

Ueber Bildung colloidaler Hohlkörper aus Heptylaminseifen und Wasser. II.

Von

F. Krafft und R. Funcke.

Mit einer Tafel.

(Der Redaction zugegangen am 15. Dezember 1901.)

Das Heptylamin, $C_7H_{15} \cdot NH_2$, wie seine Homologen aus der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure anziehend, ist ein zu Myelinbildungen vorzüglich geeignetes Präparat. Bringt man einen Tropfen dieser Base mit Wasser in kohlendioxidhaltiger Luft unter das Mikroskop, so sieht man in Folge der Carbonatbildung sehr dünnwandige und formenreiche Myelinbildungen entstehen. Viel beständiger, theilweise von einer fast unbegrenzten Haltbarkeit sind diejenigen colloidalen Hohlkörper, welche von den Heptylaminseifen gebildet werden. Die Untersuchung dieser Objecte, über deren vorläufige Ergebnisse nachstehend kurz berichtet wird, schliesst sich an die früheren Beobachtungen des Einen von uns über Alkaliseifen an.

Da die Quellung und Lösung der Seifen in Wasser wesentlich von der Schmelztemperatur der freien Fettsäuren abhängt, sind die Seifen der tiefschmelzenden Oelsäuren schon bei niederen Temperaturen in Wasser löslich oder mit demselben quellbar. Ganz ebenso verhalten sich die Heptylaminseifen der Oelsäure und ihrer Homologen.

Die Darstellung dieser Salze, deren Componenten leicht schmelzbar und flüssig sind, erfolgt mühelos, indem man Säure und Base in äquivalenten Mengen abwägt und flüssig mit einander mischt. Bei der Abkühlung erstarren solche Salze dann in blättrig krystallinischer Form und verflüssigen sich wieder bei einer Temperatur, welche nur wenig vom Schmelzpunkt der freien Oelsäuren abliegt.

Fettsäuren	Formel	Schmelzpunkt	Heptylaminseifen	Schmelzpunkt
Oleinsäure . .	$C_{18}H_{34}O_2$	14°	$C_{18}H_{33}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$	13,8°
Elaidinsäure . .	$C_{18}H_{34}O_2$	45°	$C_{18}H_{33}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$	45,0°
Erukasäure . .	$C_{22}H_{42}O_2$	33°	$C_{22}H_{41}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$	21,5°
Brassidinsäure .	$C_{22}H_{42}O_2$	60°	$C_{22}H_{41}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$	44,5°

Oelsaures Natron, mit dessen Hülfe die Frage der Myelinbildung schon so oft bearbeitet wurde, löst sich nicht nur ziemlich leicht in Wasser auf, sondern wird auch schon durch die 100fache Wassermenge merklich in dem Sinne zersetzt, dass dem bei 0° sich ausscheidenden Salze bereits saures Oleat beigemischt ist, während etwas Alkali in Lösung verbleibt. Brassidinsaures Heptylamin erleidet dagegen noch keine nachweisbare Zersetzung, wenn man es mit derselben Wassermenge behandelt, die gequollene Substanz bei 0° wieder krystallisiren lässt und das abfiltrirte und getrocknete Präparat analysirt:

Gefunden 3,11% N; ber. für $C_{22}H_{41}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15} = 3,09\%$ N.

Noch deutlicher zeigt sich die Beständigkeit dieser und anderer Heptylaminsalze gegen Wasser dadurch, dass man an den unter das Mikroskop gelegten Quellungskörpern grössere Wassermengen vorbeiströmen lassen kann, ohne dass sie sich verändern, während die aus Oelsäure und überschüssigem Alkali erhaltenen Präparate sich unter diesen Umständen sofort lösen.

Im erukasäuren Heptylamin, übrigens auch im ölsauren Heptylamin, besitzt man — wegen ihrer tiefliegenden Schmelz- resp. Quellungstemperaturen — sehr geeignete Präparate, um ohne weitere Hilfsmittel mit Wasser bei Zimmertemperatur recht stabile colloidale Hohlkörper beobachten zu können. Man braucht nur einen kleinen Tropfen flüssiges Heptylamin-erukat an das Deckgläschen zu heften, auf den Objectträger etwas Wasser zu legen, und die Oelseife mit dem Wasser zusammen zu bringen, um den durchsichtigen Oeltropfen namentlich am Rande Schläuche und Kugeln aussenden zu sehen, deren Wachsen eine gewisse Zeit fort dauert (Fig. 1).

