

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  $80^\circ$  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  $68^\circ$  eine reichliche Ausscheidung von saurem Salz beobachtet, während aus Natriumaurinat eine entsprechende Ausscheidung schon bei etwa  $54^\circ$  erfolgte.

In allen diesen Fällen findet die Ausscheidung, in Folge des Mangels an lösendem Aetzalkali, 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

für die Natronseifen von vorn herein ausgeschlossen, da ja alle hier in Betracht kommenden Substanzen sich bei 0° so gut wie vollständig aus der wässrigen Lösung wiederum ausscheiden. Dagegen schien es direct geboten, die Siedepunktserhöhungen der Seifenlösungen zu untersuchen und mit deren Hülfe der genannten Frage näher zu treten. Diese Erwartung hat denn auch nicht in Stich gelassen, obwohl die Antwort in einer anderen Weise ausfiel, als das vielleicht a priori vermuthet werden konnte.

Fettsaure Salze werden leicht durch Wasser zerlegt: nicht nur das Ferriacetat zerfällt beim Kochen seiner verdünnten Lösung in Säure und Base, sondern selbst die wässrige Lösung des essigsauren Kalis giebt beim Abdampfen stets Essigsäure ab und reagirt alkalisch; die Untersuchung der Siedepunktserhöhung des essigsauren Natrons zeigt, dass es in verdünnter wässriger Lösung zerfallen ist. Es schien daher nicht schwer zu sein, für die Seifen, deren Zerfall in wässriger Lösung durch so manche Anzeichen dargethan wird, diesen Zerfall in gleicher Weise ziffernmässig zu belegen.

Es wurde zunächst eine Reihe von Bestimmungen mit reinem stearinsäurem Natron ausgeführt. Dieses Salz war aus völlig reiner Stearinsäure gewonnen worden und ergab bei der Analyse den richtigen Metallgehalt.

0.6422 g Natriumstearat gaben 0.1484 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2 = 7.49$  pCt. Natrium.

Für die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Na}$  berechnen sich 7.52 pCt. Na.

Trotz fortgesetzter Bemühungen ist es zunächst nicht möglich gewesen, mit Lösungen dieses Salzes von übereinstimmendem Gehalt stets wieder dieselben Molekulargewichte zu finden. So lieferte eine Lösung von 1.2455 Th. Salz auf 100 Th. Wasser nach 24 Minuten eine Siedepunktserhöhung von 0.040°, und somit das Mol.-Gew. 162, was sich aus einer Spaltung des Moleküls  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Na} = 306$  erklären und einen Grenzwert für Natriumstearat bilden würde; die Temperatur konnte dabei mittels Fernrohr bis auf 0.001° abgelesen werden und der Apparat war durch mehrfache Vorsichtsmaassregeln gegen Schwankungen der inneren Temperatur so gesichert, dass ein Oscilliren der jeweiligen Einstellung um mehr als 0.0005° ausgeschlossen erschien. Aehnliche Werthe wurden zwar wiederholt beobachtet, aber dann auch für noch geringere Condensationen Werthe wie Mol.-Gew. 372 (0.6455 Salz auf 100 Th. Wasser) gefunden. Es muss dahingestellt bleiben, ob im letzteren Falle der höhere Werth eine Folge von Abscheidung freier Stearinsäure in Form feinsten Tröpfchen ist, oder ob nicht genügend lange auf die EndEinstellung gewartet wurde. Auf letzteren Punkt ist übrigens späterhin besonders zurückzukommen.

Nur soviel konnte bei diesen ersten Versuchen deutlich wahrgenommen werden, dass in minder verdünnten Lösungen ein anscheinendes Wachsen der Molekulargrösse erfolgte, indem 2.0685 Th. Natriumstearat in 100 Th. Wasser gelöst zu einem Molekulargewicht 717 führten; 3.4165 Th. Salz in 100 Th. Wasser gelöst liessen ein Molekulargewicht 807 berechnen.

Da die Opalescenz der Stearatlösungen, resp. deren starke Zersetzlichkeit durch Wasser die Ursache solcher, nach durchaus befriedigenden Controlversuchen mit von andern Seiten bereits untersuchten Salzen, nicht recht verständlichen Schwankungen in den obigen Ergebnissen sein konnte, wurden weitere Versuche mit dem in Wasser weit löslicheren ölsauren Natron ausgeführt. Dieses Salz war aus ganz reiner Säure sorgfältig dargestellt worden, und wie die Analyse zeigte, vollkommen rein.

