

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 »colloïdal 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 Colloïdsubstanzen wie von Flüssigkeiten in den krystallisirten Zustand dem Verständniss keine wesentliche Schwierigkeit, insofern es sich einfach um ein Aufhören oder eine Aenderung der Bewegungsart und des gegenseitigen Orts der Moleküle handelt: und wenn andererseits ein colloïdal 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 sphäroïdalen 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 Krystalle verschieden ist, aber sich doch damit vergleichen und viel eher als »globomorph«, denn als »amorph« bezeichnen lässt.

Da seit der Aufstellung der beiden obigen Sätze einige Zeit verstrichen ist, so halte ich eine etwas eingehendere Ausführung der bereits angedeuteten experimentellen Begründung derselben für zweckmässig, ehe ich die Anwendbarkeit dieser Anschauungsweise in der nachfolgenden Mittheilung auf einen complicirten, in Wahrheit jedoch verhältnissmässig einfachen Fall, den Färbeprocess, untersuche.

1. Die Lösung und Wiederabscheidung von Salzen als Folge von deren hydrolytischer Spaltung.

Die nachstehend mitgetheilten Versuchsdaten sprechen durchaus zu Gunsten des Satzes, dass ebenso in verdünnten, wie in concentrirten, wässrigen Lösungen der fettsauren Natriumsalze (Seifen), diese letzteren in hydrolytisch gespaltenem, molekularem Zustande vorhanden sind. Zugleich wird ersichtlich, dass die leichte hydrolytische Spaltbarkeit, oder, wenn man will, die Fähigkeit einer Hydratbildung (Bildung hydroxylhaltiger Substanzen), zugleich eine wesentliche Bedingung der leichten Löslichkeit der Seifen und anderer Salze in Wasser ist. Die Anwendung dieses Satzes auf Salze ist übrigens nur ein specieller Fall der allgemeinen Regel, die jeder Praktiker kennt: manche Substanzen sind in Wasser so gut wie unlöslich, gehen aber durch die An- oder Ein-Lagerung von Hydroxylgruppen in leicht wasserlösliche Verbindungen über; wie z. B. der Vergleich von Kohlenwasserstoffen mit Kohlehydraten, von Anhydriden einbasischer Säuren mit deren Hydraten zeigt. Ich nehme demgemäss z. B. bei der Auflösung des Natriumstearats in Wasser als hauptsächlichsten Process Zerlegung in Stearinsäure und Natriumhydrat an, nach der Gleichung: $C_{18}H_{35}O_2Na + H_2O = C_{18}H_{35}O_2H + NaOH$. Durch diese Spaltung wird, solange man einen grösseren Wasserüberschuss vermeidet, die fortdauernde Wechselbeziehung zwischen dem elektropositiven und elektronegativen Spaltungsproduct nicht aufgehoben, denn sonst könnten heisse concentrirte Natriumstearatlösungen nicht wasserhell sein und nahezu neutral reagiren. Trotzdem muss man aber die Spaltung annehmen, u. A. weil, wie ich gezeigt habe, die Lösungs- und Erstarrungs-Temperatur von Natriumstearat, das für sich erhitzt erst bei 260° unter Zersetzung schmilzt, in Gegenwart von wenig Wasser bei ca. 69°, also gerade bei der Schmelz- resp. Erstarrungs-Temperatur der freien Stearinsäure liegt. Man darf hieraus schliessen, dass die concentrirte Lösung von stearinsaurem Natrium resp. heisse Gelatinen dieses Salzes, freie Stearinsäure enthalten, und jeder andere Schluss würde mindestens sehr gezwungen erscheinen. Dieses um so mehr, als, wie ich nachstehend zeige, genau die gleiche Erscheinung sich in zahlreichen anderen Fällen wiederholt.

Auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung haben die HH. L. Bergfeld, sowie L. Hoeren (Dissertation Heidelberg 1898).

eine Reihe von reinen Natronseifen mit Sorgfalt dargestellt, analysirt und deren angemessen erwärmte, concentrirte Lösungen, welche bei einem höheren Procentsatz an gelöstem Salz in Gelatinen übergehen, auf die Erstarrungstemperatur geprüft. Die mit Palmitin-, Myristin-, Laurin-, ferner mit Oel- und Elaëdin-, Eruca- und Brassidin-Säure angestellten Versuche bestätigten durchweg die am Natriumstearat von mir gemachte Beobachtung, indem stets die Bildung concentrisch krystallinischer oder globomorpher harter Massen (wofür unten einstweilen kurz »krystallisiren« gebraucht werden mag) dicht unterhalb der Erstarrungstemperatur der freien Säure erfolgte. Dazu muss hervorgehoben werden, dass die im Einzelfalle immer nebenher bestimmten Schmelzpunkte der trockenen Natriumsalze, ganz wie beim Stearat, etwa 180—200° höher lagen, als die Schmelzpunkte der freien Säuren. Diese sehr grosse Differenz schliesst den Zufall bezüglich der Coincidenz von Erstarrungstemperatur der Fettsäuren und ihrer gelösten Natriumsalze aus und bestätigt die wesentliche Bedeutung, welche dem Wasser, als chemisch spaltendem (verseifendem) Agens bei der Auflösung solcher Salze zukommt.

