der Krystalloïde und Colloïde gestattet deren natürliche Verschmelzung. Sie erlaubt namentlich, da es sich um Körper von so einfacher Zusammensetzung handelt, aus dem Problem colloïdaler Lösungen, sowie aus demjenigen organisirter Membrane alle die unbekannten Grössen zu entfernen, deren Eliminirung keinem Anderen als dem Chemiker zufällt.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1884.

²⁾ Diese Berichte 28, 2566 u. 2573.

Die höheren Kohlehydrate und die Eiweissstoffe krystallisiren unter den üblichen Bedingungen schwierig oder garnicht, sie und ihre nächsten Derivate sind selbst im absoluten Vacuum nicht flüchtig und deshalb wurden diese wichtigen Substanzen noch viel zu wenig untersucht, um bei der Lösung einer Aufgabe, die ihrem Wesen nach jedenfalls mechanischen Charakters ist, als brauchbare Objecte dienen zu können. Viel eher erscheint umgekehrt die genaue Kenntniss des colloidalen Zustandes als Vorbedingung für das Studium jener beiden Körperklassen. Schon von diesem Gesichtspunkte aus rechtfertigt sich das eingehende Studium der Fettkörper in der vorliegenden Richtung.

Den Colloïdcharakter der Seifen, und damit auch der überwiegenden Mehrzahl aller hochmolekularen Salze, habe ich theilweise aus der nach meiner Wahrnehmung nahezu ganz fehlenden Siedepunktserhöhung ihrer wässrigen Lösungen abgeleitet. Ich stelle durchaus nicht in Abrede, dass diese Thatsache mit den seit etwas länger als einem Jahrzehnt häufig vorgetragenen, für Salzlösungen bekanntlich ansehnliche Siedepunktserhöhungenfordernden, theoretischen Anschauungen unvereinbar zu sein scheint: von jenen Ansichten wird in der That, wenn meine Beobachtungen richtig sind, nur ein kleiner Bruchtheil aller natürlichen Erscheinungen, die sich ja meistens in colloidalen wässrigen Lösungen abspielen, dem Verständniss näher gebracht. Als nebensächlich für meine Ziele hätte ich indessen diesen Umstand auch jetzt ebenso wenig hervorgehoben, wie früher, wenn man nicht den heutigen physikalisch-chemischen Standpunkt und einige höchst unzweckmässig ausgeführte Versuche¹⁾ für ausreichend erachtet hätte, um die von mir aufgefundenen Thatsachen und die daraus abgeleiteten Ansichten durch die Bemerkung zu beseitigen: es sei nicht möglich, concentrirte wässrige Seifenlösungen zu normalem Sieden zu erhitzen.

Demgegenüber berichte ich zunächst über einige Versuche der letzten Wochen, die, mit sehr reinen Präparaten ausgeführt, eine unzweideutige experimentelle Bestätigung jener meiner Angabe sind, nach welcher die Siedetemperatur hinlänglich concetrirter wässriger Seifenlösungen mit derjenigen des reinen Wassers nahezu ganz übereinstimmt. Um hiureichend verständlich zu sein, stelle ich mich zu dem Zwecke möglichst auf den heutigen physikalisch-chemischen Standpunkt und zeige nachstehend, dass wässrige Seifenlösungen, die trotz lebhaften Siedens doch nur die Temperatur des siedenden reinen Wassers haben, nach dem Eintragen abgewogener Salzmengen (beispielsweise von Chlornatrium) innerhalb einer bei glattem Arbeiten nur nach Secunden zählenden Zeit, ohne sichtbare Aenderungen ihrer

¹⁾ L. Kahlenberg und O. Schreiner, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 552.

Beschaffenheit und innerhalb verschwindender Fehlerngrenzen genau gerade diejenigen Siedepunktserhöhungen geben, welche von eben denselben abgewogenen Salzmengen (also z. B. dem Chlornatrium) mit einer entsprechenden Quantität reinen siedenden Wassers erfahrungs-gemäss hervorgebracht werden müssten. Hieraus folgt in unbestreitbarer Weise, dass Seifen (und ebenso andere colloïdale Salze) innerhalb weiter Concentrationsgrenzen die Temperatur des siedenden Wassers nicht merklich erhöhen, obwohl die Versuchsbedingungen eine fast momentane Erhöhung gestatten würden — wie ich das übrigens bereits früher festgestellt habe.

Die höheren Fettsäuren, welche zu den Versuchen dienten, wurden, da käufliche Präparate den vermittelst der von mir angegebenen Methoden leicht erreichbaren Grad der Reinheit in der Regel nicht besitzen, mit Hülfe derselben durch die HHrn. W. Hofmann und M. Stoecker dargestellt oder gereinigt. Um die Natronseifen zu bereiten, löst man die für ein gewisses Säurequantum berechnete und unter Steinöl genau abgewogene Menge blanken Metalls in einem geeigneten Quantum absoluten Alkohols (von letzterem wenig für die Oleate, viel für die Stearate) auf und vermischt die warme Alkoholatlösung, die nöthigenfalls rasch von Carbonatspuren abfiltrirt wird, mit der ebenfalls erwärmten alkoholischen Lösung der Säure: gründliche Digestion, nöthigenfalls auch Zerreiben des Breies in einem geräumigen Mörser sichern die homogene Beschaffenheit des Präparats. Die Kaliseifen gewinnt man ganz ebenso unter Verwendung genau abgewogenen metallischen Kaliums, mit Beobachtung der hier nothwendigen Vorsicht. Die ausgeschiedenen Seifen werden abgesaugt, ausgepresst und im Vacuumexsiccatore getrocknet (Evacuiren mit der v. Babo'schen Quecksilberpumpe bis auf ca. 1 mm unter Einschaltung eines Absorptionssystems für die Alkoholdämpfe ist hier wie in ähnlichen Fällen sehr zu empfehlen — das Präparat ist statt in 1—2 Tagen dann in kürzester Frist absolut trocken). Aus den gepulverten Seifen erhält man die mit heissem Wasser leicht quellenden und zergehenden Pastillen durch nicht zu starkes Zuschrauben der Presse.