0.3852 g Natriumoleat gaben 0.0895 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2 = 7.53$  pCt. Na.

Für die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$  verlangt die Rechnung 7.56 pCt. Na.

Die Lösung von 0.9910 Th. ölsaures Natron in 100 Th. Wasser gab nach anhaltendem Warten eine Siedepunktserhöhung von 0.029° und somit das Molekulargewicht 177 (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na} = 304$ ); die Lösung war in diesem Falle vollkommen wasserhell. Eine nicht wesentlich verschiedene Lösung von 0.9165 Th. Salz in 100 Th. Wasser gab dagegen, als die Ablesung bereits nach kürzerer Zeit vorgenommen wurde, eine Siedepunktserhöhung von nur 0.013° und damit eine Molekulargrösse von ca. 366. Auch in diesem Falle war übrigens die Wartezeit über das gewöhnliche Maass ausgedehnt worden und die Einstellung des Quecksilberfadens anscheinend constant gewesen. Wie mehrere besondere Versuche zeigten, macht indessen stundenlanges Warten wegen des stets schwankenden Luftdrucks Beobachtungen so geringer Siedepunktsdifferenzen, ohne die nothwendige sorgfältige Correctur ganz werthlos, und zudem war a priori ein Grund für diese merkwürdigen Anomalien gar nicht anzugeben.

Mit einem Natriumpalmitat, das geringe Mengen von Bipalmitat enthielt (Gef. 7.77 pCt. Na, ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Na} = 8.27$  pCt. Na), wurden fünf von einander unabhängige Operationen ausgeführt, mit zusammen acht Ablesungen für sehr verschiedene Concentrationen. Obwohl diese Bestimmungen mit ganz besonderen Vorsichtsmaassregeln (die sich erst aus dem Nachfolgenden ergeben) zu wiederholen sein würden, um einwurfsfreie Resultate zu liefern, seien sie doch sämmtlich hier zusammengestellt, da sie das Anwachsen des Molekulargewichts mit der Concentration deutlich zeigen: eine Regelmässigkeit, die freilich erst nach Abschluss der Versuche bemerkt worden ist, als die Zahlen alle berechnet wurden.

Natriumpalmitat,  $C_{16}H_{31}O_2Na = 278$ .

Versuch No.	g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
1	34.0	0.0643	0.008	0.1891	123	
2	34.0	0.0732	0.008	0.2153	139	
3	20.0	0.2014	0.030	1.0070	174	
4	20.0	0.6278	0.035	3.1390	466	
5	34.0	1.4074	0.033	4.1394	682	
1	34.0	1.6475	0.021	4.8456	1199	Rasch abgelesen.
2	34.0	2.1077	0.050	6.1991	645	
5	34.0	2.6053	0.045	7.6626	885	Wasserhelle Lösung.

Ohne in eine Discussion der verschiedenen Fehlerquellen und deren möglicher Vermeidung jetzt schon einzutreten, konnte unter allen Umständen aus den obigen Versuchsergebnissen gefolgert werden, dass eine definitive Beantwortung der Frage nach der Natur der Seifenlösungen, wenn überhaupt, nur unter Zuhilfenahme stark concentrirter Lösungen gelingen werde. Einige Vorversuche zeigten jedoch auch hier, dass dann andere Fehlerquellen (die übrigens meist schon von anderer Seite erörtert wurden) zu berücksichtigen sind, wenn man recht genau arbeiten will. Beispielsweise erfolgt bei Wasserzusatz während des Versuchs jedesmal eine sehr merkliche Steigerung der Siedetemperatur:

Wasser: 26 ccm + 4 ccm + 4 ccm + 3.9 ccm.

Temperatur: 1.484° 1.496° 1.523° 1.530°.

