

510. F. Krafft und H. Wiglow: Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser.

III. Die Seifen als Krystalloide.

(Eingegangen am 17. October.)

Zu dem vielfachen Interesse, welches die Seifen seit lange beanspruchen, kommt neuerdings noch dasjenige, welches sie durch die Untersuchungen der HHrn. G. Quincke¹⁾, sowie O. Bütschli²⁾ für wichtige biologische Probleme gewonnen haben. Zwei Mittheilungen³⁾ über das Verhalten der fettsauren Alkalien und Seifen in Gegenwart von Wasser haben dieser Frage eine sichere Grundlage vom Standpunkt des reinen Chemikers aus gegeben. Durch die nachfolgenden Beobachtungen wird die entsprechende Vorarbeit auch in physikalisch-chemischer Richtung geleistet.

Hier sei nur kurz daran erinnert, dass als ein Resultat der erwähnten beiden Mittheilungen die leicht erfolgende hydrolytische Spaltung der Seifen — oder wenn man will, die Verseifbarkeit der Seifen durch Wasser, als ein Hauptvorgang beim Auflösen der Seifen im letzteren Medium sich ergeben hat. —

Wie der Versuch zeigt, ist diese Zersetzung der Seifen durch Wasser eine vollständige, wenn das eine der Spaltungsstücke der wässrigen Lösung resp. Suspension entzogen wird. Eine Aufkochung von 1 g Natriumpalmitat in 400 ccm Wasser war bei 85° noch schwach getrübt; dieselbe wurde durch Eintauchen in ein Wasserbad 4 bis 5 Stunden lang auf 80—90° erwärmt und dabei verschiedene Male mit heissem Toluol ausgeschüttelt. Jedesmal bildete sich eine stark emulgirte Zwischenschicht, welche die scharfe Abtrennung des Toluols sehr verlangsamte. Die Toluollösung wurde heiss filtrirt, von den letzten kleinen Wassermengen getrennt und vermittelst eines Tropftrichters langsam in einen Destillirkolben einfliessen gelassen, hierauf zuerst unter gewöhnlichem Druck und schliesslich im Vacuum das Toluol verjagt. Aus 1.000 g Natriumpalmitat können nach der Berechnung 0.9208 g freie Palmitinsäure erhalten werden; der im vorliegenden Falle gewonnene Rückstand von freier Säure wog genau 0.92 g, hatte im luftverdünnten Raum scharf den Siedepunkt der Palmitinsäure und schmolz ohne weiteres bei 59.5—60.5°, stark gepresst bei ca. 61°.

Ein Gegenstück zu diesem Versuch ist der folgende. 1 g Natriumpalmitat wurde in 400 ccm Wasser (wie stets, destillirt und kohlen-

¹⁾ G. Quincke, Arch. f. Physiol. 1879, 19, 143. — Ann. Phys. Chem. 1894, 53, 593. — U. a. a. O.

²⁾ O. Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma. Leipzig, 1892.

³⁾ F. Krafft und A. Stern, diese Berichte 27, 1747, 1755.

säurefrei) gelöst und die gut verschlossene Lösung während 6 Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Auf einem gewogenen Filter konnten dann 0.95 g perlmutterglänzender Krystallgruppen gesammelt werden, die sich als saures Salz mit neutralem erwiesen. 0.1595 g gaben $0.0295 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 = 5.99 \text{ pCt. Na}$. Für die Combination $3 \text{ C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Na} + \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2$ berechnen sich 6.33 pCt. Na. Hierdurch bestätigt sich die frühere Angabe, wonach beim Erkalten einer verdünnten heissen Natriumpalmitatlösung sich die Seife, als mehr oder weniger saures Salz vollständig ausscheidet und nur Alkali in Lösung bleibt.

