

90–91.5°) und einigen Kryställchen Hydrochinon 1 $\frac{3}{4}$ Stdn. im Wasserbad erwärmt, sodann der Überschuß an Thioessigsäure i. Vak. vertrieben. Das zurückgebliebene gelbliche Öl krystallisiert beim Stehen über Nacht im Vak.-Exsiccator über Kaliumhydroxyd. Noch anhaftende Thioessigsäure wird durch Verreiben mit niedrig siedendem Petroläther entfernt. Roh-Ausb. > 90% d. Theorie; in Methylalkohol, Aceton, Dioxan und Essigester leicht löslich, schwerer in Chloroform und Benzol. Aus Benzol übereinandergeschichtete, dünne Tafeln, aus Chloroform wetzsteinartige, oft zu Drusen vereinigte Krystalle; Schmp. (aus Chloroform) 116.5–117° (unkorr.)⁵⁾. Nach kurzem Stehenlassen mit verd. Natronlauge fällt die Nitroprussidnatrium-Reaktion positiv aus.

$C_7H_{11}O_4NS$ (205.1) Ber. C 40.95 H 5.40 N 6.83 Gef. C 41.07 H 5.16 N 6.88.

Die Anlagerung von Thiopropionsäure (Sdp. 107–108°) an α -Acetylamino-acrylsäure verlief ebenso. Ausb. etwa 80% d. Th. an *N*-Acetyl-*S*-propionyl-*d,l*-cystein. Aus Chloroform rautenförmige Täfelchen mit abgerundeten Ecken; Schmp. 98.5–99.5°.

$C_8H_{13}O_4NS$ (219.2) Ber. C 43.80 H 5.98 N 6.39 Gef. C 43.92 H 5.97 N 6.36.

Cystin aus *N,S*-Diacetyl-*d,l*-cystein: Das rohe krystallisierte *N,S*-Diacetyl-*d,l*-cystein wurde mit der 10- bis 15-fachen Menge 20-proz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht (merkliche Schwefelwasserstoff-Entwicklung). Dann wurde der größte Teil des Salzsäureüberschusses i. Vak. abgedampft und die gelbe mineralisaure Lösung entweder mit Jod-Lösung ausitiert oder mit einem geringen Überschuß einer verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung versetzt, mit Natriumacetat abgestumpft und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, wobei sich Cystin in Form der mehrfach beschriebenen⁶⁾ feinen, tyrosinähnlichen Nadeln, häufig zu kugeligen Gebilden radiär vereinigt, abscheidet; Ausb. 50 bis 60% d. Theorie.

Neutralisiert man nach der Hydrolyse die salzsaure Lösung vorsichtig, so erhält man mit Eisenchlorid die für Cystein charakteristische Blaufärbung. Das Oxydationsprodukt gibt nach der Reduktion mit Kaliumcyanid positive Nitroprussidnatrium-Reaktion.

Das Cystin wurde durch mehrfaches Umfällen aus ammoniakal. Lösung mit Essigsäure gereinigt und bei 100° i. Vak. getrocknet.

$C_8H_{12}O_4N_2S_2$ (240.2) Ber. N 11.66 S 26.69 Gef. N 11.77 S 26.33.

Die Krystallform des Hydrochlorids (prismat. Nadeln) und der Zersp. von 223 bis 224° lassen vermuten, daß ein Gemisch von Racem- und Meso-Form vorlag⁷⁾.

55. Kurt Heß und Heinz Kiessig: Röntgeninterferenzen von Mischkrystallen in Seifen und von Mischmizellen in Seifenlösungen; zur Anordnung der Enden verschieden langer Paraffinketten in gittergeordnetem Zustand.

[Aus Rubi, Post Langenwang i. Allgäu, eingegangen am 1. Februar 1947*].

Mischungen von Seifen mit verschiedener Kettenlänge geben ebenso wie die Paraffine und andere Paraffin-Derivate Mischkrystalle mit scharfen und intensitätsstarken Basisinterferenzen, deren Abstand sich kontinuierlich mit dem Mischungsverhältnis ändert. Dasselbe wird für die in den wäßrigen Lösungen oberhalb der kritischen Konzentration bestehenden Mischmizellen der Seifen beobachtet. Der Gitterbau der Mischkrystalle bzw. der Mischmizellen wird bestimmt, wobei sich entgegen der üblichen Auffassung einer fransenmäßigen Verhängung überstehender Molekülenden eine dichteste Packung der Kohlenwasserstoffreste unter Knickung der überstehenden Molekülenden ergibt. Diese Anschauung vom Gitterbau der einbasischen Mischseifen wird durch das Verhalten der Mischseifen aus zweibasischen Säuren mit verschiedener Kettenlänge gestützt, die keine Mischkrystallbildung zeigen.

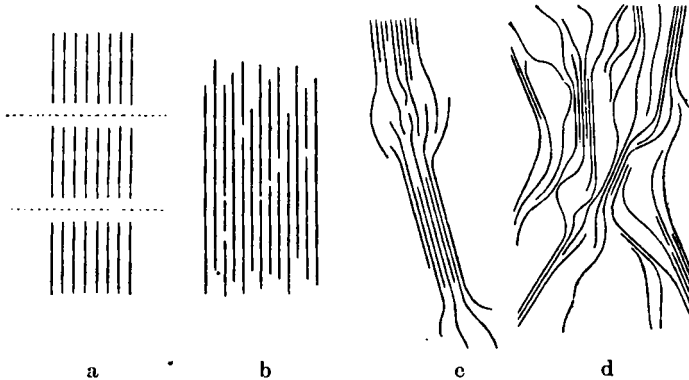
Systeme mit verschieden langen Molekülketten spielen in den Erörterungen über Aufbau und Eigenschaften natürlicher und künstlicher hochpolymerer Stoffe eine große Rolle.

⁵⁾ Vergl. z. B. C. Neuberg u. P. Mayer, Ztschr. physiol. Chem. 44, 505 [1905].

⁷⁾ Vergl. H. S. Loring u. V. du Vigneaud, Journ. biol. Chem. 102, 292 [1933].

*) Die Abhandlung lag Anfang 1945 druckfertig vor. Heß.

Nach der üblichen Auffassung nimmt man an, daß oberhalb einer gewissen mittleren Kettenlänge Gemische aus verschiedenen langen Molekülketten die Fähigkeit, ungestörte Molekülgitter zu bilden, einbüßen. „Die Molekülgitter (vergl. Abbild. 1a) bildenden Kräfte der Endgruppen verlieren ihren Einfluß auf den Gitterbau; es ergibt sich ein Gitter (Hauptvalenzkettengitter), in dem man die Moleküle mit den Mitteln der Röntgenuntersuchung nicht nachweisen kann, und in dem die Endgruppen als vereinzelte Gitterstörungen verteilt sind“¹⁾ (vergl. Abbild. 1b). Diese Vorstellung hat eine wichtige Abwandlung durch die weitere Annahme erfahren, daß die Moleküleenden teilweise aus dem Krystallgitter in gitterungeordnete Bereiche hineinragen²⁾ (Fransenmizelle, vergl. Abbild. 1c), oder solche Bereiche durchlaufen, um am Aufbau eines nächstfolgenden Krystallits teilzunehmen³⁾ (vergl. Abbild. 1d).