Während das geschmolzene Heptylaminsalz auf polarisirtes Licht nicht einwirkt, sieht man sofort an den wasserdurchtränkten Hohlkörpern die schärfsten Farbenkreuze und bei stärkerer Quellung das denkbar prächtigste Farbenspiel.

Trägt man einen kleinen Tropfen flüssigen Heptylaminerukats in eine nicht zu geringe Wassermenge ein, die sich auf einem Objectglas befindet, so erfolgt momentan die gleiche Quellung, indem sich das Oel milchig trübt. Beim Verreiben zerfällt es rasch in eine grosse Anzahl kleiner Individuen, die sich stets als doppelt contourirte colloidale Hohlkörper von Kugelform oder von Cylinder- und Fadenform, oder aus Combinationen beider bestehend, erweisen (Fig. 2). Bruchstücke scheinen dabei nicht aufzutreten, vielmehr gleich wieder in geschlossene Formen überzugehen, was leicht erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass diese Körper noch dem flüssigen Zustande angehören: stellt man eine stärkere Vergrösserung demgemäss auf kleinste scheinbare Tröpfchen scharf ein, so gewahrt man deutlich, dass auch diese nichts anderes sind, als solche doppelt contourirte colloidale Hohlkörper (Fig. 3), flüssig und doch mit dem polarisirten Lichte deutliche Farbenkreuze bildend.

Die höher schmelzenden krystallinischen Aminsalze, wie Heptylaminelaidat und Heptylaminbrassidat, quellen nicht mit kaltem Wasser, wohl aber mit passend erwärmtem; lässt man dann abkühlen, so wandeln sich die Quellungskörper unter eigenthümlichen Begleiterscheinungen (Schrumpfung unter Wasseraustritt u. s. f.) wieder in Krystalle um: ein Versuch, wie er zur Demonstration des nahen Zusammenhangs zwischen krystallinischen und organisirten Gebilden kaum einfacher mit käuflichen Präparaten auszuführen sein dürfte. Das Krystallisiren erforderte bei den vorliegenden Präparaten, von seinem Beginn bis zu seiner Vollendung stets eine Abkühlung um einige Grade: bei geeigneten Temperaturen sieht man daher Hohlkörper und Krystalle, namentlich mit Hülfe des polarisirten Lichts leicht zu unterscheiden, neben einander. Besonders schön lässt sich diese Erscheinung an einem Anfangs mit Wasser erwärmten, dann sich auf Zimmertemperatur ab-



Fig. 1. Vergr. 85 lin.
Erukasäures Heptylamin.

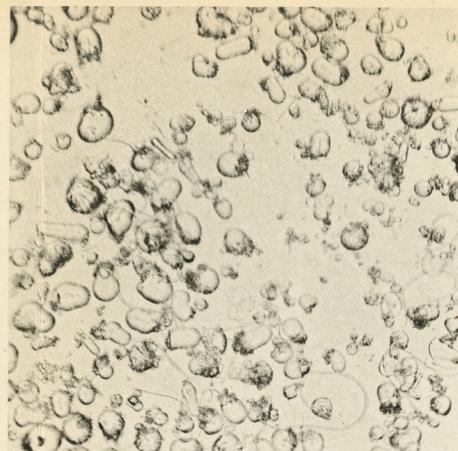


Fig. 2. Vergr. 85 lin.
Erukasäures Heptylamin.

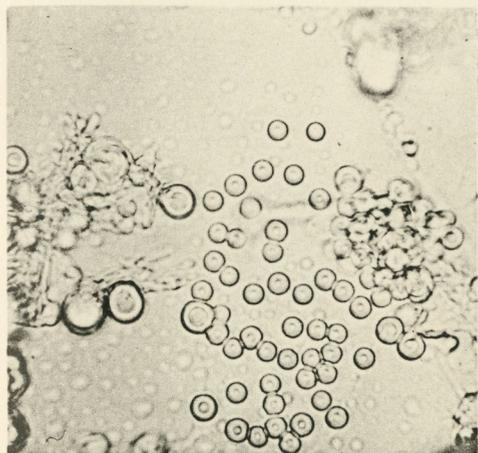


Fig. 3. Vergr. 975 lin.
Erukasäures Heptylamin.