Der Versuch wurde im Reagenzcyliner unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt, und war das Einstehen des Thermometers stets nach ca. 10 Minuten zu constatiren. Die wesentliche Ursache der sehr merklichen Temperatursteigerung ist zu suchen in der nicht unbedeutenden Erhöhung des oberen Niveaus der siedenden Flüssigkeit, wodurch der Druck auf die neben und unter der Thermometerkugel befindlichen Flüssigkeitsschichten erhöht wird. Dieselbe Erhöhung des Druckniveaus findet aber auch beim Auflösen von Salzen statt; so stieg, wie die Kathetometerablesung ergab, das Niveau um 6.6 mm, als in demselben Reagenzcyliner zu 30 g Wasser 5.7 g wasserfreies Natriumacetat zugefügt wurden. Die weiterhin angestellten Versuche geben jedoch so unzweideutige Endresultate, dass zunächst eine Anbringung von Correcturen unterbleiben zu können schien, für die man übrigens ausser dem Wachsen der Flüssigkeitsschicht auch noch weitere Daten, wie deren zunehmendes specifisches Gewicht, ermitteln müsste.

Die nachfolgenden Molekulargewichtsbestimmungen für concentrirte Lösungen erstrecken sich auf die Natriumsalze der Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure, Nonylsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure. Es erschien von Interesse, mit den tieferen Gliedern der homologen Reihe anzufangen, um so den Einfluss der Homologie auf die vorliegenden Fragen mit in Betracht ziehen zu können.

Verwendet wurde gewöhnliches Natriumacetat, nochmals gereinigte käufliche Propion- und Capronsäure; die Fettsäuren von der Nonylsäure aufwärts waren nach den Methoden von F. Krafft dargestellt oder gereinigt worden. Die Analysen für die letzten drei Salze wurden oben bereits mitgeteilt, und ebenso auch die übrigen auf ihren Natriumgehalt geprüft. Für die Bestimmungen diente der Apparat von Beckmann; beim essigsauern Natron sind die Zahlen, welche derselbe für concentrirte Lösungen erhielt (mit B) zwischen die neuen Daten des Vergleichs halber eingeschoben. Für die Berechnungen wurde stets die theoretische molekulare Erhöhung, für 100 g Wasser = 5.2°, benutzt.

Natriumacetat  $C_2H_3O_2Na = 82$ .

g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
25	0.2257	0.093	0.9028	50.48	
25	0.7685	0.320	3.0740	49.95	
25	2.2643	1.024	9.0572	45.99	
44.72	4.7828	1.250	10.69	44.5	B.
25	3.9145	1.881	15.6580	43.28	
44.72	6.8989	1.870	15.43	42.9	B.
25	6.2930	3.248	25.172	40.30	
25	7.4018	3.900	29.6072	39.17	
25	8.6160	4.805	34.4640	37.29	

Die Tabelle zeigt, besonders wenn man in Erwägung zieht, wie corrigirte Molekulargewichte sich noch weniger von einander unterscheiden würden, dass das essigsauere Natron sowohl in verdünnten wie in concentrirten Lösungen hydrolytische Spaltung erleidet, übereinstimmend mit den Zahlen Beckmann's.<sup>1)</sup>

Wie das essigsauere Natron verhält sich auch das propionsauere Natron. Von zwei ganz befriedigend übereinstimmenden Versuchsreihen sei eine hier angeführt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 6, 460.

Natriumpropionat,  $C_3H_7O_2Na = 96$ .

g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
30	1.1345	0.380	3.7871	51.75	} Geringe Blasen- oder Schaumbildung Ebenso Ebenso.
30	2.2359	0.758	7.4530	51.13	
30	3.4430	1.200	11.4767	49.73	
30	4.7100	1.708	15.7000	47.80	
30	5.9327	2.226	19.7757	46.19	

Eine sehr deutlich hervortretende Tendenz, in concentrirten Lösungen grössere Zahlen für das berechnete Molekulargewicht zu liefern, weist dagegen das capronsaure Natron auf. Wie in den vorstehenden Fällen erfolgten übrigens auch hier die Einstellungen rasch und scharf. Obwohl schliesslich die Concentration der siedenden Lösung eine starke war, schien doch die das Molekulargewicht darstellende Zahl über einen gewissen Betrag kaum hinausgehen zu wollen. Durch eine Metallbestimmung wurde die genügende Reinheit des capronsauren Salzes dargethan; immerhin dürfte dasselbe beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung und nachherigen scharfen Trocknen einen geringen Bruchtheil der flüchtigen Säure verloren haben.

0.4429 g  $C_6H_{11}O_2Na$  gaben 0.2320 g  $Na_2SO_4 = 16.97$  pCt. Na.