Abbild. 1. Schema für die Anordnung von Kettenmolekülen im Gitter. a) Normales Molekülgitter bei gleichen Kettenlängen, realisiert nur bei niedermolekularen Stoffen; b) Hauptvalenzkettengitter bei verschiedenen Kettenlängen; c) Fransenmizelle mit gegenseitig verhängten Kettenenden; d) Gitterbereiche mit durchlaufenden Molekülketten.

Die Prüfung derartiger Vorstellungen ist bei den Hochpolymeren experimentell nur schwer durchführbar; es sind Untersuchungen an übersichtlichen Modellen notwendig. Mischsysteme aus Paraffinen oder Paraffin-Derivaten mit verschiedenen Kettenlängen sind für eine grundsätzliche Nachprüfung des Schicksals der Kettenenden geeignet, die über die gittergeordneten Bereiche hinausragen und die nach den Vorstellungen entsprechend Abbild. 1c und 1d Anlaß zu gitterungeordneten Bereichen geben sollen.

In Mischkrystallen von Paraffinen bzw. Paraffin-Derivaten mit verschiedenen Kettenlängen ist im Rahmen der gegebenen Vorstellung die Ausbildung diatroper Flächen an den Krystalliten nicht möglich und daher im Röntgendiagramm auch kein Basisreflex zu erwarten. In Übereinstimmung hiermit ließ nach J. Hengstenberg⁴⁾ ein Paraffinpräparat mit Kettenlängen zwischen C_{60} und C_{80} keine Basisreflexe erkennen.

Im Gegensatz hierzu stehen Versuche von E. Ott und F. B. Slagle⁵⁾ an definierten Mischungen von Fettsäuren mit Kettenlängen zwischen C_{10} und C_{18} , bei denen scharfe diatrope Reflexe beobachtet wurden, deren Lage sich in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis ungefähr nach Art der Vegardschen Regel für anorganische feste Lösungen verschob. Auch anderen Autoren war das Auftreten scharfer diatroper Reflexe selbst in höheren Ordnungen bei Mischpräparaten von Paraffinen⁶⁾ und Paraffin-Deriva-

¹⁾ J. Hengstenberg, Ann. Physik 84, 272 [1927].

²⁾ K. Herrmann, O. Gerngroß u. W. Abitz, Ztschr. physik. Chem. [B] 10, 393 [1930].

³⁾ A. Frey-Wyssling, Protoplasma 25, 261 [1936]; O. Kratky u. H. Mark, Ztschr. physik. Chem. [B] 36, 129 [1937]; B. Baule, O. Kratky und R. Treer, Ztschr. physik. Chem. [B] 50, 261/262 [1940].

⁴⁾ Ztschr. Kristallogr. 67, 590 [1928].

⁵⁾ Journ. phys. Chem. 37, 257 [1933] (C. 1933 I, 3280); F. B. Slagle u. E. Ott, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4404 [1933].

⁶⁾ S. H. Piper, D. Brown u. S. Dymont, Journ. chem. Soc. London 127, 2194 [1925]; S. H. Piper, A. C. Chibnell, S. J. Hopkins, A. Pollard, J. A. B. Smith u. E. F. Williams, Biochem. Journ. 25, 2072, insbes. 2084 [1931].

ten⁷⁾ (Wachsen und Fettsäuren) aufgefallen. Nach den Feststellungen von S. H. Piper und Mitarbeitern⁸⁾ sind in Mischungen von Paraffinen die Intensitäten der höheren Ordnungen des Basisreflexes gegenüber den reinen Stoffen verringert. Es ist wahrscheinlich, daß aus diesem Grunde Hengstenberg die Basisreflexe der Paraffinmischungen entgangen sind, da mit der verwendeten Kammer nur die höheren Ordnungen erfaßbar waren.

Bisher sind diese Beobachtungen noch wenig gewürdigt worden^{7a)}. Die Autoren selbst folgern aus dem Auftreten eines einzigen diatropen Reflexes, dessen Lage sich mit dem Mischungsverhältnis gesetzmäßig ändert auf Mischkrystallbildung und weisen auf die bestimmungsanalytische Bedeutung hin; gut ausgebildete diatrophe Reflexe bei Paraffinen und Paraffin-Derivaten sind kein Kriterium für Ketteneinheitlichkeit, der entsprechende Netzebenenabstand ist nur ein Maß für einen gewissen Durchschnitt der Kettenlänge („mittlere Kettenlänge“). Dessen ungeachtet wird die Vorstellung vom Hauptvalenzkettengitter durch angebliches Fehlen der großen Identitätsperioden im Röntgendiagramm von Paraffinmischungen auch noch in zusammenfassenden Darstellungen der neuesten Zeit begründet⁸⁾.

Im folgenden wird über Mischkrystallbildung von Seifen verschiedener Kettenlänge sowie über Mischmizellbildung in ihren wäßrigen Lösungen berichtet und eine unerwartete Anordnung der überstehenden Paraffinketten in Mischkrystallen und Mischmizellen nahegelegt.

Mischkrystallbildung in festen und gelösten Seifen.

In den Röntgendiagrammen von Seifen und seifenähnlichen Stoffen tritt eine Gruppe von Interferenzen mit kleinen Netzebenenabständen (I_S) auf, die den Seitenabständen der Molekülketten entspricht, sowie eine Interferenz I_L mit großem Netzebenenabstand, die in mehreren Ordnungen vorhanden und der Moleküllänge zuzuordnen ist. Bei den wäßrigen Lösungen der Seifen bzw. seifenähnlichen Stoffen liegen oberhalb einer bestimmten, von der Kettenlänge abhängigen Konzentration (kritische Konzentration) Mizellen mit gittermäßiger Ordnung vor, bei denen nur zwei Röntgeninterferenzen I_L und I_S auftreten⁹⁾. Analog wie bei den festen Seifen entspricht I_L der doppelten Kettenlänge der Seifenmoleküle, jedoch zuzüglich eingelagerten Wassers¹⁰⁾ und I_S dem Seitenabstand der Fettsäuremoleküle, der bei allen bisher untersuchten Seifen 4.5 Å ist. Auch bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen ist I_L für die Erfassung der Vorgänge entscheidend.

Für die Untersuchung wurden binäre Mischungen der Kaliumseifen von Ölsäure (C_{18}), Laurinsäure (C_{12}), Capronsäure (C_6) und zwar K-Oleat/K-Laurat,

⁷⁾ S. H. Piper, Th. Malkin u. H. E. Austin, Journ. chem. Soc. London 1926, 2310; G. L. Clark, Nature 120, 12 [1927]; F. Francis, S. H. Piper u. Th. Malkin, Proc. Roy. Soc. London [A] 128, 214 [1930] (C. 1930 II, 1855); F. B. Slagle u. E. Ott, Proc. Roy. Soc. London [A] 126, 214 [1930] (C. 1934 I, 2884).