Die Seifenlösungen wurden durch längeres Erwärmen der Natronseifen mit der betreffenden Menge Wasser um mindestens einige Grade über die Schmelztemperatur der freien Fettsäuren farblos und krystallhell erhalten und hierauf im Wasserbade unter zeitweiligem Rühren, mit thunlichster Vermeidung von Schaumbildung, allmählich erkalten gelassen. Die Versuchsergebnisse folgen in tabellarischer Zusammenstellung.

Natriumstearat, $C_{18}H_{35}O_2Na$, Schmp. ca. 260°.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, Schmp. 69.4°.

	Aus 20-proc. Lösung	Aus 15-proc. Lösung	Aus 10-proc. Lösung	Aus 1-proc. Lösung
Das Salz krystallisirt bei	69°	68°	68—67°	60°

Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2Na$, Schmp. ca. 270°.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, Schmp. 62°.

	Aus 20-procentiger Lösung	Aus 1-procentiger Lösung
Das Salz krystallisirt bei	62—61.8°	45°

Natriummyristat, $C_{14}H_{27}O_2Na$, Schmp. ca. 250°.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, Schmp. 53.8°.

	Aus 20-procentiger Lösung	Aus 1-procentiger Lösung
Das Salz krystallisirt bei	53—52°	31.5°

Natriumlaurinat, $C_{12}H_{23}O_2Na$, Schmp. ca. 255—260°.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, Schmp. 43.6°.

	Aus 25-proc. Lösung	Aus 20-proc. Lösung	Aus 1-proc. Lösung
Das Salz krystallisirt bei	45—42°	ca. 36°	ca. 11°

Dieselbe Regelmässigkeit zeigt sich auch bei der Auflösung und namentlich für die Ausscheidungstemperatur der Natriumsalze der höheren Glieder der Oelsäurereihe. Auffallend beim ölsäuren Natrium, aber schon bei anderen Colloidsubstanzen in ähnlicher Weise beobachtet, war die lange Zeitdauer, die bis zum Eintritt vollständiger Ausscheidung erforderlich ist; sowohl für concentrirte, wie für verdünnte Lösungen von Natriumoleat dauerte dieses Tage. Uebrigens hatte dann auch noch die Ausscheidung aus 1-procentiger Lösung die Zusammensetzung des normalen ölsäuren Natriums, mit 7.25 pCt. Na (gef.), für dessen Formel sich 7.56 pCt. Na berechnen.

Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_2Na$, Schmp. 232—235°.

Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Schmp. 14°.

	Aus 25-procentiger Lösung	Aus 1-procentiger Lösung
Das Salz krystallisirt bei	13—6°	0°

Natriumelaïdat, $C_{18}H_{33}O_2Na$, Schmp. 225—227°.

Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Schmp. 45°.

	Aus 20-procentiger Lösung	Aus 1-procentiger Lösung
Das Salz krystallisirt bei	45.5—44.8°	35°

Natriumerucat, $C_{22}H_{41}O_2Na$, Schmp. 230—235°.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, Schmp. 34°.

	Aus 20-procentiger Lösung	Aus 1-procentiger Lösung
Das Salz krystallisirt bei	35—34°	27°

Natriumbrassidat, $C_{22}H_{41}O_2Na$, Schmp. 245—248°.

Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$, Schmp. 60°.

	Aus 20-procentiger Lösung	Aus 1-procentiger Lösung
Das Salz krystallisirt bei	56°	42°

Aus den vorstehenden Beobachtungen folgt, dass die Krystallisationstemperatur der Natriumseifen aus wässrigen Lösungen wesentlich durch die Erstarrungstemperatur der in letzteren vorhandenen und nach meinen früheren Angaben durch indifferente Lösungsmittel quantitativ extrahirbaren, freien Fettsäure beeinflusst wird. Dieses ist stets um so mehr der Fall, als die letztgenannte Componente von hohem Molekulargewicht, für sich in Wasser nicht löslich und zu einer Hydratbildung nicht geneigt ist; ferner scheint es, dass für ein scharfes Hervortreten der Regelmässigkeit der in jeder Lösung herrschende labile Gleichgewichtszustand in irgend einer Form und an einer Stelle der Lösung unterbrochen werden muss, worauf ich unten eingehender zurückkomme. Indem die Fettsäuremoleküle zugleich mit der Seifenlösung unter die Schmelztemperatur der freien Säure abgekühlt werden, erhalten sie wieder die volle Fähigkeit polarer Anziehungen des krystallisirten Zustandes, die sich in den vorliegenden Fällen auch