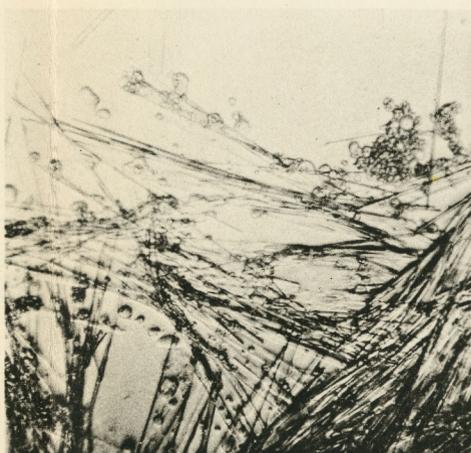


Fig. 4. Vergr. 180 lin.
Eläidinsäures Heptylamin.



Fig. 5. Vergr. 180 lin.
Brassidinsäures Heptylamin.



Fig. 6. Vergr. 85 lin.
Brassidinsäures Heptylamin.

kühlenden Präparat von elaidinsaurem Heptylamin wahrnehmen (Fig. 4); ebenso ist dieses der Fall bei brassidinsaurem Heptylamin (Fig. 5), das indessen in nicht zu warmen Räumen bald aus dem colloidalen, gequollenen Zustande wieder vollständig in den krystallinischen übergegangen ist (Fig. 6). Es liegt somit hier ein reciproker Umwandlungsprocess von Krystallen und organisirten Gebilden vor, der sich beliebig oft wiederholen lässt und deutlich zeigt, dass es sich bei der Entstehung der sogenannten Myelinformen wesentlich um einen Quellungs Vorgang handelt.

Es empfiehlt sich, die Erscheinungen, welche an den vier oben genannten, für Jedermann leicht zugänglichen Heptylaminseifen durch Wasser hervorgebracht werden und auf einem heizbaren Objecttisch alle Phasen durchlaufen, für die einzelnen Präparate etwas eingehender zu beschreiben.

1. Brassidinsaures Heptylamin.

Das Verhalten dieses Salzes gegen Wasser lässt sich mikroskopisch sehr bequem auf einem heizbaren Objecttische beobachten, also einer Glaskammer, durch welche aus einem höher stehenden Wasserbade Wasser von beliebiger Temperatur oder unter langsamer Temperaturänderung hindurchströmt. Ein horizontal in die Glaskammer eingeführtes Thermometer bestimmt für die Vertiefungen auf der Oberfläche des Objecttisches nahezu die wirklich vorhandenen Temperaturen, wie das Schmelzen aufgelegter Präparate von bekanntem Schmelzpunkte erweist.

Man legt eine kleine Probe des krystallinisch erstarrten Heptylaminbrassidats in eine Vertiefung des Objecttisches, verreibt mit nicht zu wenig Wasser, bringt nach Auflegung eines Deckgläschens unter eine mässige Vergrösserung und lässt wärmer werdendes Wasser aus dem Reservoir durch den Objecttisch hindurchfliessen. Bei 31—32° treten aus dem bereits etwas früher gequollenen Salze Schläuche hervor, die sich zum Theil loslösen und als zellenähnliche Gebilde umher schwimmen. In der Nähe seiner Schmelztemperatur, bei 43°, ist das Salz vollständig in colloidale Hohlkörper übergegangen.

Diese Körperchen besitzen die mannigfaltigsten Formen, verändern leicht ihre Gestalt und zeigen bei mässiger Vergrösserung glatte Oberflächen. Bei der Abkühlung schnüren sie sich zu Ketten zusammen, oder nehmen Formen wie solche von Grashalmen mit Internodien an. Lässt man noch kälter werdendes Wasser durch die Glaskammer fliessen, so beginnen bei Zimmertemperaturen, in einem Falle bei 16° , die Quellungskörper sich zu strecken, oder in zickzackartige Formen umzubilden, aus denen nach dem Einschrumpfen der Membranen Krystallnadeln nach allen Richtungen hervorschiessen.