Die Formel  $C_6H_{11}O_2Na$  verlangt 16.66 pCt. Na.

Natriumcapronat,  $C_6H_{11}O_2Na = 138$ .

g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
25.0	0.4609	0.137	1.8436	69.98	Durchweg noch rasche Einstellung des Quecksilberfadens.
25.0	0.8643	0.247	3.4572	72.78	
25.0	1.6784	0.474	6.7136	73.65	
25.0	2.7375	0.758	10.9500	75.12	
25.0	3.7405	1.022	14.9620	76.13	
25.0	5.1458	1.374	20.5832	77.90	
25.0	6.5807	1.684	26.3228	81.28	
25.0	7.9709	1.964	31.8836	84.42	
25.0	9.9402	2.322	39.7608	89.04	
25.0	11.9819	2.733	47.9276	91.19	
25.0	14.2709	3.231	57.0836	91.87	
25.0	16.9288	3.819	67.7152	92.20	

Zur Controlle wurde noch ein Versuch ausgeführt, der fast völlig übereinstimmende Zahlen ergab:

20.0	5.4328	1.734	27.1640	81.46
20.0	14.2984	3.952	71.4920	94.07

Ein weiterer Versuch mit Natriumcapronat wurde so weit als möglich getrieben. Bis zuletzt führte auch hier die Berechnung des Molekulargewichts zu keinem erheblich höheren Werthe:

g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
25.0	5.3338	1.415	21.3352	78.40	} Thermometer sinkt wieder.
25.0	20.5885	4.362	82.3540	98.17	
25.0	23.9788	5.062	95.9152	98.53	
25.0	27.3300	?	109.32	?	

Beim letzten Versuch konnte kein constanter Siedepunkt mehr erhalten werden, das Thermometer begann vielmehr zu sinken. Am Boden des Cylinders hatte sich eine unbedeutende Salzkruste gebildet. Die ganze übrige Lösung gestand beim Erkalten zu einer vollständigen Gelatine.

Schon aus den für das nächsthöhere untersuchte Homologon, das Natriumsalz der Nonylsäure, beobachteten Zahlen ersieht man deutlich, dass das Verhalten der Salzlösungen beim Aufsteigen in den homologen Reihen nicht dasselbe bleibt. Die Zahlen werden in ungleich stärkerem Maasse als die berechneten wachsenden Molekulargewichte grösser, und würden, wenn man etwa einen directen Schluss aus ihnen ziehen wollte (was jedoch unterbleiben soll), eher noch auf Doppelmoleküle, als auf Spaltung hindeuten.

Natriumnonylat,  $C_9H_{17}O_2Na = 180$ .

g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew.	Bemerkungen
30.0	1.0309	0.124	3.4363	144.1	Schon langsamere Einstellung des Quecksilberfadens.
30.0	1.8146	0.190	6.0486	165.5	
30.0	2.8795	0.240	9.5983	208.0	
30.0	4.1201	0.292	13.7336	244.6	
30.0	5.2872	0.339	17.6240	270.3	
30.0	6.1125	0.371	20.3750	285.5	
30.0	6.9148	0.395	23.0493	303.4	
30.0	7.6612	0.425	25.5376	312.4	
30.0	8.3118	0.455	27.7060	316.6	
30.0	9.5681	0.518	31.8933	320.1	
30.0	10.8620	0.598	36.2067	314.8	
30.0	11.7026	0.648	39.0087	313.0	

Das Steigen der aus der zu  $5.2^{\circ}$  berechneten molekularen Erhöhung des Wassers sich ableitenden scheinbaren Molekulargewichte über den Normalwerth, ist beim nächsthöheren untersuchten Salz, dem laurinsäuren Natron, ein schon ganz augenfälliges geworden. Der

Versuch musste aber abgebrochen werden, weil sich am Boden des Siederohrs zuletzt, in Folge von localer Ueberhitzung und Trockenlegung der untersten Schichten, eine schwache Ausscheidung zu bilden begann. Der Analyse zufolge war das benutzte Salz rein.

0.4452 g Natriumlaurinat gaben 0.1480 g Natriumsulfat = 10.54 pCt. Na.

Für die Formel  $C_{12}H_{23}O_2Na$  berechnen sich 10.36 pCt. Natrium.