auf das daneben rotirende Alkalimolekül erstrecken, sodass die Componenten wieder zur Seife zusammentreten, welche krystallinisch erstarrt. Die Krystallisationstemperatur stark verdünnter Lösungen wird allerdings immer durch das räumlich vorwiegende Wasser heruntergedrückt, indem letzteres die Fettsäure- und Alkali-Moleküle trennt, jedoch ist das Sinken der Krystallisationstemperatur, bei gleichmässiger Verdünnung, ein um so geringeres, je höher die Molekulargewichte der Säuren sind (vergl. diese Berichte 28, 2571; Verh. des nat.-med. Vereins zu Heidelberg, 1894, S. 313). Was die Rolle des Alkalis betrifft, so wird die Krystallisation um so schwieriger eintreten, als die Anziehung des Alkalis zum Wasser grösser ist: in weit höherem Maasse, als beim Natronhydrat ist das beim Kalihydrat der Fall, dessen Seifen noch tief unter die Krystallisationstemperatur der freien Fettsäuren gelatinös bleiben, wie ich mich an bekannte Thatsachen anknüpfend durch einige Versuche überzeuete. Dass diese Auffassung die richtige ist, ergibt sich andererseits aus der Unlöslichkeit der Lithionseifen in Wasser: diese werden kaum oder doch nur schwierig hydrolytisch gespalten und gelöst, weil in ihnen der freien Fettsäure keine, dem Alkali nur eine geringe Neigung zur Hydratbildung zukommt; insofern nähern sich die übrigens wenig bekannten Lithionseifen den ganz unlöslichen Seifen der ein fast unlösliches Hydrat bildenden Magnesia.

Auch für andere Salze, wenn nur eins von deren bei der Lösung in Wasser auftretenden Spaltungsstücken an und für sich in Wasser nicht löslich und zu einer Hydratbildung nicht fähig ist, müssen sich in concentrirter wässriger Lösung ähnliche Regelmässigkeiten in Bezug auf die Krystallisationstemperatur zeigen, wie bei den Natronseifen, und dieses aus ganz analogen Gründen. In der That haben die Versuche diese Erwartung bei solchen Salzen bestätigt, für deren eine an und für sich in Wasser nicht oder kaum lösliche Componente der Schmelzpunkt bei einer für wässrige Lösungen leicht zu beobachtenden Temperaturhöhe liegt, und welche ausserdem in Folge ihrer Löslichkeit die Herstellung concentrirter Lösungen gestatten. Die Beobachtungen wurden mit den reinen Chlorhydraten einiger in Wasser schwerlöslicher, keine Hydrate bildender und bei mittleren Temperaturen schmelzender Amine und Hydrazine ausgeführt. Die concentrirten Lösungen solcher Ammoniumchloride krystallisiren unter den gewöhnlichen Bedingungen (s. u.) ganz augenscheinlich in der Nähe der Erstarrungstemperatur des freien Amins oder Hydrazins.

Hexadecylaminchlorhydrat, $C_{16}H_{33}.NH_2.HCl$. Dieses Salz, das nach Früherem in wässriger Lösung sich in ausgesprochener Weise wie ein Colloid verhält, erstarrte in 20procentiger Lösung zwischen 45 und 42° deutlich krystallinisch, während der Schmelzpunkt des freien Hexadecylamins bei 46° liegt. Zieht man hierzu in Erwägung,

dass das trockene Hexadecylaminchlorhydrat sich erst beim Erhitzen auf ca. 150° zersetzt, so ist der Zusammenhang der Krystallisationstemperatur des salzsauren Salzes aus wässriger Lösung, mit der Erstarrungstemperatur der freien Aminbase, deutlich zu ersehen. Wie das genannte Salz werden sich zweifellos auch alle übrigen hochmolekularen Aminsalze verhalten.

Untersucht wurden ferner die salzsauren Salze des *p*-Toluidins, Schmp. 45° ; des Cumidins, Schmp. 63° ; des *p*-Tolylhydrazins, Schmp. 61° , sowie des *o*-Tolylhydrazins, Schmp. 60° . Obwohl die trockenen Chlorhydrate dieser aromatischen Basen erst bei $190-240^{\circ}$ schmelzen, lösen sich diese Chlorhydrate bereits bei der weit niedrigeren Schmelztemperatur der freien Basen in Wasser sehr reichlich auf und krystallisieren auch in gleicher Temperaturhöhe wieder aus; sämtliche Versuche wurden wiederholt ausgeführt.

Salzsaures *p*-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; Schmp. 236° .
p-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$; Schmp. 45° .