Bei einem anderen Versuch wurde geschmolzenes Heptylaminbrassidat bei 45° in Oelform auf den erwärmten Objecttisch gebracht und sodann Wasser von 45° zugefügt. Alsdann entstanden, aus der reichlich aufgespeicherten Salzmasse, verhältnissmässig grosse Gebilde, bei weiterem Erwärmen auf etwa 53° unter sichtlicher Quellung beständig wachsend. In diesem Falle begann die Krystallisation durch Abkühlung bei 19° und war bei 14° vollendet. Bei nochmaligem Erwärmen zeigte sich wiederum Quellung des Salzes bei 20° .

2. Elaidinsaures Heptylamin.

Auf dem langsam stärker erwärmten Objecttisch mit Wasser behandelt, zeigte dieses Salz schon bei 25° deutliche Quellung und war gleichfalls bei seiner Schmelztemperatur 45° vollständig in colloidale Hohlkörper umgewandelt. Bei der Abkühlung trat die Rückbildung von Krystallen in diesem Falle bei 13° ein, indem die Hohlkörper vor dem Erstarren meist zu Blasen oder Kugeln zusammenliefen, aus denen dann die Krystalle hervorschossen. Das Elaidat gibt, in Folge seiner geringeren Molekulargrösse, minder zähflüssige Membranen, als das Brassidat. Bringt man das Elaidat in geschmolzenem Zustande mit warmem Wasser zusammen, so erhält man auch hier verhältnissmässig grosse Quellungskörper. Sind diese wieder zu Krystallen erstarrt und dabei mehr oder weniger zerfallen, so gibt beim wiederholten Erwärmen mit Wasser jedes Kryställchen für sich einen verhältnissmässig kleineren Quellungskörper. Abgesehen von diesem Nebenumstande ist

aber auch hier der Myelinbildungs- und Krystallisationsprocess ein beliebig oft wiederholbarer Quellungs- und Contractionsvorgang.

3. Erukasaures Heptylamin.

Wie die anderen Seifen beginnt dieses Salz mit Wasser schon etwas unterhalb seiner bei $21-22^{\circ}$ liegenden Schmelztemperatur zu quellen: in einem Falle wurde auf dem heizbaren Objectisch Quellung bei 14° beobachtet. Ihre verschiedenen Formen behielten die hierbei auftretenden, sehr mannigfaltigen Gebilde bis 68° , dann gingen sie, indem bei der höheren Temperatur die Gesetze des tropfbar flüssigen Zustandes immer mehr zur Geltung kamen, sämmtlich in Kugeln oder Blasen über. Lässt man nun wieder abkühlen, so treten die polaren Anziehungen der Säure- und Basemoleküle wiederum mehr hervor, und es kommen die verschwundenen Schläuche und Fäden aufs Neue zum Vorschein, ohne dass darum eine Krystallisation unter Erstarren stattfindet. Nimmt man aber schliesslich durch Eis gekühltes Wasser zu Hülfe, dann beginnt für das erukasaure Heptylamin die Krystallisation bei 3° , indem zugespitzte Kryställchen aus den Schläuchen oder Schnüren hervortreten, in ähnlicher Weise wie beim isoineren Brassidinsalz. Das flüssige Heptylaminerukat, mit Wasser bei Zimmertemperatur zusammengebracht, ergibt besonders schöne und grosse Myelinformen, wie schon oben bemerkt wurde; zu Demonstrationen geeigneter Versuch.

4. Oelsaures Heptylamin.

Diese Seife gibt beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser sofort eine milchige Flüssigkeit, die zwischen etwa 24° und 42° Neigung zum Schäumen besitzt. Erwärmt man noch stärker, so lässt die Fähigkeit zu schäumen nach, und oberhalb 70° scheidet sich ölförmiges Salz aus und steigt an die Oberfläche des Wassers.

Schüttelt man beispielsweise 0,5 g Heptylaminoleat mit 1 g Wasser bei 8° im Reagenscylinder, dann erhält man eine milchige, schäumende Flüssigkeit, deren unter dem Mikroskop sichtbare Elemente aus denselben colloidalen Hohlkörpern be-

stehen, wie in den anderen Fällen. Während dieses Mal die Blasenform vorwiegend auftrat, ergab Verdoppelung der Wassermenge mehr die Bildung von Schläuchen. Grössere Mannigfaltigkeit, wie durch Veränderung der Wassermenge, kommt jedoch durch Temperaturschwankungen in die Formenbildung, indem beim Erwärmen einerseits, bei der Abkühlung andererseits Quellung resp. Zusammenziehung der Hohlkörper nicht von entgegengesetzten Effecten begleitet ist, vielmehr z. B. aus Schläuchen leicht Perlschnüre entstehen u. s. f.