Bereits bei früheren Versuchen über die Zersetzung reiner fettsaurer Salze (Seifen) durch Wasser war beobachtet worden, dass während des Erkaltes die Ausscheidung der sauren Stearinseifen wesentlich rascher als diejenige der sauren Palmitinseifen erfolgt, und letztere wiederum bei höherer Temperatur krystallinisch ausfallen, als die sauren Seifen der Elaïdinsäure. Soweit jene gelegentlichen Wahrnehmungen reichten, vollzieht sich die Ausscheidung der festen sauren Seifen oder Gemische stets bei einer ca. $15-25^{\circ}$ unterhalb des Schmelzpunktes der freien Säure gelegenen Temperatur. Es schien von wesentlichem Interesse für alle mit den Seifen zusammenhängenden theoretischen und praktischen Fragen, diese Beobachtung an verschiedenen reinen Seifen zu wiederholen und genauer zu präzisieren. Dabei handelte es sich also um Feststellung der Temperaturgrenze, oberhalb deren man im Einzelfalle eine mehr oder weniger heisse und je nach der Menge des anwesenden Wassers schwächer oder stärker gespalten wirksame Seifenlösung hat, während unterhalb die zuletzt vollständige feste Ausscheidung nahezu indifferenten saurer Seifen oder Gemische erfolgt.

Die ersten derartigen Versuche wurden mit neutralem Natriumpalmitat ausgeführt, und hier zeigte es sich, dass der Einfluss der zersetzenden Wassermenge auf die Höhe der Ausscheidungstemperatur zwar ein ganz merklicher ist, aber doch innerhalb nicht allzu weiter Grenzen verbleibt. Es schien daher auch für die Hauptfrage: den directen Vergleich verschiedener Fettsäuren, resp. von deren Seifen, genügend, die Krystallisationstemperatur in den weiteren Fällen stets nur mit einer ca. einprocentigen Lösung auszuführen.

Während stark verdünnte Seifenlösungen auch in der Siedehitze nicht völlig klar sind, sondern eine schwache milchige, von feinen Tröpfchen der geschmolzenen Säure herrührende Trübung aufweisen und dem entsprechend einen Theil des Alkalis in freier Form enthalten, löste sich 1 g Natriumpalmitat in 20 ccm Wasser bei 95° ganz klar auf und reagirte fast neutral; eine Trübung beginnt erst bei 84° . Hiernach kann man bei den Seifen die durch grosse Wassermengen

hervorgebrachte hydrolytische Spaltung, z. B. $C_{16}H_{31}O_2Na + H_2O = C_{16}H_{31}O_2H + HONa$, schon in Folge des Umstandes, dass eines der Spaltungsproducte — die höhere Fettsäure, in Wasser unlöslich ist und sich daher in Oeltröpfchen ausscheidet, sofort durch den Augenschein constatiren.

1 g Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ wird von 100 ccm Wasser auch bei 98° nicht zu einer völlig klaren Lösung aufgenommen. Beim langsamen Erkalten der in einem Becherglase befindlichen Seifenlösung, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Thermometer, nahm die anfänglich schwache milchige Trübung allmählich zu; eine auffallende Veränderung in der Flüssigkeit vollzog sich jedoch erst bei 45° , indem bei dieser Temperatur eine reichliche, das Wasser breitartig erfüllende Ausscheidung glänzender Krystallblättchen erfolgte. Eine Lösung von 1 g Natriumpalmitat in 200 ccm Wasser gestand ebenfalls bei $46-45^\circ$. Aus früheren Versuchen geht hervor, dass diese letztere krystallinische Ausscheidung 7.01 pCt. Natrium enthält und im Wesentlichen als ein Gemisch von neutralem Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ (mit 8.27 pCt. Na) und saurem Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na \cdot C_{16}H_{32}O_2$ (mit 4.31 pCt. Na) zu betrachten ist.