Natriumlaurinat,  $C_{12}H_{23}O_2Na = 222$ .

g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
29.65	0.2057	0.020	0.6937	180	{ Lösung schäumt schwach
29.65	0.9729	0.036	3.2812	474	
29.65	1.5951	0.062	5.3797	451	{ Lösung schäumt stärker
29.65	3.3615	0.113	11.3406	521	
29.65	4.7680	0.165	16.0814	507	{ Am Boden spurenweise Ausscheidung
29.65	6.4899	0.254	21.8938	448	
29.65	7.9699	0.315	26.8800	443	
29.65	12.3839	0.505	41.7669	430.1	

Aus den vorstehenden Beobachtungsreihen geht jedenfalls so viel hervor, dass das Verhalten der fettsauren Natriumsalze sich beim Aufsteigen in der homologen Reihe schrittweise sehr deutlich ändert, wenn man den Molekularzustand dieser Salze in siedender wässriger Lösung vergleicht. Von besonderem Interesse ist nun die durch das Vorausgehende vorbereitete Untersuchung der eigentlichen Natronseifen, des Natriumpalmitats und Stearats, sowie des Natriumoleats geworden, da sie darthut, dass diese Substanzen in (namentlich concentrirter) wässriger Lösung vollständig das Verhalten von Colloïden zeigen.

Löst man 16.3478 Theile Natriumpalmitat in 100 Theilen siedenden Wassers, so wird nach einiger Zeit eine Siedepunkterhöhung von  $0.080^{\circ}$  (von  $1.610^{\circ}$  auf  $1.690^{\circ}$ ) beobachtet. Trägt man jetzt weiteres krystallisirtes Natriumpalmitat (sodass 25.7224 Theile Natriumpalmitat auf 100 Theile Wasser kommen) in Form von cylindrischen Pastillen in diese siedende und bis zu einer gewissen Höhe des Cylinders schäumende Seifenlösung ein, dann beobachtet man Folgendes. Die Pastillen lösen sich, wie übrigens auch vorher, nicht ohne weiteres, sondern gehen zunächst in kleine durchscheinende Gelatinstangen über und diese zergehen alsdann langsam in der umgebenden Lösung. Etwa 15 Minuten nach dem Eingeben der letzten Salzmenge betrug die weitere Siedepunkterhöhung nur  $0.023^{\circ}$  (indem das Thermometer auf  $1.713^{\circ}$  gestiegen war); hier war noch nicht Alles gelöst, allmählich

trat zwar auch dieses ein, das Sieden war jedoch, soweit es die Entwicklung von Dampfblasen anbetraf, ein unvollkommenes und das abgekürzte Normalthermometer sank allmählich genau auf seinen ursprünglichen Stand von ca.  $1.610^{\circ}$ , um sich dort nach absichtlicher vorübergehender Abkühlung beim Erhitzen immer wieder einzustellen. Die Dampfspannung einer solchen siedenden Natriumpalmitatlösung ist also genau diejenige des ursprünglichen zu ihrer Herstellung verwendeten Wassers.

Genau dasselbe beobachtet man für eine Natriumstearatlösung, sobald auch für diese die Concentration einen gewissen Grad erreicht hat. In 25.35 g siedendes Wasser, das den Quecksilberfaden des eintauchenden Normalthermometers auf  $1.625^{\circ}$  eingestellt hatte, wurde portionenweise reines Natriumstearat in Pastillenform eingetragen. Auf 100 Theile Wasser berechnet befanden sich hierbei successive in Lösung 1.9921 g (Siedepunktserhöhung =  $0.012^{\circ}$ ), 4.9676 g (Siedepunktserhöhung =  $0.018^{\circ}$ ), 12.7992 g (Siedepunktserhöhung =  $0.048^{\circ}$ ); hierauf 19.0512 g, wobei während des allmählichen Lösungs- resp. Zergehungsprocesses die Siedepunktserhöhung vorübergehend  $0.066^{\circ}$  betrug (aus den letzteren Erhöhungen würden sich Molekulargewichte von ca. 1500 berechnen). Noch ehe die gesammte Salzmenge aber völlig gelöst war, begann das Thermometer wieder etwas zu sinken, sodass sich die Siedepunktserhöhung zeitweise nur noch auf  $0.040^{\circ}$  belief. Als endlich das Salzquantum auf 27.2091 g erhöht war, fiel während der Lösung das Thermometer für geraume Zeit genau auf den ursprünglichen Stand  $1.625^{\circ}$ , nur zeitweilig und ganz vorübergehend auf höchstens  $1.640^{\circ}$  steigend. — Zu untersuchen bleibt hier vielleicht noch, ob bei stundenlang fortgesetztem Sieden, selbstverständlich dann unter Eliminirung der durch den Barometerstand etwa hervorgerufenen Schwankungen, sich ein solcher Stand unverändert erhält.