Das ölsaure Heptylamin wurde mit Rücksicht auf seine tiefe Quellungs- und Krystallisationstemperatur auf dem heizbaren Objecttische vorläufig nicht näher untersucht. Dass die Quellungs-temperatur nahezu mit der Schmelztemperatur der Heptylaminseifen, resp. der in ihnen enthaltenen freien Oelsäuren, zusammenfällt, schien ohnehin durch die Versuche mit den drei vorgenannten Salzen hinlänglich erwiesen. Dadurch werden aber die Heptylaminseifen in ihrem Verhalten gegen Wasser neben die Alkaliseifen gestellt und die von mir für die Molekularmechnik des colloidalen Zustandes aufgestellten Sätze (Berl. Ber. 29, 1334) finden auch auf die Myelinbildung Anwendung, mit einer durch das merkwürdige Hinzutreten polarer Anziehungen sich ergebenden Einschränkung.

Da die beschriebenen Quellungskörper dadurch zu Stande kommen, dass das Wasser Säure und Base des Salzes bis zu einem gewissen Grade auseinander treibt, ohne ihren Zusammenhang ganz aufzuheben, so kann man an den Objecten die Erscheinungen der Endosmose und Exosmose deutlich wahrnehmen. Geschmolzenes erukasäures Heptylamin liefert mit einer 1%igen Kalisalpetrolösung dieselben Körper, wie mit Wasser. Durch Auflegen eines Deckglases werden diese Gebilde einigermassen fixirt und hierauf Wasser zugegeben oder mittelst Fliesspapier durchgesaugt: dabei erfolgt sofort starke Volumzunahme der Quellungskörper unter Dünnerwerden ihrer Membranen. Die Formen vereinfachen sich und gehen meistens in kugelige, sehr elastische Gebilde über, die schliesslich dem inneren Druck nicht mehr Stand halten und zerplatzen. Ganz ähnliche Erscheinungen nimmt man wahr, wenn man ölsaures

oder erukasäures Heptylamin mit fein gepulvertem Zucker auf dem Objectträger verreibt und hierauf mit Wasser behandelt.

Die Umkehrung des Versuchs tritt ein, wenn man zu den aus Heptylaminseifen und reinem Wasser dargestellten Hohlkörpern concentrirte Kochsalzlösung zugibt. Das in den colloidalen Hohlkörpern aufgespeicherte Wasser strömt zur Kochsalzlösung und die Gebilde schrumpfen rasch ein; beispielsweise zogen sich cylindrische Hohlkörper aus elaidinsäurem Heptylamin auf Zusatz einer 20%igen Salzlösung sofort unter lebhafter Bewegung zu kugeligen Gebilden zusammen, deren Oberfläche ziemlich regelmässige Polyeder aufwies. Combinirt man derartige Versuche mit der Theorie colloidaler Lösungen des Einen von uns, so hat man eine leicht verständliche Erklärung des praktisch so wichtigen Aussalzungsprocesses.

Die colloidalen Hohlkörper lassen sich intensiv färben. Zu erukasäurem Heptylamin, das bei 33° auf dem heizbaren Objecttisch vollständig in isolirte Gebilde übergegangen war, wurde ein Tröpfchen concentrirte Methylenblaulösung zugefügt. Die Hohlkörper speicherten den Farbstoff alsbald auf, indem sie ihn dem umgebenden Wasser entzogen, und bildeten tiefblaue, in der farblosen wässerigen Flüssigkeit schwimmende Individuen. Dasselbe beobachtet man beim Färben mit Malachitgrün oder Fuchsinlösung.

Wie die älteren sogenannten Myelinformen zeigen auch die mit Wasser gequollenen Aminseifen Doppelbrechung in ausgezeichneter Weise, welche sich deutlich von demjenigen unterscheidet, was man bei den festen Krystallen derselben Seifen sieht. Schmilzt man die Heptylaminseifen auf dem heizbaren Objecttisch oder bringt sie geschmolzen unter das Polarisationsmikroskop, indem man mit Gasglühlicht beleuchtet, so beobachtet man nichts an ihnen, sie verhalten sich wie andere indifferente Flüssigkeiten. Bringt man jedoch mittelst eines Capillarfadens äusserst kleine Wassermengen in das Oel ein, so nimmt man an den feucht gewordenen Punkten sofort die Bildung wassererfüllter, in das übrige Oel eingelagerter Hohlkörper wahr, kenntlich durch die schönsten Polarisationserscheinungen.