Ich theile nachstehend sämmtliche Versuche mit, die ich zur Feststellung des wahren Siedens colloïdaler Seifenlösungen mit den HHrn. E. Blanck und R. Seldis ausgeführt habe; nicht alle sind gleich elegant, was bei einer zum ersten Male ausgeführten, etwas complicirten Manipulation ganz natürlich ist, — aber kein Versuch wurde angestellt, welcher nicht Beweiskraft für die Richtigkeit meiner früheren Angaben hätte.

Eine Abänderung des gewöhnlichen Siedeapparats ist für Durchführung der Versuche völlig überflüssig: der Apparat, bei dem ein weiter, starkwandiger Siedecylinder mit Siedestift aus Platin und mit seitlichem Ansatz für den Kühler und das Einwerfen der Substanzen

in einen doppelwändigen, mit dem nämlichen Lösungsmittel beschickten Glasmantel eingesetzt und auf den bekannten Tisch aus Asbestpappe gestellt wird, reicht bei sachgemässer Arbeit vollständig aus, um das mehr oder weniger vollkommene Ausbleiben einer Siedepunktserhöhung beim Kochen colloidaler Lösungen zu demonstrieren. Man hat jedoch durch sorgfältigste Umwickelung des Siedecylinders am unteren Ende mit einem etwa 3—4 cm breiten Streifen aus glattem Asbestpapier, sowie durch festes Eindrücken von Asbest in die Austrittstelle des Siedecylinders aus dem Dampfmantel, das Eindringen von Heizgasen zwischen Cylinder und Glasmantel völlig auszuschliessen: ein Hinausziehen des nach Beendigung des Versuchs sehr fest im Mantel sitzenden Cylinders gelingt unschwer durch Befeuchten des Asbestpapiers. Die Heizung geschieht mit Hülfe eines Kranzbrenners, dessen volle Wirkung gegen den Boden des äusseren Glasmantels (in welchem das Wasser auf's Lebhafteste sieden muss) gerichtet wird und dann schon fast ausreicht, auch das Wasser des inneren Siedecylinders zu ruhigem Kochen zu bringen; außerdem wird jedoch unter den letzteren in einige Entfernung ein kleiner Bunsenbrenner (Sparbrenner) mit 10—15 mm hoher Flamme gestellt, bei welcher Anordnung man selbst mit grösseren krystalloïden Salzmengen in kürzester Frist die zu erwartende Steigerung erhält. Völlkommen verfehlt würde es jedoch sein, für das normale Sieden der meisten colloidalen Lösungen in das Wasser des Siedecylinders in üblicher Weise Glasperlen oder gar feinkörnige Granaten bis zu einer Höhe von 4—5 cm aufzuschichten: Trockenlegung der Colloidsubstanz um die Perlen oder Granaten und völlige Störung des Siedeversuchs ist dann meist unvermeidlich. Man beschränkt sich daher zweckmässig auf eine 12—15 mm hohe Schicht aus grossen Glasperlen, zwischen denen die siedende Colloidlösung selbst bei grösserer Concentration ungehindert circuliren kann; hat man endlich den Apparat durch Abspülen aller Theile mit verdünntem Ammoniak von den letzten Fettspuren befreit, danu verursacht die Einstellung des Thermometers weder für reines Wasser, noch für irgend welche Lösungen Schwierigkeiten.

Natronseifen. 1. Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2Na$.

Im Siedecylinder befanden sich 30 g Wasser und 6 g Glasperlen; das siedende Wasser war um 11^h 43' eingestellt bei 1.697°.

Erster Einwurf 3.17 g Natriumpalmitat; Einstellung des Wassers nach völligem Zergehen der Seife von 11^h 52' bis 12^h 3' constant bei 1.718°.

Zweiter Einwurf 1.54 g Natriumpalmitat; Einstellung des Wassers von 12^h 14' bis 12^h 19' constant bei 1.744°.

Dritter Einwurf 1.77 g Natriumpalmitat; Einstellung des Wassers von 12^h 27' b's 12^h 30' constant bei 1.762°.

Vierter Einwurf 1.40 g Natriumpalmitat; Einstellung des Wassers noch vor der völligen Lösung des letzten Einwurfs vorübergehend 1.779° bis 1.780°; maximale Steigerung durch das eingeworfene Natriumpalmitat 0.083°.