Gewicht des Salzes	Gewicht des Wassers	Procentgehalt der Lösung	Krystallisirt aus heftig bewegter Lösung	Krystallisirt aus ruhig abkühlender Lösung
g	g	pCt.		
4	4	50	bei 70°	bei $61-59^{\circ}$
4	5	44.5	» 58°	» 50°
4	6	40	» 53°	» 44°
4	7	36	» 42°	» 37°
4	8	33.3	» 35°	» 31°

Salzsaures Cumidin, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; Schmp. ca. 240° .
 Cumidin, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2$; Schmp. 63° .

Gewicht des Salzes	Gewicht des Wassers	Procentgehalt der Lösung	Krystallisirt aus heftig bewegter Lösung	Krystallisirt aus ruhig abkühlender Lösung
g	g	pCt.		
4	4	50	bei 80°	bei $65-63^{\circ}$
4	5	44.5	» 72°	» 58°
4	6	40	» 61°	» 49.5°
4	7	36	» 52°	» 41°
4	8	33.3	» 42°	» 35°

Den alkylirten Aminen nähern sich die alkylirten Hydrazine bezüglich der Schwerlöslichkeit in Wasser und geringen Neigung zur Hydratbildung; dem entspricht das Verhalten ihrer leicht löslichen Salze bei der Ausscheidung aus Wasser, indem letztere unter den gewöhnlichen Bedingungen auch hier in augenscheinlichem Zusammenhang mit der Erstarrungstemperatur der freien Hydrazine steht. So krystallisirt beispielsweise das *p*-Tolylhydrazinchlorhydrat von

der Formel, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, welches sich in trockenem Zustande erst bei $195-196^\circ$ unter Verflüssigung zersetzt, aus 20-procentiger, filtrirter und im Proberohr sich selbst überlassener Lösung bei 54° aus, also nur wenig unterhalb des Schmelzpunktes 61° des *p*-Tolylhydrazins. Für das isomere *o*-Tolylhydrazinchlorhydrat wurde unter genau denselben Bedingungen in 20-procentiger Lösung die Krystallisationstemperatur 46° beobachtet, also nur wenig tiefer liegend, als der Schmp. 60° der freien Base, aber sehr tief unterhalb der bei ca. 190° liegenden Verflüssigungstemperatur des trockenen Salzes.

Es schien von Interesse, die Versuche nicht blos mit dazu besonders geeigneten Salzen anzustellen, sondern auch auf das, wegen der grossen Krystallisationstendenz seiner Salze anfänglich auch »Krystallin« genannte Anilin auszudehnen; auch hier, wo dies kaum erwartet werden konnte, deutet die Krystallisationstemperatur den (auf kryoskopischem Wege leicht nachweisbaren) gespaltenen Zustand des Chlorhydrats in wässriger Lösung an, wie aus der Tabelle ersichtlich ist.

Salzsaures Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; Schmp. 194° (uncorr.)

Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$; Schmp. -8° .

Gewicht des Salzes	Gewicht des Wassers	Procentgehalt der Lösung	Krystallisationstemperatur
g	g	pCt.	
6	4	60	44°
5	4	55.5	34°
4	4	50	20°
2.66	4	40	15°
1	4	20	-7°

Ein Abkömmling des Anilins mit sehr grosser Krystallisationsfähigkeit und dabei relativer Schwerlöslichkeit seiner Salze ist das Phenylhydrazin; in der That krystallisirte aus einer Lösung von 2 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 6 g Wasser das Salz beim langsamen Erkalten des in heisses Wasser eingetauchten Proberohres schon bei 80° theilweise wieder aus. Berücksichtigt man jedoch, dass das benutzte Chlorhydrat im trockenen Zustande erst bei $235-238^\circ$ schmolz, so ist eine Annäherung der Krystallisationstemperatur des gelösten Salzes (die zu dem in dem unten zu beschreibenden Uebersättigungsapparat bis auf 48° hinuntersank) an den Schmp. 23° des freien Phenylhydrazins doch noch zu constatiren. Immerhin zeigt dieser Fall, wie der des Anilins, dass der Zusammenhang der Krystallisationstemperatur der Salze aus concentrirter wässriger Lösung mit dem Erstarrungspunkt der freien Componente um so mehr zurücktritt, je ärmer an Alkylen (resp. wasserlöslicher oder befähigter zur

Hydratbildung) die Componenten sind und je ausgesprochenere chemische Functionen (polare Anziehungen) sie, wenn man das Gesamtmolekül betrachtet, haben. Daher verschwindet z. B. bei niederen Phenolen und Carbonsäuren die Regelmässigkeit fast ganz.

