

530. F. Krafft und R. Funcke: Ueber die Einwirkung des Wassers auf Heptylaminseifen.

(Eingegangen am 13. November.)

Der Eine von uns hat zur Erklärung des chemischen und physikalischen Verhaltens der Seifen die Annahme gemacht¹⁾, dass dieselben vom Wasser gelöst werden unter Spaltung in Fettsäure und Alkali, jedoch innerhalb gewisser Grenzen ohne Aufhebung des Zusammenhanges zwischen diesen Componenten, sodass genügend concentrirte Seifenlamellen als wasserhaltige Membranen von schwammiger Structur aufgefasst werden können. Diese Auffassung lässt sich nun an manchen hochmolekularen und schwerlöslichen, aber leicht flüssig werdenden Seifen, namentlich an den Heptylaminsalzen von Oel- und Elaïdin-Säure, Eruca- und Brassidin-Säure in ausgezeichneter Weise demonstrieren. Stellt man sich diese Seifen, in der genannten Reihenfolge bei ca. 14°, 45°, 21.5°, 44.5° schmelzend, durch Mischung der verflüssigten Componenten dar, und bringt sie — in der Nähe ihrer jedesmaligen Schmelztemperatur — mit reinem Wasser zusammen, dann beobachtet man eigenthümliche, auf Diffusion beruhende Quellungsprocesse.

Giebt man beispielsweise einen kleinen Tropfen des flüssigen Heptylaminercats in eine nicht zu geringe Wassermenge, die sich auf einem Objectträger befindet, so erfolgt rasche, leicht zu beobachtende Quellung des Oeltropfens, der sich milchig trübt und schon spontan, noch rascher beim Verreiben, in eine grosse Anzahl kleiner Individuen zerfällt, die sich unter einer mässigen Vergrösserung stets als doppelt contourirte, colloïdale Hohlkörper von Kugelform, oder von Cylinder- und Faden-Form, oder aus den mannigfaltigsten Combinationen beider Grenzformen bestehend, erweisen. Auch mit den stärksten Vergrösserungen sieht man niemals Bruchstücke, sondern nur geschlossene Formen, was leicht erklärlich ist, da die Körperchen sich im flüssigen Zustande befinden. Der nichtsdestoweniger fortbestehende Zusammenhang der positiven und negativen Spaltungstücke der Heptylaminsalze wird nicht nur durch die grosse Beständigkeit der entstandenen Gebilde gegen Wasser erwiesen, sondern auch durch die sehr scharfen, stets im gleichen Sinne orientirten Farbenkreuze und Doppelbrechungserscheinungen, welche man an den kleinen Hohlkörpern in einem zwischen zwei Nicol'schen Prismen verdunkelten Gesichtsfelde wahrnimmt.

Während das tiefschmelzende Heptylamin-Oleat und -Erucat, dem Lösungsgesetz der Seifen²⁾ gehorchend, solche Quellungserscheinungen

¹⁾ Diese Berichte 29, 1334; 32, 1596.

²⁾ Diese Berichte 28, 2571; 32, 1597.

mit Wasser schon bei Zimmertemperatur zeigen, quellen krystallisirtes Heptylamin-Elaïdat (Schmp. 45°) und -Brassidat (Schmp. 44.5°) mit Wasser erst in der Nähe ihrer Schmelztemperatur, wie sich bequem auf einem heizbaren Objecttische beobachten lässt. In allen Fällen aber ändern die Erscheinungen ihren Charakter selbst beim Erhitzen auf $60-80^{\circ}$ nicht wesentlich, sondern nähern sich in ihrer äusseren Form nur immer mehr der Kugel. Lässt man andererseits das durch den heizbaren Objecttisch strömende Wasser unter den Schmelzpunkt des betreffenden Salzes abkühlen, so verwandeln sich die Quellungskörper unter Begleiterscheinungen, wie lebhaftere Bewegungen und Schrumpfung, unter Wasseraustritt wieder in Krystalle zurück. An gleichen Objecte lässt sich dieser reciproke Umwandlungsprocess krystallisirter und organisirter Individuen durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen beliebig oft wiederholen. Da die Umwandlung sich jedesmal während eines im Einzelfalle ziemlich genau bestimmbaren, gewissen Temperaturintervalls vollzieht, sieht man bei geeigneter Temperatur, beispielsweise für das Heptylaminelaïdat in einem warmen Zimmer, colloïdale Hohlkörper und Krystallnadeln neben einander. Dieselben sind schon durch eine schwache Vergrösserung, namentlich aber auch mit Hilfe des polarisirten Lichtes, leicht zu unterscheiden.