Für die eingetragene Salzmenge von 7.88 g berechnet sich unter der Annahme von Spaltung des Moleküls in der wässrigen Lösung eine mehr als zehnmal grössere Siedepunktserhöhung, und selbst für den durchaus unwahrscheinlichen (s. u.) Fall von Doppelmolekülen, $2 C_{16}H_{31}O_2Na$, wäre noch eine Erhöhung von 0.23° zu erwarten gewesen. Während das zuletzt eingeworfene Palmitat in Lösung ging, erfolgte langsames Sinken des Thermometers bis auf schliesslich etwa 1.692° — also nahezu die Anfangsstellung. Während der ganzen Versuchszeit schwankte der Luftdruck nur um 0.1—0.3 mm. Eine direkte Gewissheit über ganz homogene Beschaffenheit der Salzlösung bis zum Boden des Gefässes ist zwar bei diesem ersten Versuch nicht erhalten worden; dass aber die zähe Salzlösung sich bis zuletzt in mindestens sehr annähernd normalem Sieden befand, ergiebt sich aus ihrem Verhalten beim Eintragen von Chlornatrium.

Es wurde in einem passenden Stöpselgläschen, den locker eingeschliffenen Stöpsel nach abwärts gerichtet, durch das Kühlrohr hindurch eingegeben 0.2294 g Chlornatrium gelöst in 1.1 g Wasser. Zunächst trat rasche Abkühlung der siedenden Seifenlösung ein, nach 30 Secunden aber zeigte das Thermometer bereits wieder 1.70°, nach 1 Minute 1.80°, nach 90 Secunden 1.84°. Bis zu diesem Punkte siedete die Seifenlösung anscheinend so gut wie unverändert weiter, und für das eingeworfene Chlornatrium würde sich, p wie gewöhnlich aus dem Trockengewicht der eingebrachten Salzmenge berechnet, $M = 26.2$ ergeben, während man 29.2 finden sollte. M wurde also als ein Geringes zu klein gefunden, wegen offenbar schon spurenweise beginnender Aussalzung von etwas resisterenteren Membranen; die letzteren wurden schliesslich deutlich sichtbar, und die fortsiedende Lösung begann merklicher zu gelatiniren, indem das Thermometer nach 150 Secunden auf 1.860° (M für Chlornatrium jetzt berechnet = 24) stieg; als die Seifenlösung noch etwas dicker und opaker wurde, zugleich aber dem Wasserdampf mehr Durchgänge gestattete, sank das Thermometer wieder auf 1.853, wo der Siedepunkt dauernd blieb.

Dieser erste Versuch zeigt, wegen des benutzten, nicht völlig normalen Materials (gef. 7.88 und 7.8 pCt. Na, ber. 8.27 pCt. für $C_{16}H_{31}O_2Na$), am deutlichsten die Schwierigkeiten, auf die man bei derartigen Arbeiten stossen kann, und soll gerade deshalb nicht weggelassen werden; wesentlich schärfer durchgeführt und theilweise völlig einwandfreie Beweise für die colloïdale Natur siedender Seifenlösungen sind jedoch sämmtliche weiterhin ausgeführte Versuche.

2. Erucasaures Natrium, $C_{29}H_{41}O_2Na$.

I. Im Siedecylinder befanden sich 30.65 g Wasser und 6 g Perlen; die Einstellung des siedenden Wassers um 4^h 44' war 2.168°.

Es wurden Pastillen von Natriumerucat (0.5805 g erucasaures Natron gaben 0.1103 g Na_2SO_4 ; 6.16 pCt. Na gef., 6.39 pCt. ber.) im Gewicht von

2.13 g eingeworfen, welche eine immer stärker werdende Quellung zeigten und zuletzt sehr langsam zergingen. Während anfänglich das Thermometer auf 2.142° gesunken war, befand es sich um 5^h 28' bei 2.172° und um 5^h 40' bei 2.185°. Der Stand des Thermometers schien sich nun fast nicht mehr zu ändern und die sehr geringe Erhöhung um 0.017° überhaupt nur dadurch veranlasst worden zu sein, dass der Luftdruck während der Versuchszeit um fast 1 mm gestiegen war. Bei sogen. normaler Siedepunktserhöhung, falls das erucasaure Salz unter Spaltung in krystallöide Componenten gelöst worden wäre, hätte die Temperatur um 0.200° steigen sollen.

In die bei 2.185° siedende Seifenlösung wurde nun um 5^h 45' eine Lösung von 0.2024 g Chlornatrium in 0.9 g Wasser, in einem sich leicht nach unten öffnenden Stöpselgläschen, eingeworfen. Nach 60 Secunden stand das (anfangs beträchtlich durch die Abkühlung gesunkene) Thermometer bereits bei 2.300° und nach 120 Secunden stationär bei 2.310°. Das Molekulargewicht des Chlornatriums hatte sich somit bei diesem Versuch, wieder in der jetzt üblichen Weise berechnet, zu 27 (statt 29.2) ergeben. Die Lösung der in Wasser schwer löslichen Seife schäumte nach wie vor dem Salzeinwurf bis zum seitlichen Kübler, wo der Schaum, in Form von Condensation des Wasserdampfes, zusammenfiel. Bei bedeutend länger fortgesetztem Sieden stieg das Thermometer, trotz zunehmenden Luftdrucks, nicht über 2.316°.