Auch nach Zusatz von Wasser zu den geschmolzenen Aminseifen und namentlich beim Verreiben mit demselben zeigen die einzelnen Individuen, die jedoch nicht in Schichten übereinander liegen dürfen, Doppelbrechung in scharf ausgeprägter Weise: sämtliche Farbenkreuze sind in gleichem Sinne orientirt.

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die Heptylaminseifen Doppelbrechung noch beträchtlich oberhalb ihrer Schmelztemperatur, wie auch oberhalb derjenigen ihrer Componenten (oder auch des Vergleiches halber dargestellter, ebenfalls tief schmelzender «saurer» Salze), zeigen. Gequollenes ölsaures Heptylamin besass die Eigenschaft der Doppelbrechung noch bei 56° , wo der Versuch unterbrochen wurde, eruka-saures Heptylamin bei 60° , und Entsprechendes wurde auch bei elaidinsäurem und brassidinsäurem Salz beobachtet.

Zu diesen Versuchen ist zu bemerken, dass die Annahme, als könnte die Einwirkung des Wassers die Heptylaminseifen bei solchen höheren Temperaturen in feste, krystallinische Körper, im gewöhnlichen Sinne, überführen, oder oberflächlich mit solchen überziehen, durchaus keine Wahrscheinlichkeit für sich hat. Man gelangt demnach zu den am Schluss der vorstehenden Mittheilung entwickelten Ansichten.

Wenn bei der Abkühlung die Hohlkörper erstarren, so verschwinden Farbenkreuze und Färbungen und statt dessen treten Krystalle mit gleichmässigem silbernen oder goldgelben Schimmer deutlich hervor.

Die beschriebenen Quellungserscheinungen werden von einer langen Reihe von Aminsäuren geliefert; die Grenzfälle werden einerseits durch die immer geringere Spaltbarkeit und Quellbarkeit hochmolekularer Salze in Wasser, andererseits durch die zu grosse Löslichkeit derselben hervorgerufen. Oel-saures Hexadecylamin, $C_{18}H_{33}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_{16}H_{33}$, zeigt mit warmem Wasser zwar noch deutliche Quellung, allein seine Membran scheint in Folge der Molekulargrösse bereits zu zähe zu sein, um unter den gewöhnlichen Bedingungen noch leicht Myelin-formen zu liefern: das isomere elaidinsäure Hexadecylamin zeigt keine deutlichen Quellungserscheinungen mehr, offenbar

wegen des höheren Schmelzpunkts der Elaidinsäure, und gibt somit eine obere Grenze der Quellbarkeit für die vorliegende Körpergruppe an. Im anderen Sinne, wenn man die Molekulargrösse der Base geringer werden lässt, ist die Fähigkeit zur Bildung colloidaler Hohlkörper mit Wasser schon für das bei ca. 12° erstarrende erukasaure Butylamin, $C_{22}H_{41}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_4H_9$, geringer geworden; lässt man die Grösse der Oelsäure abnehmen, indem man beispielsweise undecylensaures Heptylamin, $C_{11}H_{19}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$, untersucht, so nähert man sich gleichfalls der unteren Grenze deutlicher Myelinbildung mit reinem Wasser. Essigsaures oder propionsaures Hexadecylamin geben mit Wasser zwar noch colloidale, in der Wärme vollkommen klare Lösungen und bei grösserer Concentration auch Gelatine, scheinen aber keine besondere Fähigkeit zur Bildung organisirter Individuen zu besitzen.

Die aliphatischen Amine lassen sich durch andere Basen ersetzen, ohne dass die Fähigkeit der Salze zur Bildung colloidaler Hohlkörper verschwindet: solche erhält man beispielsweise noch mit eruka- und brassidinsaurem Piperidin, wenn auch nicht von sehr grosser Stabilität.

Herrn Geheimrath Bütschli sind wir für die beigefügten Abbildungen sehr zu Dank verpflichtet.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.