Je mehr Wasser zugegen ist, um so leichter wird dem neutralen Salz das zu dessen Lösung beitragende Alkali entzogen und das saure Salz gebildet. Letzteres muss sich daher mit sehr viel Wasser auch schon bei merklich höherer Temperatur ausscheiden. In der That trat bei einer Auflösung von 1 g Natriumpalmitat in 500 Th. Wasser die breiige Ausscheidung perlmutterglänzender Blättchen schon bei ca. 52° und in einer Lösung von 1 g in 1000 Th. Wasser bei ca. 53° ein. Aber auch bei dieser letzten starken Verdünnung bleibt die Krystallisationstemperatur des sauren Salzes (dieses fällt durch 900 Th., und somit wenig mit freier Säure vermengt auch wohl mit 1000 Th. Wasser aus) noch merklich unter dem Schmelzpunkt 62° der freien Palmitinsäure.

0.5 g Natriumstearat, $C_{18}H_{35}O_2Na$, gab mit 50 ccm destillirtem Wasser bei 95° eine bläuliche, schwach milchig getrübe Lösung. Dieselbe wurde unter Umrühren der Abkühlung an der Luft überlassen; bei 60° ging die milchige Trübung in eine sehr reichliche Ausscheidung von Krystallen über.

1 g Natriummyristat, $C_{14}H_{27}O_2Na$, in 100 ccm. Wasser gelöst, war bei 80° noch getrübt. Bei rascher Abkühlung schieden sich Krystalle der sauren Seife erst bei 26° ab, wurde dagegen die Lösung vorsichtig unter Umrühren, wie in den übrigen Fällen, abgekühlt, so trat dieselbe Erscheinung schon bei ($33-$) 31.5° ein.

0.5 g Natriumlaurinat, $C_{12}H_{23}O_2Na$, gab mit 50 ccm Wasser eine ebenfalls bei 80° durch ausgeschiedene Theilchen getrübe Lö-

sung. Dieselbe wurde durch Eiswasser schnell bis auf 8° abgekühlt, wobei die Ausscheidung von Krystallen bei 10° — 8° erfolgte. Bei Wiederholung des Versuchs wurde dieselbe Lösung langsam unter beständigem Umrühren an der Luft erkalten gelassen: bei 11 — 8° schieden sich wiederum Krystalle ab. Diese Fällung war indessen weit weniger reichlich, wie bei den höheren Säuren und erst nach längerem Stehen bei 7.5° war die Lösung zu einem lockeren Krystallbrei erstarrt.

Es ist bereits früher festgestellt worden, dass neutrales Natriumelaïdat, $C_{18}H_{33}O_2Na$, beim Aufkochen seiner mehr oder weniger stark verdünnten wässrigen Lösung ungefähr ebenso weitgehende Zersetzung erleidet, wie das Natriumstearat, $C_{18}H_{33}O_2Na$. Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch für diese zwei Salze in Bezug auf die Höhe der Temperatur, bei welcher die sauren Seifen sich wieder ausscheiden. 0.5 g Natriumelaïdat gab mit 50 ccm reinen Wassers bei ca. 60° eine klare Lösung. Wurde diese unter Umrühren schnell abgekühlt, so war eine starke krystallinische Ausscheidung erst bei 29° zu bemerken; bei langsamem Erkalten fand die Krystallisation jedoch immer schon bei ca. 35° statt, also etwa 16° unterhalb des bei 51° liegenden Schmelzpunkts der Elaïdinsäure.

Dieser letztere Befund machte es wahrscheinlich, dass auch das ölsaure Natron sich krystallinisch aus wenig Wasser nahezu unzersetzt und aus viel Wasser in Form sauren Salzes, ausscheiden lassen werde, obwohl die Gefriertemperatur des Wassers nur 14° unterhalb des Schmelzpunkts der Oelsäure liegt. In der That erhält man auch mit ölsaurem Natron bei genügend langer Abkühlung noch ganz normale Krystallisationen.