^{7a)} Zusatz bei der Korrektur am 2. 9. 1948: P. P. Ewald (Handb. d. Physik, herausgeg. von H. Geiger u. K. Scheel, Bd. 23, 2. Tl., Springer-Verlag 1933, S. 442 und 443, nimmt an, daß in den Mischkrystallen aus höheren Fettsäuren mit nicht zu verschiedener Länge der Moleküle die Basisebenen durch die überstehenden Molekülen „aufgeraut“ sind; dieses Modell gibt scharfe Röntgeninterferenzen nur für die niederen Ordnungen.

⁸⁾ W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, II. Bd., S. 276 (3. Aufl. Leipzig 1941).

⁹⁾ K. Heß u. J. Gundermann, B. 70, 1807 [1937]; K. Heß, W. Philippoff u. H. Kiessig, Kolloid.-Ztschr. 88, 47 [1939].

¹⁰⁾ Von W. Hückel (Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, II. Bd., S. 321, 3. Aufl., Leipzig 1941) wird die Feststellung der Wassereinlagerung irrtümlicherweise J. Stauff zugeschrieben; vergl. demgegenüber bereits K. Heß, W. Philippoff u. H. Kiessig, Kolloid.-Ztschr. 88, 47 [1939]; H. Kiessig u. W. Philippoff, Naturwiss. 27, 593 [1939]; J. Stauff, Kolloid.-Ztschr. 89, 228 [1939]; auch auf die kristallin-flüssige Struktur der Seifenmizellen in wäßrigen Lösungen ist zuerst von uns hingewiesen worden (vergl. Heß, Gundermann, FuBn.⁹⁾, S. 1807, Abs. 3).

K-Laurat/K-Capronat, K-Oleat/K-Capronat sowie die ternäre Mischung K-Oleat/K-Laurat/K-Capronat herangezogen.

Herstellung der Mischungen: Die festen Seifenmischungen wurden durch Eindunsten der wäßrigen oder alkoholischen Mischlösungen erhalten. Bei der Herstellung der Mischlösungen wurde von ungefähr gesättigten Lösungen der reinen Komponenten ausgegangen, so daß sich bei Änderung des Mischungsverhältnisses auch jeweils die Gesamtkonzentration in der Mischlösung änderte.

Aufnahmetechnik: Die festen Mischungen und die Mischlösungen wurden im abgeschmolzenen Keesom-Röhrchen untersucht. Bei der Aufnahme der Basisreflexe wurde die von H. Kiessig¹⁾ entwickelte Kamera für lange Netzebenenabstände mit 200 mm Filmabstand verwendet. Die Röntgenstrahlung war CuK_α -Strahlung mit Ni-Filter.

Feste Seifenmischung.

K-Oleat (C_{18})/K-Laurat (C_{12}): In der Abbild. 2 ist beispielsweise das Röntgendiagramm von reinem K-Oleat (oberer Streifen) mit den Röntgendiagrammen verschiedener Mischungen dieser Seife mit K-Laurat (reines Laurat unterer Streifen) zusammengestellt. Die diatropen Reflexe sind scharf ausgebildet. Es ist neben der ersten Ordnung bei allen Aufnahmen (Originalfilme)

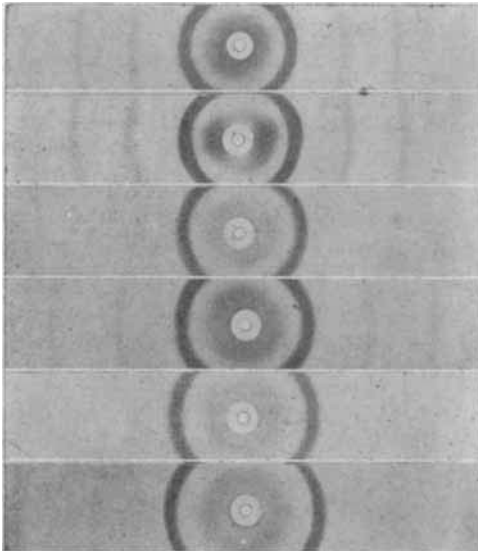


Abbildung 2. K-Oleat/K-Laurat (fest). Röntgendiagramme (Weitaufnahmen 200 mm) von Mischkristallen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen (Angaben in Abbild. 3) im Vergleich mit den reinen Stoffen.

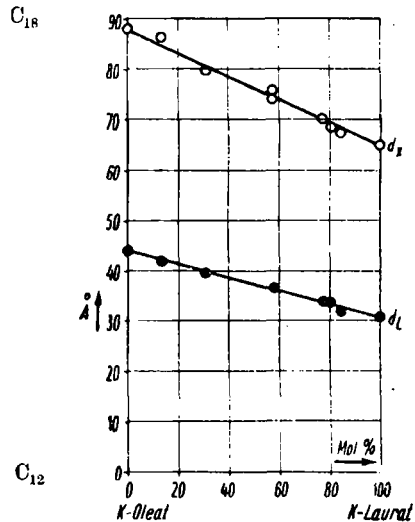
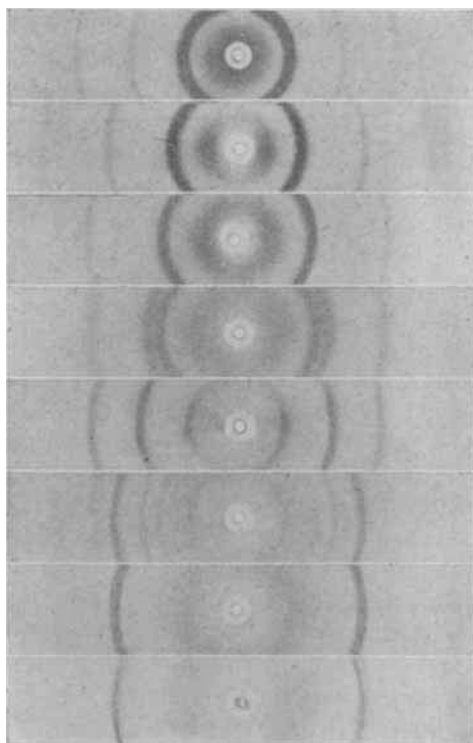


Abbildung 3. K-Oleat/K-Laurat (fest). Änderung der Netzebenenabstände d_L und d_x entsprechend Abbild. 2 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (Angaben in Mol-%).

auch die zweite und dritte Ordnung erkennbar. In den Mischungen ändert sich die Lage der diatropen Reflexe kontinuierlich zwischen den entsprechenden Netzebenenabständen von $d = 44.0 \text{ \AA}$ für einheitliches K-Oleat und $d = 31.0 \text{ \AA}$ für einheitliches K-Laurat (Abbildung. 3, untere Kurve). In den Mischungen liegen einheitliche Mischkristalle vor.

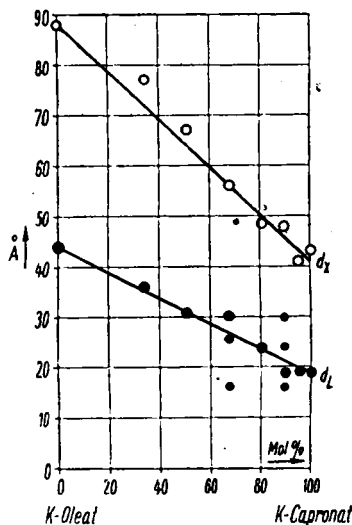
¹⁾ Kolloid-Ztschr. 98, 213 [1942].