II. Bei einem zweiten Siedeversuch mit erucasaurem Natrium war der Barometerstand sehr gleichmäßig 768 mm, in Folge dessen differirte diesmal die Temperatur der lebhaft siedenden, zehnprozentigen Seifenlösung von derjenigen des reinen siedenden Wassers nur um 0.001°, d. h. beide Temperaturen waren innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen identisch: für eine nunmehr eingeworfene Bromkaliummenge wurde bei rasch erzielter Siedepunktserhöhung 68 (statt 59.5) gefunden — und somit auch in diesem Falle der objective Beweis für das normale Sieden der colloidalen Seifenlösung erbracht.

Im Siedecylinder befanden sich diesmal 30 g Wasser und 6 g Glasperlen; das siedende Wasser hatte sich um 3^h 32' constant auf 2.550° eingestellt. Es wurden jetzt Pastillen von Natriumerucat im Gesamtgewicht von 3.0287 g eingeworfen; das Thermometer schwankte bei der allmählich eintretenden Quellung und Lösung der Seife innerhalb geringer Grenzen, nämlich von 2.54—2.57°, stand aber schliesslich von 4^h 5' bis 4^h 30' stets zwischen 2.550° und 2.553°, zuletzt fast unbeweglich bei 2.551°. Die Identität der Temperatur des siedenden Wassers und der Seifenlösung ist fast vollkommen: welchen Fehler die Niveausteigerung des siedenden Wassers, nach dem Eintragen der Colloidsubstanz, veranlasst, und ob ein solcher in der colloidalen Lösung überhaupt vorhanden und messbar ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Dass aber die Seifenlösung, obwohl sie nur die Siedetemperatur des reinen Wassers hatte, in wirklich lebhaftem, recht normalem Sieden war, ergab sich auch daraus, dass die Temperatur des Schaums, weit über der Flüssigkeit, nämlich unten im Kühlrohr durch ein besonderes Thermometer gemessen, noch 100.3° betrug, was für den angegebenen Barometerstand genau die Siedetemperatur des reinen Wassers ist. Die Temperatur der siedenden Lösung von erucasaurem Natrium hätte, wenn das Salz unter Spaltung in krystallöide Componenten gelöst worden wäre, um 0.295° statt um 0.001° steigen sollen.

Um 4^h 31' wurden im abwärts gerichteten, sich in der siedenden Flüssigkeit durch die Ausdehnung des Inhalts sofort öffnenden Stöpselgläschen 0.37725 g Bromkalium in 0.9 g Wasser gelöst eingeworfen; das Salz verursachte an der Ausflussstelle Anfangs eine flockige Ausscheidung der Seife; hierauf wurde die Lösung wieder klar und stand um 4^h 36' minutenlang bei 2.645° ein, woraus sich für das eingeworfene Bromkalium das Molekulargewicht 68 ergiebt (statt 59.5, in beiden Fällen wie jetzt üblich berechnet).

3. Oelsaures Natrium, C₁₈H₃₃O₂Na.

Das ölsaure Natrium wird von siedendem Wasser uugleich leichter und zu einer weit dünnflüssigeren Lösung aufgenommen, als Natriumpalmitat und Natriumerucat. Der Versuch, bei sehr ruhigem Barometerstande (764.4 mm) ausgeführt, verlief daher in diesem Falle äusserst glatt. Das benutzte Salz wurde analysirt: 0.5000 g Natriumoleat gaben 0.11622 g Na₂SO₄; gef. 7.54 pCt., ber. 7.57 pCt. Na.

Im Siederohr wurden 30 g Wasser über der gewöhnlichen Menge von Glasperlen und mit den stets beobachteten Vorsichtsmaassregeln erhitzt. Das Wasser kochte constant bei 2.435° und wurden 5.06175 g ölsaures Natrium in Pastillen um 4^h 14' auf einmal eingeworfen. Die deutlich verfolgbare Quellung und das völlige Zergehen der Seife im siedenden Lösungsmittel dauerte etwa 17 Minuten; um 4^h 31' stand das Thermometer dann wieder genau bei 2.435° und hatte seinen Stand auch um 4^h 43' nicht verändert. Ein Höherdrehen der kleinen, mehrere Centimeter unter dem Platinstift des Siedecylinders befindlichen Flamme änderte nichts an der Siedetemperatur. Die Natriumoleatlösung hätte indessen, bei normaler Erhöhung und Dissociation des Salzes 0.58° höher als das Wasser, mithin nicht mehr bei 2.435°, wie es der Fall war, sondern bei 3.015° sieden sollen.

Um 4^h 43' wurde in die unter reichlicher Dampfentwicklung siedende, dünnflüssige Seifenlösung 0.2995 g Chlornatrium in 0.9 ccm Wasser nahezu gelöst, im abwärts gekehrten Stöpselgläschen eingeworfen. Nach wenigen Minuten war alles Kochsalz aus dem Stöpselgläschen herausgewaschen und es erfolgte dann sehr rasch Einstellung des Thermometers auf 2.600°, ein Stand, der bei fortgesetztem, regelmässigem und lebhaftem Sieden sich nicht mehr änderte. Aus der Erhöhung um 0.165° berechnet sich für das Kochsalz in üblicher Weise als Molekulargewicht = 30.8 (statt 29.2). Eine Aussalzung der Seife war nicht zu bemerken, nur wurde das Schäumen etwas stärker, als vor dem Salzeinwurf, wo es ganz mässig gewesen war; dieser letztere, übrigens nur bei genauer Beobachtung wahrnehmbare Vorgang ist wohl die Folge einer beginnenden Verdickung der Seifenmembranen durch die eingebrachte Kochsalzlösung. Jedenfalls demonstriert der vorliegende Versuch in eleganter Weise das sehr verschiedene Verhalten krystalloider und colloidaler Salzlösungen.