1 g reines Natriumoleat gab mit 20 ccm Wasser eine vollkommen wasserhelle Lösung. Langsam abgekühlt, trat bei ca. 5° eine ganz geringe milchige Trübung ein, die indessen bei weiterer Abkühlung kaum stärker wurde. Nach etwa 12stündigem Stehen des verkorkten Kolbens in schmelzendem Eis war eine die Flüssigkeit durchsetzende, schön krystallinische Masse vorhanden, die abgesaugt, ausgepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. Ausbeute trotz geringfügiger Verluste 0.86 g. In 20 g Wasser war (wenn man die kleinen Verluste mit in Betracht zieht) somit nach halbtägigem Stehen bei 0° noch nicht 0.1 g Natriumoleat gelöst geblieben und es erscheint nach den beim Natriumpalmitat und anderen Seifen gemachten Erfahrungen als nahezu sicher, dass, wenn die Lösung noch stärker als bis auf 0° (und vielleicht auch länger) hätte abgekühlt werden können, die Ausscheidung des Natriumoleats ebenfalls eine ganz quantitative sein würde.

Bei der Analyse zufolge war das ausgeschiedene Salz unverändert neutrales ölsaures Natron.

0.2500 g gaben 0.0595 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.70$ pCt. Na.

0.2931 g gaben 0.0668 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.38$ pCt. Na.

Für neutrales Natriumoleat $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ berechnet 7.56 pCt. Na.

Zwei weitere Versuche mit Natriumoleat wurden unter Anwendung grösserer Wassermengen ausgeführt.

I. 1 g ölsaures Natron löste sich in 100 ccm Wasser gleichfalls vollkommen klar auf. Bei der Abkühlung zeigte sich hier, wohl in Folge der stärkeren Verdünnung, eine schwache Trübung schon bei Zimmertemperatur. Nach 15stündigem Stehen in schmelzendem Eis hatte sich ein dicker, schön krystallinischer Niederschlag gebildet, der theilweise aus Flocken, hauptsächlich aber aus sehr kleinen kugligen Krystallaggregaten bestand. Allmählich erwärmt, ging der Niederschlag bei ca. 24° wieder in Lösung, indem eine geringe Suspension zurückblieb. Diese Lösung wurde sofort wieder auf 0° abgekühlt, worauf sich schon nach 2 Stunden der dicke Niederschlag auf's Neue ausgeschieden hatte. Derselbe wurde bei tiefer Temperatur abfiltrirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.14615 g der Ausscheidung gaben 0.01059 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.25$ pCt. Na.

II. Eine Lösung von 1.15 g Natriumoleat in 400 ccm Wasser war auch in der Wärme nicht ganz wasserhell, und bei ca. 15° trat eine, in diesem Falle ziemlich starke milchige Trübung ein. Diese Lösung wurde nun volle 3 Tage auf Gefriertemperatur abgekühlt, nach welcher Zeit sich ein reichlicher grosskrystallinischer Niederschlag gebildet hatte. In der Kälte auf einem Filtrum gesammelt und im Vacuumexsiccator getrocknet, wog diese Krystallisation 0.855 g. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat zeigte nach längerem Stehen eine geringe Ausscheidung von Oelsäuretröpfchen. Die ausgeschiedene Seife wurde analysirt.

0.2525 g gaben 0.0493 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 6.32$ pCt. Na.

0.2333 g gaben 0.0474 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 6.58$ pCt. Na.

Durch gleiche Wassermengen wird hiernach unter den Versuchsbedingungen das ölsaure Natron weniger stark zersetzt, als das isomere elaidinsäure Salz, dessen Ausscheidung nach dem Aufkochen mit 300 Th. Wasser und Abkühlen auf Zimmertemperatur nur noch 5.80 pCt. Na enthält.