Da entsprechend der Theorie colloïdaler Lösungen¹⁾ des Einen von uns diese Quellungskörper dadurch entstehen, dass das Wasser Säure und Base des Heptylaminsalzes bis zu einem gewissen Grade aus einander treibt, ohne ihren Zusammenhang ganz aufzuheben, so kann man an den Objecten die Erscheinungen der Endosmose und Exosmose sehr schön beobachten. So liefert geschmolzenes eruca-saures Heptylamin mit einer einprocentigen Salpeterlösung zunächst dieselben Körper, wie mit Wasser. Fixirt man diese Quellungskörper durch Auflegen eines Deckglases einigermaassen und giebt Wasser hinzu, oder saugt dasselbe mittels Fliesspapier durch, dann erfolgt sofort sehr starke Volumzunahme unter Dünnerwerden der Membranen, die Körper nähern sich immer mehr der Kugelform, können schliesslich dem inneren Druck nicht mehr widerstehen und zerplatzen. Aehnliches beobachtet man, wenn man flüssiges, ölsaures oder eruca-saures Heptylamin mit feinem Zuckerpulver auf dem Objectträger verreibt und hierauf mit Wasser behandelt.

Die Umkehrung solcher Versuche tritt ein, wenn man zu den aus Heptylaminseifen und Wasser dargestellten Hohlkörpern concentrirte Kochsalzlösung zufügt. Alsdann strömt das in den colloïdalen Gebilden vorhandene Wasser zur umgebenden Salzlösung und die Hohlkörper schrumpfen rasch ein; beispielsweise ziehen sich cylin-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1341.

drische Körper aus elaidinsaurem Heptylamin auf Zusatz einer 20-procentigen Salzlösung sofort unter lebhafter Bewegung zu kugelförmigen, leicht filtrirbaren Aggregaten zusammen, deren Oberfläche ziemlich regelmässige Polyëder aufweist. Man hat hier zugleich eine schöne Vorführung des praktisch wichtigen Aussalzungsprocesses.

Die colloidalen Hohlkörper aus Heptylaminseifen — und eben solche erhält man aus sehr zahlreichen anderen Salzen von ähnlicher Zusammensetzung — sind, weil flüssig, höchst reactionsfähig und entziehen beispielsweise der umgebenden wässrigen Lösung diffusionsfähige Farbstoffe, wie Methylenblau, Malachitgrün oder Fuchsin, indem sie sich dabei in intensivster Weise färben. —

Bekanntlich hat Neubauer ähnliche Versuche mit ölsauren Alkalien angestellt; und diese sind häufig mit zahlreichen Varianten wiederholt worden: hierbei erhält man jedoch mit reinem Wasser, wegen der grossen Löslichkeit der betreffenden Oleate, keine stabilen Gebilde, wie sie mit den Salzen des an und für sich in Wasser schwer löslichen Heptylamins und ähnlichen Basen entstehen. Versuche, welche die Entstehung solcher zellenähnlichen Körper durch eine »Quellung leicht flüssig werdender Krystalle« in unzweideutiger Weise erklären, konnten daher früher nicht ausgeführt werden. — Im Wesentlichen stimmen die Erscheinungen bei allen Colloidsubstanzen überein, wenn sie auch nicht überall so leicht zu beobachten sind, wie bei den Heptylaminseifen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

531. Eugen Seel: Ueber die Oxydation des Aloïns mit Kaliumpersulfat und mit der Caro'schen Säure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. technol. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingeg. am 6. Nov. 1900; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. R. Wolfenstein.)

Seit einiger Zeit bin ich mit der Untersuchung der Producte beschäftigt, die sich aus dem Aloïn der Barbadoes-Aloë bei der Oxydation mit Kalium- oder Ammonium-Persulfat und mit dem sogenannten Caro'schen Reagens bilden. Es schien mir wahrscheinlich, dass diese in neuerer Zeit von A. v. Baeyer und V. Villiger¹⁾ mit so vielen Erfolgen verwendeten Oxydationsmittel auch beim Aloïn zu fassbaren Reactionsproducten führen würden. Die bisher angeestellten Versuche, das Aloïn durch Oxydation mit Chromsäuregemisch oder mit Kaliumpermanganat abzubauen, scheinen wegen des wenig

¹⁾ Diese Berichte 32, 3625; 33, 124, 858, 1569, 2479, 2488.