Kaliseifen. 1. Kaliumoleat, C₁₈H₃₃O₂K.

Ich habe die Gelegenheit benutzt, auch die Kaliseifen, die bekanntlich in höherem Maasse, als die Natronseifen gelatinebildend sind, und deren colloidale Eigenschaften nach dem Vorausgehenden von

vornherein nicht zu bezweifeln waren, einigen Siedeversuchen zu unterwerfen. Die Lösung der Kaliseifen in heissem Wasser erfolgt verhältnissmässig rasch, die Lösungen behalten den Siedepunkt des reinen Wassers während der ganzen Versuchsdauer mit noch grösserer Schärfe, als die Natronseifen, und wenn die Seifenlösung noch nicht allzu dick und membranbildend ist, giebt die Probe durch Einwerfen anorganischer Salze sofort für diese letzteren dieselbe Siedepunkts erhöhung, wie mit reinem siedendem Wasser.

Das Kaliumoleat, aus reiner Oelsäure und einer Auflösung von metallischem Kalium in absolutem Alkohol gewonnen, enthielt der Analyse zu Folge 12.02 pCt. Kalium, während sich für die Formel $C_{18}H_{33}O_2K = 12.21$ pCt. Kalium berechnen. Mit diesem Präparat wurden zwei Siedeversuche ausgeführt, welche über die colloïdale Beschaffenheit der vorliegenden wässrigen Oleatlösungen nicht den geringsten Zweifel lassen.

I. Im Siedecylinder befanden sich 30 g Wasser und 6 g Glasperlen, das regelmässig siedende Wasser stand bei 1.960° der abgekürzten Skale des Normalthermometers ein. Die Flamme des kleinen, direct unterhalb des Siedecylinders mit Platinstift befindlichen Sparbrenners wurde jetzt um das Doppelte vergrössert, worauf die Wassertemperatur mit kleinen Schwankungen, unter äusserst heftigem Sieden und lebhaftem Emporschleudern der Perlen, noch um ein Geringes, nämlich bis auf ca. 1.975° stieg. Um 12^h 20' wurden 3 g Kaliumoleat in Form lockerer Pastillen auf einmal eingebracht; die Seife zeigte sehr rasche Quellung und Zergehen in dem siedenden Wasser. 12^h 25' war die Temperatur schon wieder 1.960° und stand um 12^h 28' constant bei 1.965°, indem die nunmehr wasserhelle Lösung in überaus lebhaftem Sieden war, unter Entwicklung zahlreicher Dampfblasen. Die Lösung des ölsauren Kaliums siedet also fast vollkommen genau wie reines Wasser, während bei normaler Steigerung unter Dissociation der angewandten Kaliumoleatmenge die wässrige Lösung um 0.328° höher als das reine Wasser, nämlich bei ca. 2.288° der benutzten Skale, hätte sieden sollen. Als die Einstellung bei 1.965° bis 12^h 34' vollkommen constant geblieben war, wurden 0.3 g Chlornatrium in 1 ccm Wasser gelöst eingeworfen; hierbei blieb das an einem Faden hängende und abwärts gerichtete Stöpselgläschen, in welchem sich die Salzlösung befand, kurze Zeit in dem aus der Seifenlösung ausströmenden Dämpfen, wodurch es vorgewärmt wurde, ohne sich zu öffnen. Nunmehr wurde das Stöpselgläschen mit der Kochsalzlösung in die siedende Kaliumoleatlösung hinabgelassen, worauf es sich sofort öffnete und ausfloss. Nach 20 Secunden war der Stand des Thermometers ca. 2.000°, nach 30 Secunden genau 2.100° wo er während 15 Minuten unter lebhaftem, aber regelmässigem Sieden unverändert verblieb. Die in üblicher Weise, nach der Einstellung des Thermometers, ausgeführte Berechnung für das Molekulargewicht des eingeworfenen Chlorids gab die Zahl 37, also etwas zu hoch für Chlornatrium; in der Lösung wird sich das Kochsalz mit der Kaliseife zu Chlorkalium und Natronseife umgesetzt haben. Jedenfalls zeigt die Schnelligkeit der Siedepunkterhöhung, dass die Seifenlösung sich in vollem Sieden befand, obwohl der Schaum nach dem Einwurf des Kochsalzes nicht sehr hoch stieg. Der

Inhalt des Siederohres gestand beim Erkalten zu einer völlig transparenten, elastischen Gelatine.