Benzoylacetonnatrium, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot CH_3$. Um die Allgemeingültigkeit der aufgefundenen Krystallisationsregelmässigkeit nachzuweisen, habe ich noch einen Versuch in derselben Richtung in der Gruppe der schwerlöslichen und salzbildenden β -Diketone ausführen lassen. Benzoylacetone, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, vom Schmp. 60° , giebt mit Natronlauge ein Natriumsalz, das in trockenem Zustande an der Luft erst bei 200° anfängt sich zu zersetzen und bei 245° zusammenschmilzt; durch Kochen mit Wasser wird es dagegen in benzoësaures Natrium und Aceton zerlegt. Trotzdem ist man bei einiger Vorsicht im Stande, das Salz aus nicht zu hoch erwärmter wässriger Lösung umzukrystallisiren; dabei zeigte sich, dass eine aus 1 g Benzoylacetone und 0.26 g Natrium in der Wärme bereitete Lösung des Salzes, aus 3.44 g Wasser bei 47.5° auskrystallisirte; bei 65° wieder völlig gelöst, schied sich das Salz noch ein zweites Mal bei 47.5° aus. Der nahe Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt des vorliegenden 1.3-Diketons und der Krystallisationstemperatur seines Natriumsalzes ist damit erwiesen, und auch hier liegt die Annahme nahe, dass in der Lösung die kleinsten Theilchen des Natronhydrats um die freien Moleküle des Benzoylacetons rotiren.

Die vorliegenden Beispiele, die sich natürlich bei richtiger Auswahl der Salze ganz beliebig vermehren liessen, zeigen also, ganz wie das schon früher (diese Berichte 29, 1340) mitgetheilte Beispiel des Natriumstearats, dass die Krystallisationstemperaturen der Salze, deren eine Componente (Säure oder Base) eine in Wasser unlösliche und zur Hydratbildung nicht geneigte Substanz ist, sich dem Erstarrungspunkte der betreffenden Componente merklich nähern, dagegen vom Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes sehr weit entfernt sind. Eine Erklärung dieser auffallenden Regelmässigkeit lässt sich nur durch die Annahme geben, dass in solchen wässrigen Lösungen die freie Säure und die freie Base um einander rotiren; treten dazu noch sämtliche Moleküle der gelösten Substanz in directe Beziehungen zu einander, so gehorchen sie den Gasgesetzen nicht mehr, wie man das für die »krystalloid« gelösten Salze annimmt, die Lösung geht in ein zusammenhängendes, Blasen und Membranen bildendes Ganzes über — sie wird eine colloïdale.

2. Die Krystallisation von Salzen erfolgt unter Zerstörung des in Lösung befindlichen Systems; diese Zerstörung kommt um so weniger zum Ausdruck, je niedriger unter sonst gleichen Umständen die Krystallisationstemperatur ist.

Auch der zweite, früher (diese Ber. 29, 1341) aufgestellte Satz, dem zufolge »colloïdal verflüssigte Moleküle in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen um einander rotiren«, lässt sich schon mit Hülfe der Erscheinungen bei der Krystallisation von Salzlösungen auf seine Richtigkeit prüfen.

Die Bestimmung der Krystallisationstemperatur wässriger Seifen- resp. Salz-Lösungen wurde in den oben beschriebenen Fällen in dünnwandigen Probecylindern ausgeführt, die in ein passend erwärmtes und sich langsam abkühlendes Becherglas mit 600—800 ccm Wasser eintauchten. Die Probecylinder, deren innere Temperatur ein Thermometer angab, waren durch einen locker aufgesetzten Wattepfropf verschlossen, der eine Verdunstung der Feuchtigkeit verhinderte, die sich vielmehr im Wattepfropf condensirte und an den Wänden zur wässrigen Lösung zurückfloss, so die Bildung einer vorzeitigen Krystallhaut verhindernd.