Es rührt dies aber wohl theilweise daher, dass im letzteren Falle noch wesentlich unter die Ausscheidungstemperatur abgekühlt worden ist, was beim Oleat wegen der Gefriertemperatur des Wassers nicht möglich war: die alkalische Reaction, d. h. Abspaltung von Alkali tritt aber in nicht zu verdünnten Seifenlösungen bei der Abkühlung stärker hervor als in der Wärme bei möglichst vollkommener Lösung, wo das neutrale oder ein saures Salz sich noch nicht ausscheiden kann und Fettsäure und Alkali sich daher so vollständig als möglich

neutralisiren. Die siedendheisse Lösung z. B. von neutralem Natriumstearat im zehnfachen Gewichte Wasser wird durch Phenolphthalein nur ganz unmerklich geröthet, nach dem Gestehen der Masse zu einem Krystallbrei zeigt jedoch die zwischenstehende Flüssigkeit eine beim weiteren Erkalten mehr und mehr hervortretende intensive Röthung. Es mag das daher rühren, dass Wasser die Seifen in der Kälte kaum mehr auflöst, sich denselben gegenüber deshalb nach dem Erkalten in grossem Ueberschuss befindet und auf das schliesslich noch gelöst gebliebene oder das sich zuletzt auscheidende Salz durch hydrolytische Spaltung zersetzend einwirkt. Im Hinblick auf die weiter unten näher zu erörternde Natur der concentrirten Seifenlösungen ist es von Interesse, zu constatiren, dass dieselben als neutrale oder doch nahezu neutrale Lösungen zu betrachten sind. Es wird dies auch dadurch erwiesen, dass selbst das ölsäure Natron noch unzersetzt umkrystallisirt werden kann.

Stellt man die bei den obigen Versuchen gewonnenen Resultate tabellarisch zusammen, dann sieht man sofort, dass die Krystallisationstemperaturen der Natronseifen aus ihren mehr oder weniger verdünnten wässrigen Lösungen in auffallend regelmässiger Weise vom Schmelzpunkte der freien Säuren abhängig sind:

Säure:	Stearinsäure	Palmitinsäure	Myristinsäure	Laurinsäure				
Salz:	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst							
Ausscheidungs- temperatur:	60°	45°	31.5°	11°				
Schmelzpunkt der Säure:	69.2°	62°	54.5°	43.6°				
	Diff. 9.2°		Diff. 17°		Diff. 23°		Diff. 32.6°	

»Stets liegt die Krystallisationstemperatur der Seifen unterhalb des Schmelzpunkts der freien Säure¹⁾, und nimmt die Differenz der beiden Temperaturen beim Hinabsteigen in der homologen Reihe stetig zu.« Die Versuche konnten jedoch in der homologen Reihe nicht weiter abwärts verfolgt werden, denn für caprinsaures Natron berechnet sich die Ausscheidungstemperatur in wässriger Lösung zu etwa -10° , eine Bedingung, die nicht mehr realisirbar ist.

Wie bei den gesättigten höheren Fettsäuren, verhalten sich auch die Natronsalze der Elaidin- und Oelsäure.

¹⁾ Ueber das »Krystallisationsgesetz der Seifen« siehe bereits F. Krafft, Verh. des nat.-med. Vereins zu Heidelberg 1894, S. 313.

Säure:	Elaidinsäure	Oelsäure
Salz:	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst
Ausscheidungstemperatur:	35°	0°
Schmelzpunkt der Säure:	51°	14°
	} Diff. 16°	} Diff. 14°

Für die beiden isomeren Säuren ist sonach kein wesentlicher Unterschied für die zur Krystallisation erforderliche Abkühlung unter den Schmelzpunkt der freien Säure bemerkbar. Die Temperatur 0° reicht bei dem Oleat für eine rasche Ausscheidung noch nicht ganz aus, dies kann aber durch Zeit, d. h. lang anhaltende Abkühlung ausgeglichen werden. Die bisher als vollständig verschieden betrachtete Löslichkeit der ölsauren Salze einerseits, der Palmitate und Stearate andererseits, geht danach in ein ganz gleiches Verhalten über — es erfolgt vollständige Ausscheidung der Substanzen in krystallinischer Form —, wenn man den Vergleich bei correspondirenden Temperaturen, also für die Oleate bei sehr tiefen, für die fettsauren Salze bei mittleren Wärmegraden ausführt.