K-Oleat (C_{18})/K-Capronat (C_6): Selbst wenn die Kettenlängen in den Mischungen sich wie 3 : 1 verhalten, treten Mischkrystalle mit scharfen Basisreflexen auf (vergl. Abbild. 4), deren Lage sich im wesentlichen kontinuierlich zwischen $d = 44.0 \text{ \AA}$ für K-Oleat und $d = 19.0 \text{ \AA}$ für K-Capronat ändert (Abbild. 5, untere Kurve). Dabei fällt auf, daß bei den Mischungen mit 67.5 und 89.2 Mol-% K-Capronat mehrere Arten von Mischkrystallen mit verschiedenem Mischungsverhältnis nebeneinander auskrystallisieren, wobei allerdings auch die Möglichkeit besteht, daß bei benachbarten Interferenzlinien verschiedene Modifikationen bei gleichem Mischungsverhältnis vorliegen.



C_{18}

C_6

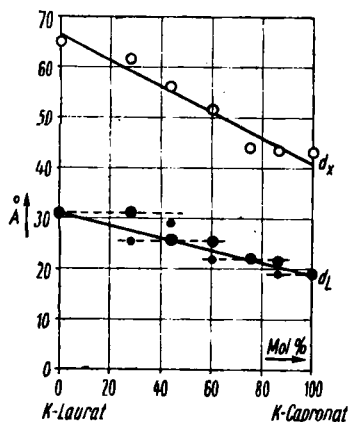


Abbild. 5. K - Oleat/K - Capronat (fest). Änderung der Netzebenenabstände d_L und d_x entsprechend Abbild. 4 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Bei den uneinheitlichen Mischkrystallen: ● = d_L mit größter Intensität, ○ = d_L von weiteren Mischkrystallen.

Abbild. 4. K-Oleat/K-Capronat (fest). Röntgen-diagramme (Weitaufnahmen 200mm) von Mischkrystallen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen (Angaben in Abbild. 5) im Vergleich mit den reinen Stoffen (oberer und unterer Streifen).

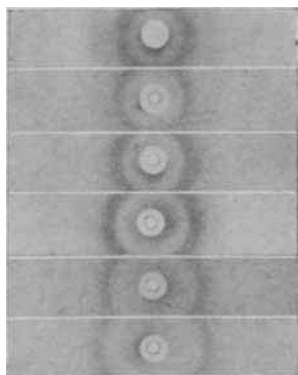
K-Laurat (C_{12})/K-Capronat (C_6): Beim Eindunsten der Mischlösungen aus K-Laurat und K-Capronat krystallisieren ebenfalls Mischkrystalle aus, deren diatroper Netzebenenabstand sich zwischen $d = 31.0 \text{ \AA}$ für das einheitliche K-Laurat und 19.0 \AA für das einheitliche K-Capronat ändert. Aus Abbild. 6 geht hervor, daß neben den Hauptinterferenzen schwächere Interferenzen auftreten, die anzeigen, daß die Mischkrystalle nicht einheitlich sind.

Die in Abbild. 6 erkennbare treppenförmige Anordnung der Interferenzen zeigt, daß die Mischkristalle mit den Netzebenenabständen $d = 25.5 \text{ \AA}$ und $d = 22.0 \text{ \AA}$ bevorzugt auftreten.



Abbild. 6. K-Laurat/K-Capronat(fest). Änderung der Netzebenenabstände d_L und d_x in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Bei den einheitlichen Mischkristallen: ● = d_L mit größter Intensität, • = d_L von weiteren Mischkristallen. Die Bereiche bevorzugter Bildung der verschiedenen Mischkristalle sind durch die punktierten Linien angedeutet.

trationsabhängig sind¹²⁾, wurde dieser Einfluß dadurch ausgeschaltet, daß jede Mischlösung bei mehreren Konzentrationen untersucht (vergl. Abbild. 9)



Abbild. 7. K-Oleat/K-Laurat (Lösung). Röntgendiagramme (Weitenaufnahmen 200 mm) von Mischlösungen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen (Angaben in Abbild. 8) im Vergleich mit den reinen Stoffen.

Seifen-Mischlösungen.

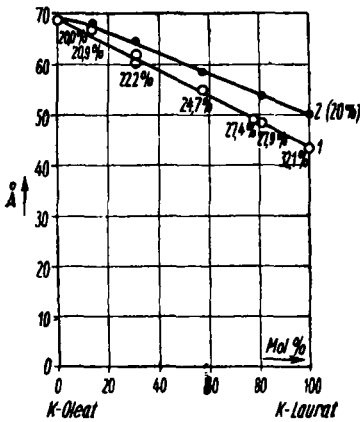
Ein den festen Seifengemischen analoges Verhalten zeigen ihre Lösungen. Bei den Mischlösungen ist die der Kettenlänge zuzuordnende Interferenz I_L , wie auch Photometrierungen gezeigt haben, mit gleicher Schärfe ausgebildet wie bei den Lösungen der einheitlichen Seifenkomponenten.

K-Oleat (C_{18}) / K-Laurat (C_{12}): In Abbild. 7 sind die Röntgendiagramme der Mischungsreihe zusammengestellt. Der Netzebenenabstand ändert sich wie bei den festen Mischungen mit dem Mischungsverhältnis kontinuierlich von 69.0 \AA für die reine K-Oleat-Lösung (20.0 Gew.-%) auf 43.5 \AA für die reine K-Laurat-Lösung (32.1 Gew.-%) (vergl. Kurve 1 in Abbild. 8). Da die der Interferenz I_L entsprechenden Netzebenenabstände konzentrationsabhängig sind¹²⁾, wurde dieser Einfluß dadurch ausgeschaltet, daß jede Mischlösung bei mehreren Konzentrationen untersucht (vergl. Abbild. 9) und auf eine für alle Mischlösungen gleiche Konzentration (20%) intrapoliert wurde (Kurve 2 in Abbild. 8). Da der Unterschied im Verlauf der Kurven 1 und 2 unwesentlich ist, wurde in den übrigen Fällen auf eine Bestimmung des Konzentrationseinflusses verzichtet.

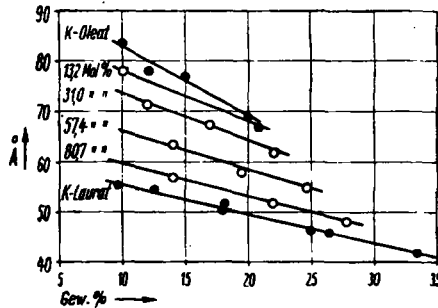
K-Oleat (C_{18}) / K-Capronat (C_6): Auch bei den Mischlösungen von K-Oleat/K-Capronat treten, wie die Röntgendiagramme zeigen, einheitliche Mischmizellen auf, obwohl die Moleküllängen der Komponenten sich wie 3 : 1 verhalten. Bei den Mischungsverhältnissen mit über 80 Mol-% K-Capronat treten nur schwache und breite Interferenzen auf, die nur schwer zu vermessen sind. In diesem Bereich liegen die gemessenen Netz-

¹²⁾ H. Kiessig und W. Philippoff, Naturwiss. 27, 593 [1939].

ebenenabstände 5 bis 10 Å über dem Betrag, der sich aus der Mischungsregel ergibt (vergl. Abbild. 10) Einige Mischlösungen sind bei 80° untersucht worden, da die Lösungen leicht zum Auskrystallisieren neigen. Der Netzebenenabstand der Mizellinterferenz wird durch die Temperaturerhöhung nicht verändert.