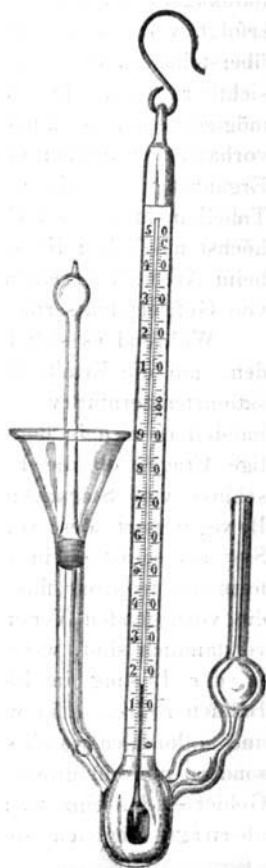
Bei derartigen Arbeiten sind für die Seifen Störungen aller Art von nur geringem Einfluss auf den rascheren oder langsameren Eintritt sowie auf die Form der Krystallisation; die Temperatur derselben hält sich innerhalb sehr geringer Grenzen, und ihre Form ist stets die concentrische oder sphäroïdale. Es erklärt sich dies leicht, wenn man die obige Anschauung annimmt, wonach die colloïdalen Lösungen die gelöste Substanz als ein zusammenhängendes, sehr stabiles System von Molekülen enthalten, dessen Einzelmoleküle in Folge ihrer bereits vorhandenen gegenseitigen Anziehung bei der Orientirung zu Krystallen nicht weiter als bis in die Nähe der noch nicht veränderten benachbarten colloïdalen Membranen wandern können. Bei den Salzen mit niedrigem Molekulargewicht, den sogen. Krystalloïden, wie z. B. den oben genannten Chlorhydraten des Toluidins und Cumidins, bleibt die Krystallisationstemperatur, wenn man unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln arbeitet, immer dieselbe und liegt, bei Erfüllung der genannten Voraussetzungen, in der Nähe des Erstarrungspunktes der nicht wasserlöslichen Componente. Die Form des AuskrySTALLISIRENS unterschied sich dagegen hier, bei der angewandten üblichen Arbeitsweise, deutlich von der sphäroïdalen der reichlich gelösten hochmolekularen Salze. Stets erschienen gut ausgebildete Krystallindividuen, deren Wachsen sich beobachten liess, wobei sie die zunächst befindliche Lösung ihres Salzgehaltes beraubten und schliesslich zu Boden stürzten, auf welchem sich so ein Trümmerfeld von grösseren oder kleineren Krystallen ansammelte. Augenscheinlich erlitt bei diesem Vorgang das vorher in der Lösung vorhandene molekulare Gleichgewicht eine sehr tiefgehende Störung.

Es fragt sich nun, ob diese Störung bei Salzen von grösserer Krystallisationstendenz sich auf das weit geringere Maass reduciren lässt, mit welchem sie, wie unvermeidlich bei einer jeden Krystalli-

tation, bei den sogen. Colloïden auftritt: in dem Sinne, dass ein Stürzen der Krystalle während ihres Wachsens durch grössere Lösungsräume möglichst ausgeschlossen wird. Wenn es unter geeigneten Bedingungen gelingt, allgemein auch aus krystalloiden Salzlösungen mehr oder weniger vollkommen am Platze ihrer Entstehung verbleibende, concentrisch oder sphäroïdal geordnete Krystalle zu erzeugen, dann kommt man zu dem wichtigen Schlusse, dass alle wässrigen Salzlösungen, geeignete Bedingungen vorausgesetzt, in Bezug auf die sphäroïdale Configuration ihrer um einander rotirenden Bestandtheile übereinstimmen: oder dass der zweite der von mir aufgestellten Sätze wie auch der erste, auf alle Lösungen (und auf alle tropfbar flüssigen Substanzen überhaupt) anwendbar ist.

Die Versuche haben dieses Problem in durchaus positivem Sinne entschieden. Um die Störungen bei der Krystallisation möglichst auszuschliessen, wurde ein Apparat (s. d. Fig.) benutzt, in dessen eiförmiges, 2—3 ccm enthaltendes Krystallisationsgefäss ein Thermometer eingeschmolzen war. Während der ganze Apparat, bis über das Niveau der einzufüllenden heissen Lösung in fast siedendes Wasser eingetaucht ist, filtrirt man die zu prüfende Lösung durch ein seitlich angeschmolzenes Trichterrohr ein, während hierbei die Luft durch ein gegenüber befindliches Capillarrohr austritt, in welches zwei kleine kugelförmige Erweiterungen eingeschmolzen sind. Der Trichter wird durch einen eingepassten Glasstöpsel verschlossen, das Capillarrohr durch einen frisch ausgekochten Kautschukschlauch mit Klemmschraube. Diese Apparate wiegen leer nur 16—18 g und wurden mir von Desaga geliefert.

In einem solchen Krystallisationsgefäss kann, wenn es sorgfältig gefüllt und verschlossen wurde, beim langsamen Erkalten in warmem Wasser keine oberflächliche Verdampfung des Lösungsmittels, noch zu rasche oder ungleichmässige Abkühlung der Lösung eintreten; Staub oder Keime lassen sich, wenn man mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure gereinigt hat, leicht ausschliessen, und grössere Oberflächen (Spannungen) sind völlig vermieden. Hat man den Apparat durch Einfiltriren der heissen,



möglichst reinen Salzlösung gefüllt und verschlossen, so erhitzt man das Wasser des Becherglases, in welches der Uebersättigungsapparat eingehängt ist, noch für einige Minuten zum Sieden, um der Uebersättigung sicher zu sein, und lässt sodann erkalten. Wenn man die angegebenen und einige andere, selbstverständliche Vorsichtsmaassregeln beobachtet, dann nimmt man in diesem Kugelsystem auffallende Uebersättigungserscheinungen wahr. Das gemeinsame, von mir von vornherein erwartete Merkmal der Krystallisationen aus solchen, um $40-60^{\circ}$ übersättigten Lösungen ist die äusserst regelmässige Kugel- oder Sphäroform der Ausscheidungen, deren Temperatur übrigens sehr von der Vorsicht und Erfahrung des Beobachters abhängt.