II. Ein zweiter Versuch mit einer verdünnteren Kaliumoleatlösung ergab (wie zu erwarten) ein noch schärferes Resultat. In 30 g siedendem Wasser wurden 1.812 g Kaliumoleat gelöst, wobei das Thermometer ohne merkliche Veränderung auf 2.220° stand; der Einwurf von 0.302 g Bromkalium, in 1 ccm Wasser gelöst, erhöhte die Siedetemperatur nach wenigen Minuten auf 2.306°, wo sie lange verblieb. Für das eingeworfene Bromkalium wird hieraus nach der jetzt üblichen Berechnung das Molekulargewicht 59.4 gefunden, während das Molekulargewicht des Bromkaliums fast genau das Doppelte, nämlich 119 beträgt. Bromkalium erhöht mithin den Siedepunkt einer nicht zu concentrirten, siedenden Kaliumoleatlösung, die ihrerseits ganz wie reines Wasser siedet, genau wie denjenigen dieses letzteren für sich allein.

2. Erucasaures Kalium, $C_{22}H_{11}O_2K$.

Das in der angegebenen Art dargestellte Salz ergab bei der Analyse einen Kaliumgehalt von 10.21 pCt., während sich für die obige Formel 10.41 pCt. Kalium berechnen. 30 g siedenden Wassers standen bei 2.385°; um 3^h 59' wurden 2.14 g Kaliumerucat eingeworfen, welches nach 16 Minuten unter Einstellung des Thermometers auf 2.370° völlig zergangen war; nach weiteren 25 Minuten war das Thermometer constant bei 2.370°. Während des Versuches war der Barometerstand um ca. 0.8 mm gesunken, woraus sich wohl das geringe Sinken des Thermometers um 0.015° erklärt.

Erucasaures Kalium, in noch reichlicherer Menge in Wasser gelöst, gibt eine sehr dicke Seifenlösung, in welcher die regelmässige Dampfentwickelung und constante Temperatureinstellung bereits auf Schwierigkeiten stösst; sowohl das erhitzte Wasser wie der Dampf haben in diesem Falle ersichtlich bereits gegen relativ dicke Membranen anzukämpfen, woraus sich ihre Ueberhitzung, wie im analogen Falle für alle colloidalen Lösungen, als Folge einer Einschliessung in Membranen erklärt. Bei dem folgenden letzten Versuch mit Kaliumstearat wurde dieses leicht verständliche Verhalten absichtlich durch reichliche Einwürfe nochmals herbeigeführt, und festgestellt, dass dann — wenn der entwickelte Dampf ebensolche stärkere Membranen zu sprengen hat — in Folge der geleisteten Arbeit und Abkühlung des Dampfes auch eine Erhöhung der Siedetemperatur der colloidalen Lösung durch eingeworfenes krystalloides Salz schliesslich nicht mehr eintritt. Aus meiner Theorie der colloidalen Lösungen erklären sich alle diese Erscheinungen in der denkbar einfachsten Weise.

3. Steariusaures Kalium, $C_{18}H_{35}O_2K$.

Stearinsaures Kalium, aus völlig reiner Stearinäure mit metallischem Kalium dargestellt und durch die Analyse geprüft (gefunden 12.25 pCt. K, berechnet 12.14 pCt. für $C_{18}H_{35}O_2K$), wurde während eines sehr gleichmässigen Barometerstandes portionenweise in 30 g lebhaft siedenden Wassers eingetragen, das bei einer Temperatur von 2.434° der abgekürzten Skale einstand. Erster Einwurf von 0.2775 g Pastillen um 11^h 48'; nach Einstellung der

nur etwa 1 cm hoch schäumenden, schwach getrübten Lösung auf 2.438° geschah ein zweiter Einwurf von 0.4645 g Pastillen um 11^h 59'; nach nunmehriger Einstellung auf 2.441° erfolgte der dritte Einwurf von 0.769 g Pastillen um 12^h 10', worauf die Lösung wieder klar wurde und 2—3 cm hoch schäumte; das Thermometer blieb jetzt constant bei 2.448°, worauf um 12^h 30' nochmals 1.1265 g Pastillen eingegeben wurden. Nach deren Lösung blieb die Temperatur bei 2.446°, und stieg auch nach einem fünften Einwurf von 1.178 g nicht höher als auf 2.449°.

Die Lösung mit insgesammt 3.8155 g Kaliumstearat wurde jedoch so dick (was nanentlich daher führt, dass zwischen dem Siedepunkt des Wassers und dem Schmelzpunkt der Stearinsäure nur eine Temperaturdifferenz von 31° liegt), dass auf Zusatz von 0.299 g Bromkalium, in 1 ccm Wasser gelöst, eine Aussalzung bereits begann, die Dampfblasen durch die unter Bildung dickwandigen Schaumes kochende Lösung sich mühsam hindurchkämpften und das Thermometer, trotz verstärkter Heizung, auf 2.433° sank.

Der Versuch zeigt, im Anschluss an das Vorausgehende, zwar deutlich, dass Kaliumstearat den Siedepunkt des Wassers ebenso wenig erhöht, wie andere Colloidsubstanzen, dass man aber auch zur Erzielung richtiger Erhöhungen für krystalloïde Salze sich an mässige Concentrationen der colloidalen Lösung halten muss. Bei einer gewissen Dicke der Membranen giebt offenbar, wie schon bemerkt, der Dampf in Folge der geleisteten Arbeit an diese so viel Wärme ab, dass auch die durch das krystalloïde Salz hervorgebrachte Erhöhung für die Beobachtung wieder verschwindet.