Rascher und daher womöglich noch schärfer lässt sich dieselbe Erscheinung an dem in Wasser wesentlich leichter löslichen Natriumoleat beobachten. In siedendes Wasser wurden eingetragen 26.4960 g reines ölsaures Natron auf 100 g Wasser; anfänglicher Stand des Thermometers  $1.489^{\circ}$  und vorübergehendes Steigen desselben bis auf  $1.537^{\circ}$ , dann aber wiederum Sinken (bis auf  $0.001^{\circ}$  genau) auf den Anfangsstand, nämlich auf  $1.490^{\circ}$ , wobei das Thermometer mit vorübergehenden Schwankungen bis auf höchstens  $1.500^{\circ}$  während einer Stunde, bis zum Abbrechen des Versuchs, beharrte. Somit ist also auch die Dampfspannung einer siedenden concentrirten Oelseife-lösung diejenige des ursprünglichen in derselben erhaltenen reinen Wassers. Dass man aber nicht mit siedendem Wasser allein zu thun hat, sondern dass sich in diesem noch die relativ sehr grossen Molekularcomplexe der Seife befinden, lehrt schon der blosse Augenschein

des Versuchs: die Dampfbläschen überschreiten meistens nicht Nadelknopfgrösse und sind augenscheinlich an der bekannten Zunahme beim Aufsteigen sehr behindert. Viele von ihnen erreichen überhaupt die Oberfläche der siedenden Flüssigkeit, resp. den darüber befindlichen Schaum nicht, sondern verschwinden plötzlich, sich hakenförmig vor einem unsichtbaren Hinderniss zurückbiegend, nachdem sie etwa die Bahn einer zurücksinkenden und dann verlöschenden Rakete durchlaufen haben. Ganz dieselben Beobachtungen macht man auch beim Natriumpalmitat und beim Natriumstearat. In der Wärme lässt sich die obige Natriumoleatlösung natürlich leicht umgiessen, erstarrt dann aber noch vor dem Erkalten zu einer elastischen Gelatine. —

Löslichkeit in Wasser, ohne dessen Dampfspannung zu erhöhen ist eine Eigenschaft, welche die Seifen einer grossen und wichtigen, zugleich aber, bisher wenigstens, äusserst schwer zu bearbeitenden Körperklasse anreicht, nämlich derjenigen der Colloide.

Auch von diesen wird bekanntlich der Siedepunkt des Wassers nicht oder kaum erhöht, und es konnte Vergleichshalber fast mühelos festgestellt werden, dass z. B. beim Eintragen von 4 g Gelatine in 30 g siedendes Wasser der Stand des eintauchenden Thermometers nach wie vor bei  $0.330^{\circ}$  verblieb; dabei schäumt die Lösung noch stärker wie Seife. — 3 g Stärkemehl, in 30 g siedendes Wasser eingetragen, veranlassten zwar ein sehr starkes Schäumen, aber nicht die geringste Siedeerhöhung. Ganz ähnlich verhielten sich auch käufliche Proben von Leim und Gummi, die in 20 procentigen Lösungen nur um wenige Hundertstelgrade erhöhten.

Den Colloïden reihen sich die Seifen, wie hier einstweilen abbrechend noch kurz bemerkt sei, aber auch an durch ihre vollständige Ausscheidung aus verdünnten Lösungen unter geeigneten Bedingungen, wie durch hinreichende Abkühlung oder das bekannte Aussalzen; ferner durch das gelatinöse Erstarren sehr concentrirter Lösungen bereits in höherer Temperatur.

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen wird zeigen, wie weit die obigen Wahrnehmungen sowohl für die Seifen, wie auch insbesondere für die sogenannten Colloïde von Werth sind.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.