Je tiefer die Temperatur der Ausscheidung sinkt, um so vollkommener zeigt sich die sphäroïdale Form der Ausscheidung, die meist von einem Punkte der inneren Wand sich wie eine räumliche Welle mit sehr regelmässiger Begrenzungsfläche rasch kugel- (resp. halbkugel-) förmig fortpflanzt und so vollständig an demjenigen Platze erfolgt, wo sich vorher die gelösten Moleküle befanden, dass niemals überstehende, ihres Salzinhalts beraubte Flüssigkeit oder Mutterlauge sichtbar wird. Die Erscheinung solcher Krystallisationen »unter möglichstem Ausschluss aller äusseren Störungen des in der Lösung vorhandenen labilen Gleichgewichtes« bildet daher eine wesentliche Ergänzung derjenigen Resultate, die nach den oben mitgetheilten Tabellen in offenen Cylindern erhalten werden, in denen man die höchst möglichen Krystallisationstemperaturen anstrebt, etwa wie das beim Arbeiten in einem Raoult'schen Apparat für die Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen der Fall ist.

Während es sich im letzteren Falle, aus den angegebenen Gründen, um die Ermittlung eines Maximums der möglichen Krystallisationstemperatur von Salzen aus ihren wässrigen Lösungen handelt, handelt es sich in dem »Uebersättigungsapparat« um die andere wichtige Frage, ob die Form der Krystallisation bei thunlichstem Ausschluss von Störungen — und somit auch die Configuration resp. Bewegungsart des vor der Krystallisation in Lösung befindlichen Systems selbst — in einem directen Zusammenhang mit der Kugel- form des tropfbar flüssigen Zustandes steht. Diese Frage wird durch die vorliegenden Versuche bejahend beantwortet, die eben nur dann verständlich sind, wenn man annimmt, dass die gelösten Salzteilchen in der Lösung in kleinen, geschlossenen, wesentlich sphärischen Bahnen rotiren. Ein wesentlicher Unterschied zwischen krystalloïden und colloïdalen Salzlösungen ist also auch hiernach nicht vorhanden, sondern nur ein gradueller, sobald man die Aufgabe auf mechanisches Gebiet — das einzige, auf welchem sie wird gelöst werden können — überträgt: zugleich sieht man aber auch, dass die Frage mit der-

jenigen nach der Natur des tropfbar flüssigen Zustandes selbst zusammenfällt (vergl. diese Berichte 29, 1341).

p-Toluidinchlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Wie oben mitgetheilt, krystallisirte dieses Salz im Reagenscylinder aus 50-procentiger wässriger Lösung stets bei etwa 70° , wenn die Lösung durch einen Rührer bewegt wurde, und etwa 10° tiefer, wenn man ruhig stehen liess. Als die Abkühlung einer ähnlichen Lösung im Uebersättigungsapparat vorgenommen und hierbei zur Vermeidung ungleichmässiger und zu schneller Kühlung auch ein Thermometer in das Wasser des Becherglases, in das der Apparat eintauchte, eingehängt wurde, erfolgte Krystallisation erst, als das innere Thermometer 18° , das äussere 19° anzeigte, rasch und mit sphäroidaler Oberfläche fortschreitend; nachdem die Krystallisation durch Erwärmen wieder aufgelöst war, wurde der Versuch wiederholt, und dabei nochmals die Temperatur von 18° abgelesen. Die Lösung enthielt 49 pCt. festes Salz, während nach einer besonderen Bestimmung bei 16° nur 20.3 pCt. salzsaures *p*-Toluidin in Wasser löslich sind, wenn sog. Uebersättigung vermieden wird.

s-Pseudocumidinchlorhydrat, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Im Proberohr krystallisirte eine umgerührte 40-procentige Lösung des genannten Salzes bei $65-61^\circ$, je nach den Nebenumständen, also nahe beim Erstarrungspunkt 63° der Base. Im Kugelapparat erfolgte die Krystallisation einer 40.7-procentigen Lösung dagegen erst bei 8° (Temperatur des Kühlwassers 6°) und der Anblick der sehr gleichmässig wie eine Welle von der Wandung aus durch die Lösung sich fortsetzenden Krystallisation war im betreffenden Moment derjenige einer vollkommenen Halbkugel. Die Krystallisation erfüllte rasch die ganze Flüssigkeit und vorübergehend stieg das innere Thermometer auf 13° . Eine Controllbestimmung ergab, dass bei 9.5° 100 Theile einer sog. gesättigten Lösung nur 8.7 Theile Cumidinchlorhydrat enthalten.