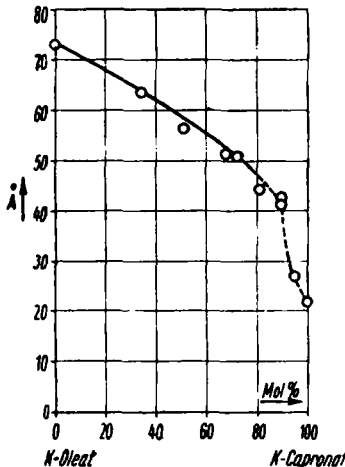


Abbild. 8. K-Oleat/K-Laurat (Lösung). Änderung der Netzebenenabstände d_L in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (Angaben in Mol-%). Kurve 1: bei verschiedener Gesamtkonzentration der Lösung; Kurve 2: bei gleicher Gesamtkonzentration (20%) interpoliert gemäß Abbild. 9 (Angaben in Gew.-%).

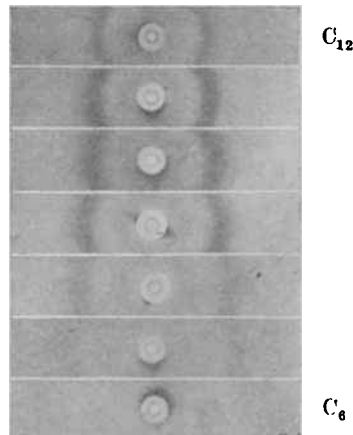


Abbild. 9. K-Oleat/K-Laurat (Lösung). Änderung der Netzebenenabstände d_L in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration.

K-Laurat (C_{12})/K-Capronat (C_8): Die Abbild. 11 läßt ohne weiteres die kontinuierliche Änderung von I_L mit dem Mischungsverhältnis erkennen (vergl.



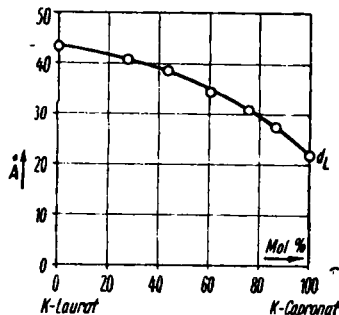
Abbild. 10. K-Oleat/K-Capronat (Lösung). Änderung der Netzebenenabstände d_L in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (Angaben in Mol-%); im gestrichelten Gebiet sind die Interferenzen schwach und unscharf.



Abbild. 11. K-Laurat/K-Capronat (Lösung). Röntgendiagramme (Weitaufnahmen 200 mm) von Mischlösungen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen (Angaben in Abbild. 12) im Vergleich mit den reinen Stoffen (neben I_L auch I_x erkennbar).

auch Abbild. 12). Die Netzebenenabstände der Mischungen liegen etwa 4 bis 5 Å höher als der Mischungsregel entspricht. Aus der Abweichung ist zu fol-

gern, daß die Mischmizellen eine geringere Packungsdichte bzw. eine größere Einlagerung von Wasser als die einheitlichen Mizellen besitzen.



Abbild. 12. K-Laurat/K-Capronat (Lösung). Änderung der Netzebenenabstände d_L in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (Angaben in Mol-%).

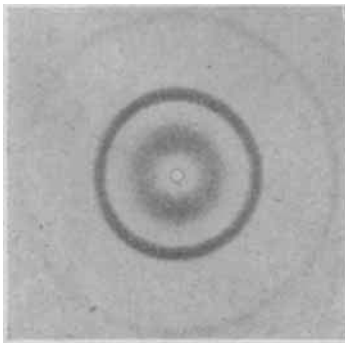
ferenzen sind breit und ähneln Flüssigkeitsinterferenzen. Im allgemeinen sind die Interferenzen schwach, übersteigen aber auch oft die Intensität der 2. Ordnung von I_L . Diese Erscheinung ist von uns bei einbasischen Fettsäuren allgemein beobachtet worden. Auch bei den Seifen-Lösungen tritt die innere Interferenz I_x auf (vergl. Abbild. 11). Bei den Seifen aus zweibasischen Säuren tritt die Interferenz im allgemeinen nicht auf. Aus den Abbild. 3, 5 und 6 (vergl. jeweils die obere Kurve) geht hervor, daß sich auch diese Interferenz kontinuierlich mit dem Mischungsverhältnis ändert. In der

Ternäre Mischung.

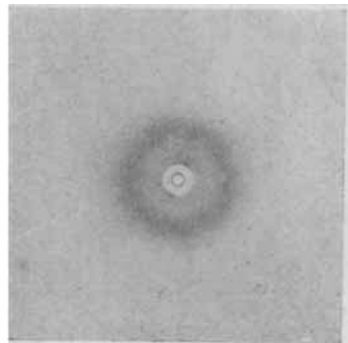
K-Oleat/K-Laurat/K-Capronat: In Abbild. 13 und 14 sind schließlich noch die Röntgendiagramme der ternären Mischung im festen und gelösten Zustand wiedergegeben. In beiden Fällen sind die Interferenzen für ein derartiges Gemisch überraschend scharf.

Zur Frage der inneren Interferenzen bei Seifen und Seifenmischungen.

In den Röntgendiagrammen der Abbild. 2 und 4 treten innere Interferenzen (I_x) auf, deren Netzebenenabstand d_x etwa der vierfachen Moleküllänge entspricht. Diese Inter-



Abbild. 13. K-Oleat/K-Laurat/K-Capronat (fest). Röntgendiagramm (Weitaufnahme 200 mm) des molaren Mischungsverhältnisses 3:1 : 4:2 : 6:5.



Abbild. 14. K-Oleat/K-Laurat/K-Capronat (Lösung). Röntgendiagramm der 27.3-proz. Lösung entspr. Abbild. 13.

Mischungsreihe der Abbild. 4 (K-Oleat/K-Capronat) fällt für die Mischung mit 8.6 Mol-% K-Capronat die scharfe und intensive Ausbildung der inneren Interferenz auf. Man gewinnt aus dem Röntgenbild den Eindruck, daß bei diesen

Mischungsverhältnis ein einheitlicher Mischkrystall mit dem Netzebenenabstand $d = 48 \text{ \AA}$ vorliegt, dessen Interferenz in drei Ordnungen auftritt. Mit dieser Auslegung würde diese Mischung aus der Mischungsreihe herausfallen. Das Diagramm könnte aber auch als ein Mischdiagramm gedeutet werden, bestehend aus den Interferenzen von einheitlichen Oleat-Krystallen der rhombischen Modifikation und der Interferenz eines Mischkrystalls mit $d_L = 24 \text{ \AA}$, die mit der 2. Ordnung der Oleat-Interferenz zusammenfällt.