Hierbei wirft sich fast von selbst die Frage auf, ob die nach meinen Ansichten vorhandene, molekular-membranöse Structur colloidaler wässriger Lösungen in diesen eine Siedepunktserhöhung aus ähnlichem Grunde nicht aufkommen lässt und ob gerade deshalb die Siedetemperatur colloidaler Lösungen mit der des Wassers zusammenfällt? eine Frage, auf die ich zurückzukommen gedenke.

Wie sich aus dem Vorstehenden ohne Weiteres ergiebt, sind die Versuche von Kahlenberg und Schreiner (l. c.) in Bezug auf die von mir aufgeworfene Frage des colloidalen Zustandes der Seifenlösungen unzulänglich; es erscheint daher überflüssig, jene Versuche, wie einige daran anschliessende Bemerkungen, im Einzelnen einer näheren Kritik zu unterwerfen. Jedenfalls ist die von denselben aufgestellte Behauptung, dass man starke Seifenlösungen nur »zu einem unvollkommenen Sieden« bringen könne, welches sie als »Pseudosieden« bezeichnen, für die von mir oben angegebenen, leicht controllirbaren Fälle und Concentrationen ganz unzutreffend. Damit bleibt auch die von mir gegebene Theorie der colloidalen Lösungen, entgegen der Ansicht der Genannten, nach wie vor dasjenige, als was ich sie gab: eine den bekannten Thatsachen entsprechende, sehr wohl discutirbare, einfache Formalirung eines der schwierigsten Probleme.

Molekulargewichtsbestimmung der Seifen
in siedendem Alkohol.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass Seifen durch Alkohol nicht, wie durch Wasser, gespalten werden.

Schon früher habe ich kurz angegeben, dass Natriumoleat in weingeistiger Lösung ansehnliche Siedepunktserhöhungen giebt, die Frage nach der Molekulargrösse der Seifen in alkoholischer Lösung damals jedoch noch völlig offen gelassen. Die in Aussicht gestellten und seitdem auch ausgeführten Bestimmungen haben vor Allem gezeigt, dass Arbeiten mit wasserhaltigem Alkohol, obgleich dessen Siedeconstante bei unzersetzt löslichen Substanzen sich von derjenigen des vollkommen wasserfreien Alkohols sehr wenig unterscheidet, möglichst sorgfältig zu vermeiden ist: denn das im käuflichen Alkohol und im Weingeist befindliche Wasser führt zu Molekulargewichten, die beispielsweise, wie damals angegeben wurde, das Doppelte des stöchiometrischen Werthes betragen können, die aber, wie sich alsbald gezeigt hat, eine reelle Bedeutung nicht besitzen, sondern nur, wie leicht zu zeigen wäre, Folge eines »unvollkommen colloidalen« Zustandes der in wasserhaltigem Alkohol gelösten Seifen sind.

In vollkommenem trockenem Alkohol haben wasserfreie Seifen das stöchiometrische Molekulargewicht.

Kaliumformiat, CHO_2K , im Vacuumexsiccatore getrocknet, enthielt 46.34 pCt. Kalium, während die Formel 46.52 pCt. Kalium fordert. 0.6702 g dieses Salzes erhöhten die Siedetemperatur von 18.8 g über Natrium rectificirtem Alkohol um 0.468°, woraus sich für Kaliumformiat das Molekulargewicht 87.60 ableitet, während sich für die Formel $\text{CHO}_2\text{K} = 84.16$ berechnet. Schon der zweite Einwurf, 0.6032 g Kaliumformiat, blieb anscheinend theilweise ungelöst.

Kaliumacetat, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$, vacuumexsiccatortrocken, enthielt der Analyse zu Folge 39.63 pCt. Kalium, während die Berechnung zu 39.87 pCt. Kalium führt. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in über Natrium rectificirtem Alkohol gemacht und führte ebenfalls zu Werthen für das Molekulargewicht, die der stöchiometrischen Zahl 98.18 sehr nahe kommen.

Alkohol g	Kaliumacetat g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht ber. 98.18
19.04	0.3586	0.232°	93.3
19.04	0.7229	0.460°	94.9
19.04	1.1755	0.784°	96.7

Natriumheptylat, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Na}$. Die Analyse des sorgfältig dargestellten Salzes ergab 15.06 pCt. Na, anstatt 15.14 pCt. Der Siedepunkt von 18.03 g Alkohol wurde durch einen Einwurf von 0.520 g Natriumheptylat um

0,180° erhöht, woraus sich das Molekulargewicht 180 ableiten würde, während sich 152.2 berechnet. Die Bestimmung wurde jedoch anscheinend durch die Schwerlöslichkeit des Heptylat in ganz absolutem Alkohol erschwert.

Kaliumheptylat, $C_7H_{13}O_3Na$. Dieses Salz, in siedendem Alkohol reichlich löslich, gab mit möglichst trockenem Alkohol wieder Zahlen, welche nur wenig niedriger, als das aus der Formel abgeleitete Molekulargewicht sind.