o-Tolylhydrazinchlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Eine 20-procentige Lösung dieses Chlorhydrats krystallisirt im Reagenscylinder unter Umrühren, wie schon angegeben, bei 46° , und sich selbst überlassen bei 43° . Im Uebersättigungsapparat zeigte dieselbe Lösung bei 0° noch keine Krystallisation, weshalb die Abkühlung in Alkohol fortgesetzt wurde. Bei -8° trat dann reichliche Krystallisation ein, indem sehr regelmässig concentrisch gruppirte Nadeln entstanden, die schnell und gleichmässig wuchsen und bei ihrer Berührung mit dem Thermometer dessen Temperatur auf -2° steigen liessen. Ein Controllversuch mit neuer Lösung lieferte dasselbe Resultat. Ein dritter Versuch mit 25-procentiger Lösung ergab im Reagenscylinder Krystallisation schon bei 53° , im Kugelapparat dagegen erst bei -0.7° , langsam und gleichmässig durch die Lösung sich fortpflanzend.

p-Tolylhydrazinchlorhydrat krystallisirt aus 20-procentiger Lösung im Reagenscylinder, wenn man stark umrührt, bei 58° , beim ruhigen Stehenlassen bei 54° . Im Uebersättigungsapparat liess sich diese Salzlösung bis auf 35° abkühlen, wo dann die Ausscheidung sich warzenförmig sehr rasch durch die ganze Lösung fortsetzte.

Phenylhydrazinchlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, begann im Proberohr aus 25-procentiger Lösung schon bei 80° zu krystallisiren. Im Uebersättigungsapparat erfolgte mit einer noch stärkeren Lösung die Krystallisation bei 48° kugelförmig, wie mit einem Schlage, und das Thermo-

meter stieg dabei auf 51° ; die Analyse ergab in dieser Lösung einen Salzgehalt von 36.7 pCt. — Sehr concentrirte Lösungen von besonders krystallisationsfähigen Salzen geben, wie natürlich, nur schwer Lösungen von grosser Uebersättigung; immerhin krystallisirte selbst eine 60-procentige Lösung von salzsaurem Anilin, die im Proberohr schon bei 44° Salz ausschied, im Kugelapparat erst bei 30° ; in solchen der Uebersättigung ungünstigen Fällen tritt selbstverständlich auch die sphäroidale Fortpflanzung der Ausscheidung weniger deutlich hervor.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

246. F. Krafft: Ueber colloïdale Salze als Membranbildner beim Färbeprocess.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Wenn man davon ausgeht, dass Seifenlösungen unter geeigneten Temperatur- und Concentrations-Bedingungen das Verhalten colloïdaler Lösungen zeigen, so erscheint ihr Einfluss in der Färberei und Druckerei unter einem neuen, ganz bestimmten Gesichtspunkt. Stellt man nämlich die Seifen mit den übrigen Fixationsmitteln und Beizen, die sich in der Praxis eingebürgert haben, zusammen, dann kommt man fast von selbst zur Wahrnehmung, dass diese Substanzen sämmtlich in die Kategorie der Colloïds-substanzen (oder wenn man will: der wenig reactionsfähigen Klebstoffe) gehören. Aus dieser Sachlage ergibt sich, wie ich nachstehend darthun werde, das sehr einfache, aber wichtige Resultat, dass das Färben in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine Ausscheidung colloïdaler (klebender und widerstandsfähiger) Salze auf oder in der Faser ist. Beispielsweise wird man durch diese Auffassung in den Stand gesetzt, die bisher unklare Bedeutung der Fettsäuren des Türkischrothöls in bestimmtem Sinne untersuchen zu können.

Hierbei wirft sich jedoch zunächst vor allem die Frage auf, ob die colloïdalen, blasen- oder membran-bildenden Eigenschaften der wasserlöslichen Seifen in irgend einer Form sich auch in den unlöslichen Seifen wiederfinden, und wenn das der Fall ist, ob hierdurch die Rolle dieser unlöslichen colloïdalen Seifen und anderer unlöslicher colloïdaler Salze beim Färbeprocess der Aufklärung genähert werden kann. Die nachfolgenden Beobachtungen werden zeigen, dass dieses der Fall ist. Bei der Untersuchung unlöslicher Seifen und anderer colloïdaler Salze nimmt man sofort wahr, dass dieselbe sich durchweg nicht amorph, sondern »globomorph«, d. h. in der Form mikroskopischer, äusserst regelmässiger, sphäroidaler Gebilde ausscheiden, die einzeln oder zu mehreren leicht zu sehr dünnen, biegsamen und elastischen Membranen zerdrückt werden