Das Auftreten der inneren Interferenz bei den Seifen ist noch unverständlich. Möglicherweise stehen diese Interferenzen mit den von H. Boersch¹³⁾ für kleinste Gitterbereiche berechneten Strukturen in Zusammenhang. Boersch findet, daß die berechneten Streukurven für kleinste Gitterbereiche von der Größe weniger Elementarkörper Beugungsmaxima zeigen, die innerhalb der normalen Interferenzen liegen. Für die Seifen müßte man dann annehmen, daß neben den normalen Krystalliten Ordnungsbereiche von nur wenigen Doppelmolekül-Schichten (mindestens 2) vorhanden sind.

Gemisch von Alkyl-phenyl-polyglykol-äther (Igepal).

Die Erscheinung der scharfen Basisinterferenzen bei Mischungen von Kettenmolekülen verschiedener Länge ist nicht auf die Seifen beschränkt. Es standen die beiden Igepale, Diisohexyl-(bzw. Diheptyl-)phenyl-polyglykol-äther mit 20 und 30 Äthylenoxydresten, zur Verfügung¹⁴⁾, die im Gewichtsverhältnis 1 : 1 gemischt wurden. Während die ungemischten Igepale Basisflächen entsprechend Netzebenenabständen von $d = 80.3 \text{ \AA}$ (20 Äthylenoxydreste) und $d = 99.6 \text{ \AA}$ (30 Äthylenoxydreste) besitzen, zeigt die Mischung ebenfalls eine scharfe Basisinterferenz, deren Netzebenenabstand 89.6 \AA beträgt. Legt man für die Komponenten die Molekulargewichte 1140 und 1581 zugrunde, dann berechnet sich bei einem molaren Verhältnis von 1.4 : 1 ein mittlerer Netzebenenabstand von $d = 88.4 \text{ \AA}$.

Der Gitterbau der Mischseifen.

Gemische von Seifen mit verschiedenen langen Fettsäureketten bilden ebenso wie die von S. H. Piper, G. L. Clark, E. Ott und ihren Mitarbeitern untersuchten Mischsysteme aus Paraffinen, freien Fettsäuren und Wachsen Mischkrystalle, die entsprechend den beobachteten scharfen Interferenzen für die langen Perioden (I_L) gut ausgebildete Basisflächen besitzen. Für den Gitterbau der Mischseifen bedeutet dies, daß eine Anordnung nach Art der Hauptvalenzkettengitter (vergl. Abbild. 1 b) nicht vorliegt, da in diesem Fall keine Basisreflexe auftreten können. Auch eine fransenförmige Anordnung an den Krystallit-Enden könnte zu keiner Ausbildung von Basisflächen führen, zumal wenn die Unterschiede in den Kettenlängen 3 : 1 betragen wie in der Mischung K-Oleat/K-Capronat.

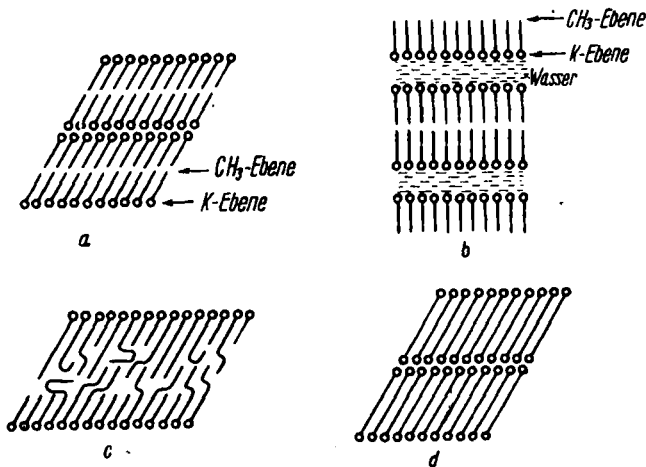
Es verdient besondere Beachtung, daß dies auch für die oberhalb der „kritischen Konzentration“ auftretenden Mischmizellen der Lösungen gilt. Bei die-

¹³⁾ Ztschr. Physik **119**, 154 [1942].

¹⁴⁾ Wir danken der früheren I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst, insbesondere Hrn. Direktor Dr. Orthner, für die Überlassung der Präparate.

sen sollte man die Ausbildung von Ausfransungen um so eher erwarten, als sich in den Seifenmizellen zwischen den COOK-Gruppen in Abhängigkeit von der Konzentration leicht beliebige Mengen Wasser einlagern, die den verschiedenen langen Enden der Fettsäureketten eine mehr oder weniger freie Verhängung über den gittergeordneten Bereich hinaus ermöglichen sollten. Die verhältnismäßig scharfen und intensitätsstarken Basisreflexe auch bei den Mischmizellen der Lösungen lassen erkennen, daß bei den Seifen keine Neigung zur Fransenbildung vorhanden ist, sondern daß die Enden der Mizellen bzw. Kristallite trotz der verschiedenen Kettenlängen durch ebene Flächen begrenzt sind.

Für den Gitterbau der Mischkristalle und Mischmizellen gehen wir von dem bekannten Bau der einheitlichen Seifen aus, der in einer schichtweisen Anordnung parallel zueinander gelagerter Seifenmoleküle besteht, wobei die

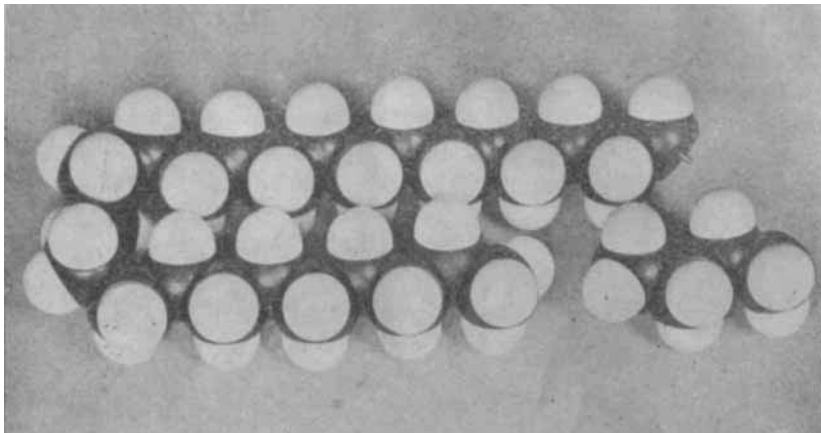


Abbild. 15. Aufbauschema für Seifenkristallite und Seifenmizelle in wässriger Lösung: a) Kristallit aus einheitlicher Seife; b) gelöste Mizelle einheitlicher Seife; c) Mischkristall von Seifen verschiedener Kettenlängen (Längenverhältnis 1 : 2 bei einem Mischungsverhältnis 1 : 2); d) Kristallit aus zweibasischer Seife.

hydrophilen Salzgruppen paarweise einander zugekehrt sind (vergl. Abbild. 15a und b). Auch dem Bau der Mischkörper wird man die paarige Zuordnung der Salzgruppen zugrunde legen und annehmen müssen, daß die Längsperiode I_L durch die Lage der Ebenen für die Alkali-Ionen gegeben ist.