Alkohol g	Kaliumheptylat g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht ber. 168.28
15.87	0.959	0.452°	153.7
15.87	1.491	0.690°	156.5
15.87	2.370	1.097°	156.5

Natriumlaurinat, $C_{12}H_{23}O_3Na$. Enthielt 10.37 pCt. Na, übereinstimmend mit der Berechnung 10.38 pCt. Na. Es wurden 0.5293 g Laurinat in 17.34 g siedenden absoluten Alkohol eingeworfen, und erhöhten dessen Temperatur um 0.148°. Dieses führt mit Hilfe der üblichen Berechnung für Natriumlaurinat zum Molekulargewicht 237.2, während sich 222.3 berechnet.

Natriummyristat, $C_{14}H_{27}O_3Na$. Das Salz war, wie die vorausgehenden, rein, denn es enthielt 9.10 pCt. Na, anstatt 9.21 pCt. Die Siedetemperatur von 18.92 g absolutem Alkohol wurde durch einen Einwurf von 0.4787 g Natriummyristat um 0.116° erhöht, woraus das Molekulargewicht 253 folgt, in Uebereinstimmung mit der stöchiometrischen Zahl 250.3.

Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_3Na$. Dieses Salz, das leicht rein darzustellen ist, hatte in siedendem Alkohol nach der üblichen Bestimmungsweise ebenfalls das normale Molekulargewicht. 0.3543 g erhöhten die Siedetemperatur von 19.22 g Alkohol um 0.075°; hieraus berechnet sich das Molekulargewicht 282.6, während die Formel zu 278.4 führt. Ein zweiter Salzeinwurf ging nicht mehr ganz in Lösung.

Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_3Na$, wurde diesmal nicht, wie früher in wasserhaltigem Alkohol auf sein Molekulargewicht geprüft, sondern, nachdem der grosse Einfluss des Wassers auf das Resultat erkannt worden war, in absolutem, über Natrium destilliertem Alkohol; hierbei resultierte, wie in allen übrigen Fällen, das stöchiometrische Molekulargewicht.

Alkohol g	Natriumoleat g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht ber. 304.4
14.7	0.5045	0.131°	301.3
14.7	1.2073	0.273°	345.9
14.7	1.9925	—	{ nicht mehr ganz gelöst

Gelegentlich wurde noch ein Siedeversuch mit Kaliumoleat, $C_{18}H_{33}O_3K$, ausgeführt; dieses Salz ist auch in absolutem Alkohol in der Siedehitze reichlich löslich. 2.3725 g erhöhen die Temperatur von 22.15 g Alkohol um 0.355°; daraus berechnet sich das Molekulargewicht 347, während die obige Formel 320 fordert. Als nach Beendigung der Bestimmung in die siedende alkoholische Seifenlösung 1.5 ccm Wasser eingebracht wurden, sank das Ther-

mometer um 0.09°, woraus sich das frühere, mit Natriumoleat und wasserhaltigem Alkohol (loc. cit.) erhaltene Ergebniss vollkommen erklärt.

Die Seifen sind mithin in siedendem, absolutem Alkohol zwar schwer, aber im Wesentlichen ohne Spaltung löslich. Von heissem Wasser werden sie dagegen, unter Zerlegung in ihre Componenten, sehr reichlich aufgenommen. Die Behauptungen des letzteren Satzes werden in der nachstehenden Mittheilung eingehender experimentell geprüft und erörtert werden.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

**245. F. Krafft: Ueber die Krystallisationsbedingungen
colloïdaler Salzlösungen.**

(Eingegangen am 16. Mai).

Die nachstehenden Versuche wurden ausgeführt, um aus den Erscheinungen bei der Krystallisation Schlüsse zu ziehen hinsichtlich des Zustandes der in Lösung befindlichen Salze.

Ich habe früher die Annahme gemacht, dass »colloïdale Flüssigkeiten oder Lösungen die verflüssigten Substanzen in molekularem Zustande enthalten« und diesen Satz durch einen anderen ergänzt, wonach »colloidal verflüssigte Moleküle in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen rotiren«, wobei anzunehmen ist, dass sie sich durch die Rotation um einander gegenseitig im System fixiren. Hieraus lassen sich für die Theilchen eines flüssigen Systems bestimmte Structurverhältnisse ableiten, indem dieselben unter constanten Bedingungen dann periodisch immer wieder in dieselbe Lage zu einander kommen müssen.

Bei dieser Auffassung bietet einerseits der Uebergang von Colloid-substanzen wie von Flüssigkeiten in den krystallirten Zustand dem Verständniss keine wesentliche Schwierigkeit, insofern es sich einfach um ein Aufhören oder eine Änderung der Bewegungsart und des gegenseitigen Orts der Moleküle handelt: und wenn andererseits ein colloidal gelöster Körper »gelatinirt« oder eine geschmolzene homogene Substanz »amorph« erstarrt, so wird bei diesen Vorgängen zwar zuletzt die Bewegung der Moleküle eine äusserst langsame werden, aber ihre räumlichen Beziehungen bleiben die sphäroidalen des flüssigen Zustandes und von diesem Standpunkte aus besitzt daher eine »amorphe« Substanz, ihre gleichmässige Erstarrung (z. B. aus dem Schmelzfluss) und, ihre homogene Beschaffenheit vorausgesetzt, eine ganz bestimmte Structur, die zwar von der Anordnung der Moleküle in einem Kry-stalle verschieden ist, aber sich doch damit vergleichen und viel eher als »globomorph«, denu als »amorphe« bezeichnen lässt.