Eine Seife wird im Allgemeinen erst dann zur vollen Wirkung kommen können, wenn sie sich in Wasser gelöst befindet. Dass dieses nur oberhalb bestimmter Temperaturen der Fall sein kann, ergibt sich aus den vorstehenden Beobachtungen mit aller Schärfe, und man sieht genau, warum es nothwendig ist, palmitin- oder stearinsäurereiche Seifen in heisser wässriger Lösung zu verwenden, während man mit ölsauren Salzen den gewünschten Effect schon in der Kälte erzielen kann. Dass Handelsseifen, welche in der Regel Alkalisalze der Oelsäure neben solchen der festen Fettsäuren enthalten, von kaltem Wasser in gelöst bleibende Oleate und freies Alkali, neben sich ausscheidenden sauren Seifen der festen Fettsäuren zerlegt werden, ist bekannt. Es dürften sonach die im Einzelfalle ermittelten oder noch zu ermittelnden Lösungs- oder Wirksamkeitstemperaturen auch für die mit Mischseifen arbeitende Praxis von Bedeutung sein, da es ja stets von Werth ist, wenn Empirie und rationeller Versuch sich gegenseitig controlliren und unterstützen können.

Bei Anstellung aller Versuche in Betreff der hydrolytischen Spaltung von Seifen ist neben anderen Vorsichtsmaassregeln besonders auf den Ausschluss von Kohlensäure zu achten. Zu dem Zwecke wurde das benutzte destillirte Wasser vor jedem Einzelversuch während einiger Zeit zum Sieden erhitzt. Der störende Einfluss der Kohlensäure, die alkalientziehend auf die Neutralseifen einwirkt, ergibt sich sehr deutlich aus den nachfolgenden Versuchen.

4 g Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ wurden in 100 ccm destillirtem Wasser gelöst, die wenig getrübe Lösung im Wasserbad auf eine Temperatur von 80° gehalten und während etwa 3 Stunden ein regelmässiger Strom von Kohlendioxydgas hindurchgeleitet. Dabei trat schon gleich zu Anfang eine ziemlich starke Ausscheidung von perlmutterglänzenden Krystallblättchen ein. Schliesslich wurde nach dem Erkalten der gebildete voluminöse Niederschlag abfiltrirt, ausgepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute über 3 g.

0.2906 g der sauren Palmitinseife gaben 0.0351 g $Na_2SO_4 = 3.91$ pCt. Na.

Für saures Palmitat, $C_{16}H_{31}ONa \cdot C_{16}H_{31}O_2$, berechnen sich 4.31 pCt. Na; es war somit ein annähernd reines, saures Salz ausgeschieden worden.

Leitete man ebenso durch eine einprocentige Lösung von Natriummyristat einen starken Kohlendioxydstrom, dann wurde schon bei etwa 68° eine reichliche Ausscheidung von saurem Salz beobachtet, während aus Natriumaurinat eine entsprechende Ausscheidung schon bei etwa 54° erfolgte.

In allen diesen Fällen findet die Ausscheidung, in Folge des Mangels an lösendem Aetzkali, schon etwas oberhalb der Schmelztemperatur der freien Säuren, aber unterhalb derjenigen des sauren Salzes statt. Auf eine genauere Feststellung der Ausscheidungstemperatur wurde indessen hier vorläufig kein besonderes Gewicht gelegt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

511. F. Krafft und H. Wiglow: Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser.

IV. Die Seifen als Colloïde.

(Eingegangen am 17. October.)

Durch die vorstehenden Ergebnisse ist der für die Beantwortung der Frage nach dem Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser einzuschlagende Weg gewiesen: die Untersuchung der Seifenlösungen muss bei so hohen Temperaturen ausgeführt werden, dass die Seife sich im Einzelfalle möglichst vollständig in Lösung befindet. Indem nun unter diesem Gesichtspunkt an die in erster Linie interessirende besondere Frage nach der Grösse der Seifenmoleküle in wässriger Lösung herangetreten wurde, erschien die Gefrierpunktmethode zur Ermittlung der Molekulargewichte wenigstens