Die unter diesen Umständen bei beliebigem Mischungsverhältnis offenbar weitgehende Einfügung der Kohlenwasserstoffreste in das normale Seifengitter wird durch die Annahme verständlich gemacht, daß die Kohlenwasserstoffreste zur Einpassung in das Gitter umgeknickt sind. In Abbild. 16 ist das Modell (Holzkalotten von Stuart) einer um 180° umgeknickten Paraffinkette wiedergegeben, wodurch ohne weiteres veranschaulicht ist, daß durch die freie Drehbarkeit der Kettenteile um die C-C-Bindung die umgebogenen Paraffinketten sich zwanglos in das Gitter mit dem normalen Seitenabstand von 4.5 \AA einfügen. Bei ungleichmäßiger Länge der Seifenketten ordnen sich die Mole-

küle nicht nach Art eines Hauptvalenzkettengitters ohne Basisflächen an, sondern die sich im Gegensatz zu dieser Theorie in Flächen ausrichtenden Endgruppen (COOK) zwingen gleichsam die Kohlenwasserstoffketten, sich unter Ausnutzung der freien Drehbarkeit in dichtester Packung einzulagern (vergl.



Abbild. 16. Modell einer geknickten Paraffinkette (Kalottenmodell nach Stuart).

Schema c in Abbild. 15). Die gittermäßige Anordnung der Moleküle wird hierdurch nicht wesentlich beeinträchtigt.

An den umgebenen Paraffinketten schließen sich mit kleinen Lücken die Paraffinenden der kürzeren Ketten an. Diese Lücken sind mit dem Abstand der Moleküleenden der einheitlichen Seifen vergleichbar. Die bei den einheitlichen Seifen von den Paraffinenden gebildete Netzebene geht aber bei den Mischseifen verloren, da die Lücken in Abhängigkeit vom Unterschied der Kettenlängen gleichmäßig über mehr oder weniger breite Zonen verteilt sind, die sich im übrigen in den Röntgendiagrammen nicht zu erkennen geben. In dieser Zone sind die Lücken der Paraffinenden wie bei dem Schema eines Hauptvalenzkettengitters im Sinne der Form b der Abbild. 1 verteilt.

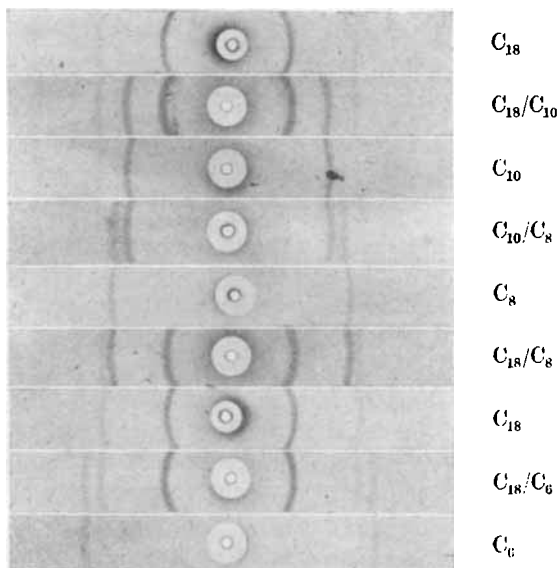
Diese Auffassung über den Gitterbau der Mischkrystalle und Mischmizellen von Paraffin-Derivaten verschiedener Kettenlängen macht es verständlich, wenn sich selbst bei sehr großen Unterschieden in den Kettenlängen oder auch bei einer größeren Anzahl von verschieden langen Ketten diatrophe Netzebenen ausbilden, deren Abstand jeweils dem Mischungsverhältnis der verwendeten Seifen entspricht.

Das Verhalten von Seifenmischungen zweibasischer Säuren.

Der im Schema c der Abbild. 15 wiedergegebene Bau der Mischseifen legt eine Prüfung des Verhaltens der Seifen von zweibasischen Säuren nahe. Nach den Untersuchungen von Th. Schoon¹⁵⁾ an Sebacinsäure und Hexadecandicarbonsäure zeigen die zweibasischen Fettsäuren einen ähnlichen Gitter-

¹⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] 39, 399 [1938].

bau wie die einfachen Säuren. Da die Moleküle der zweibasischen Säuren symmetrisch aufgebaut sind, tritt als Grundbaustein des Gitters an Stelle des Doppelmoleküls der einbasischen Säuren das Einfachmolekül. Für die Seifen der zweibasischen Säuren ergibt sich dementsprechend das Schema d in der Abbild. 15. Bei den Seifen aus zweibasischen Säuren ist eine Mischkrystallbildung entsprechend dem Schema c in der Abbild. 15 infolge des symmetrischen Molekülbaus nicht möglich. Im besonderen ist eine kontinuierliche Änderung der Netzebenenabstände durch Mischkrystallbildung bei den zweibasischen Säuren nicht vorstellbar, da die in den Basisflächen sich ausrichtenden Endgruppen durch die Paraffinkette fest miteinander verbunden sind. Lücken-



Abbild. 17. Röntgendiagramme (Weitaufnahmen 200 mm) von Mischseifen aus zweibasischen Säuren im Vergleich mit den einheitlichen Seifen.

lose Mischkrystallbildung ist nur dann zu erwarten, wenn sich diese Seifenmoleküle in ihrer ganzen Ausdehnung im Sinne der Bildung eines Hauptvalenzkettengitters nach Art des in der Abbild. 1b wiedergegebenen Schemas anordnen, bei der die Ausbildung diatroper Netzebenen unterbleibt.

Da nach diesen Überlegungen die Mischungen der Seifen von zweibasischen Säuren ein ganz anderes Verhalten zeigen sollten, war zur Nachprüfung des Gitterbaus der Mischkrystalle aus Seifen einbasischer Fettsäuren gemäß dem Schema c in der Abbild. 15 die Untersuchung der Seifenmischung aus zweibasischen Säuren von besonderem Interesse. Zur Untersuchung wurden binäre Mischungen der neutralen K-Seifen aus Adipinsäure (C_6), Korksäure (C_8), Sebacinsäure (C_{10}) und Hexadecandicarbonsäure (C_{18}) herangezogen und zwar die Typen C_{18}/C_{10} , C_{18}/C_8 , C_{18}/C_6 und C_{10}/C_8 . Die Ergebnisse für die festen Mischungen sind in der Abbild. 17 wiedergegeben. In keinem einzigen Fall

wird Mischkrystallbildung beobachtet. Es treten nur die den Komponenten entsprechenden Basisreflexe nebeneinander auf.

In dem Röntgendiagramm der Lösung einer Mischung der Seifen C_{18}/C_{10} beobachtet man nur den unveränderten Interferenzring I_L von C_{18} . Es ist also auch in den Lösungen der Mischseifen der Dicarbonsäuren kein Mischungseinfluß feststellbar. Dieses Verhalten der zweibasischen Säuren bekräftigt eindrucksvoll die gegebene Vorstellung über den Gitterbau der Mischkrystalle aus einbasischen Fettsäuren.

Schlußbetrachtung.

Nachdem auch Mischungen von freien Fettsäuren mit verschiedenen Kettenlängen sowie von Fettsäureestern, insbesondere von Wachsen, scharfe diatrophe Reflexe aufweisen, deren Abstände sich kontinuierlich mit dem Mischungsverhältnis verschieben, dürfte der für die Mischseifen erschlossene Gitterbau grundsätzlich auch für diese Paraffin-Derivate zutreffen. Offenbar richten sich auch bei diesen Paraffin-Derivaten Carboxyl- bzw. Carboxylestergruppen in Netzebenenscharen aus, während sich verschieden lange Ketten in dichtester Packung mit den normalen Seitenabständen gittermäßig einordnen. Daß dies auch für die Wachse zutrifft, ist deshalb bemerkenswert, weil die Carbonestergruppen keine Endgruppen, sondern zwischenständige Kettengruppen darstellen, von denen aus sich die Methylengruppen der Paraffinreste nach beiden Seiten so einordnen, daß äquidistante Beugungsschichten entstehen.

Bei den Paraffinen selbst sind die Verhältnisse noch nicht so gut zu übersehen. Es fällt besonders auf, daß auch Paraffingemische scharfe bis zu mehreren Ordnungen erkennbare Basisreflexe zeigen. Da die endständigen Methylgruppen der Paraffine gegenüber den Methylengruppen nicht besonders ausgezeichnet sind, sollte man erwarten, daß sie nicht wie die Salzgruppen der Seifen die Neigung haben, sich in Ebenen auszurichten. Wenn trotzdem von Piper und Mitarbeitern noch scharfe Basisreflexe beobachtet werden, so könnte dies auf die geringen Unterschiede in den Kettenlängen der gewählten Paraffingemische (Unterschied bis zu 4 Kohlenstoffatomen) zurückzuführen sein. Eine bessere Beurteilung des Gitterbaus der Paraffingemische wird erst möglich sein, wenn Gemische mit größeren Unterschieden der Kettenlängen untersucht worden sind.

Die im vorstehenden untersuchten Systeme zeigen, daß bei Mischungen einfacher verschieden langer Kettenmoleküle im Gegensatz zu der bekannten Auffassung keine Neigung zur Ausbildung eines Gitters vorliegt, in dem die Moleküle gegeneinander verschoben sind, wie es dem Hauptvalenzkettengitter entspricht. Es besteht vielmehr auch in den Fällen, in denen dieses wegen großer Unterschiede in der Kettenlänge nicht erwartet werden konnte, eine ausgesprochene Neigung zur Ausbildung von Basisflächen, wobei den Endgruppen eine besondere Bedeutung zufällt. Ob diese Erfahrungen nunmehr auch für die hochmolekularen Verbindungen zutreffen, läßt sich noch nicht übersehen. Nachdem die Paraffin-Derivate als Modell für das Hauptvalenzkettengitter gefallen, fehlt zur Zeit der experimentelle Befund, der den Über-

gang vom definierten Molekülgitter zum Gitter der Hochmolekularen vermittelt.

Unsere technischen Assistentinnen, Frln. Eva Schmaida und Frln. Ursula Kämpf, danken wir herzlich für ihre fleißige Hilfe bei der Ausführung der Röntgenaufnahmen.

56. Kurt Heß und Christa Heß: Über eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Tyrosinase und ihre Anwendung bei kautschukführenden Löwenzahnrasen.

[Aus Rubi, Post Langenwang i. Allgäu, eingegangen am 14. April 1947.]

Es wurde gefunden, daß die kautschukführenden Wurzeln von *Taraxacum Kok-saghyz* Rod. tyrosinasefrei sind, während der mit *Kok-saghyz* nahe verwandte kautschukfreie Löwenzahn (*Taraxacum officinale*) Tyrosinase enthält. Um festzustellen, welche Beziehung zwischen Kautschuk und Tyrosinase besteht, wurden Hybriden aus beiden Rassen herangezogen, für deren Untersuchung ein colorimetrisches Verfahren angegeben wird, das auch sehr geringe Gehalte von Tyrosinase mit genügender Genauigkeit zu ermitteln gestattet.

Das Verfahren beruht auf einer kurzzeitigen Verfolgung der Bildung des roten Farbstoffs aus Tyrosin durch Messung der Lichtabsorption mit dem Photozellencolorimeter nach R. Havemann, während der die in Skalenteilen des Geräts über der Zeit aufgetragenen Reaktionskurven einen geradlinigen Verlauf zeigen. Der Neigungswinkel der Geraden gegen die Abszisse bzw. seine Tangente ist in einem genügend großen Meßbereich der Fermentkonzentration annähernd proportional und kann als relatives Maß für die Aktivität der Fermentpräparate gelten. Eine durch Titration der Reaktionslösungen ermittelte Bezugskurve zwischen dem tg-Wert und dem Tyrosinase-Umsatz nach 2 Stunden führt zu der scheinbaren Wirkungseinheit des Ferments, als die der Umsatz von 1 mg Tyrosin gewählt wird, woraus sich als absoluter Tyrosinasewirkungswert die Zahl der Wirkungseinheiten/1 g Wurzelrockensubstanz ergibt.

Aus dem Vergleich der Tyrosinasewirkungswerte mit den Kautschukgehalten der Hybriden ergibt sich, daß eine Beziehung zwischen Tyrosinasegehalt und Kautschukgehalt in den Wurzeln nicht besteht. Dadurch ist die Annahme nahegelegt, daß Kautschuk-An- und Abwesenheit sowie Tyrosinase-An- und Abwesenheit für die beiden Stammarten je ein gegensätzliches Merkmalspaar darstellen, die — jeweils das eine unabhängig vom anderen — zur Bildung von dihybriden Kreuzungen führen.

Das Kautschuk-Vorkommen in *Taraxacum Kok-saghyz* Rod.

Taraxacum Kok-saghyz ist ein ursprünglich als Gebirgspflanze (Turkestan, Ausläufer des Tjan-schanj-Gebirges) vorkommender, von dem russischen Botaniker Rodin 1931 aufgefundener Kautschukträger¹⁾, der der reichgegliederten in Europa einheimischen Gattung *Taraxacum* (Löwenzahn), die kautschukfrei ist, nahesteht und zu ihr gezählt wird. Die Pflanze ist erfolgreich in der gemäßigten Zone kultiviert worden. Der Kautschuk kommt in der Wurzel (Pfahlwurzel) in Milchröhren vor, die ähnlich denen des Löwenzahns konzentrisch um den zentralen Gefäßkörper der Wurzel angeordnet sind und aus denen er beim Anschneiden als weiße Milch ausfließt. Nach den Ergebnissen des Ozonabbaus, dem Vergleich der Röntgenbilder²⁾, dem Vergleich der Viscositätskennzahlen [7]

¹⁾ S. Iwanow, Einiges über das Studium der kautschukhaltigen Pflanzen und des Kautschuks der U.d.S.S.R., Kautschuk 1930, S. 237, 256 (Moskau); A. A. Nitschporowitsch, Physiology and Anatomy of plants (Collected volume), Moskau 1936; A. A. Prokofjew, in B. A. Keller, Der Kautschuk und die Kautschukträger, Moskau 1938.

²⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. Kiessig.