

Über die Bedeutung des Wassers für die Bildung kolloidaler Hohlkörper aus Seifen.

Von
F. Krafft.

(Der Redaktion zugegangen am 30. Dezember 1905.)

In zwei früheren Mitteilungen¹⁾ über Quellungserscheinungen — sogenannte Myelinformen — bei Heptylaminseifen wurde zunächst kurz berichtet über die älteren Arbeiten über derartige Vorgänge, die seit mehr als fünfzig Jahren wegen ihrer auffallenden Ähnlichkeit mit Prozessen in der Natur immer wieder die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben. Es wurde weiterhin gezeigt, daß meine vorausgehenden Untersuchungen,²⁾ denen zufolge die Seifen in ausgesprochener Weise zur großen Klasse der «Kolloidsubstanzen» oder Membranbildner — gegenüber den «Krystalloiden» oder Krystallbildnern — gehören, diese Erscheinungen in ein jedem Chemiker aus täglicher Erfahrung vertrautes, wenn auch mitunter schwierig zu begehendes Gebiet verweisen. Dabei wurde festgestellt, daß es keinen wesentlichen, sondern nur einen stufenweisen Unterschied zwischen krystalloiden und kolloidalen Lösungen gebe. Hiernach war es leicht, den meist übersehenen Unterschied zwischen der Bildung kolloidaler Hohlkörper aus trockenen Kolloidsubstanzen und Wasser einerseits, und derjenigen von Emulsionen andererseits genauer zu präzisieren.

Gegenüber der großen Löslichkeit von Alkaliseifen, wie Natriumoleat, in Wasser, welche die Unbeständigkeit der Quellungskörper, ein zu rasches Werden und Vergehen derselben zur Folge hat, wurde für Versuche und Demonstrationen die Verwendung von Aminseifen, namentlich den von meinen präparativen Arbeiten her bequem, auch käuflich, zugänglichen

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXV, S. 364—385.

²⁾ Berliner Ber., Bd. XXVIII, S. 2573; Bd. XXIX, 1328, 1334.

Heptylaminseifen empfohlen. Mit Hilfe meiner Theorie kolloidaler Lösungen (l. c.), welche einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den kleinsten Teilchen aller Flüssigkeiten und Lösungen, ein Rotieren der Moleküle in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Gleichgewichtslagen und Oberflächen annimmt, konnte unschwer gezeigt werden, daß diese und ähnliche, das Licht sehr stark polarisierenden, zwischen zwei Nicols Farbenkreuze von größter Schärfe und Regelmäßigkeit gebenden Quellungskörper wesentliche Eigenschaften von Flüssigkeiten und Krystallen mit einander vereinigen, also: zwei Aggregatzuständen gleichzeitig angehören. Dem entspricht auch die sonst schwer verständliche Kombination von Kugelform und Prisma resp. Zylinder, welche dem äußern Ansehen der Myelinformen die oft hervorgehobene, endlose Abwechslung gibt.

Ich bemerkte hierzu (S. 374): «Für die vollständige Erklärung der Myelinformen» wird man diese letztere sehr auffallende Tatsache nie außer acht lassen dürfen. Geht man von meiner Theorie kolloidaler Lösungen aus und nimmt demgemäß auch bei der Entstehung organisierter Gebilde, wie es die Myelinformen sind, an, daß das Wasser beim Quellungsprozeß sich zwischen die Fettsäure- und Heptylaminmoleküle schiebt, ohne ihren Zusammenhang aufzuheben, so wird man weiter noch annehmen müssen, daß eine polare Orientierung der abwechselnd stark positiven und negativen Spaltungsstücke [Alkalien und freien Säuren] durch den ganzen gequollenen Hohlkörper hindurch stattfindet. Man hat also, soweit sich bis jetzt sehen läßt, eine Art von Krystallbildung, etwa ähnlich krystallwasserreichen Salzen, jedoch im flüssigen Zustande, also mit Isolierung der einzelnen Moleküle, aber nicht unter Eintritt von vollkommenen Rotationsbewegungen. Vielmehr findet durch polare Orientierung eine partielle Einschränkung der fortschreitenden Bewegung und Achsendrehung für die einzelnen Moleküle statt. Dieser Umstand verhindert die Diffusion in das umgebende Lösungsmittel und läßt den kolloidalen Hohlkörper als Individuum oder organisiertes Gebilde fortbestehen.

Nachdem in den früheren Mitteilungen wesentlich das

Verhalten der ursprünglich wasserfrei krystallisierten oder geschmolzenen Seifenteilchen, deren Quellbarkeit oder Lösung ins Auge gefaßt wurde, soll nunmehr auch die andere Hälfte solcher Phänomene, das Verhalten des Wassers, näher betrachtet werden.

Den kolloidalen, schon mit schwachen Vergrößerungen gut wahrnehmbaren Quellungskörpern, die aus Heptylaminseifen und ähnlichen Salzen mit reinem Wasser und auch aus den relativ löslichen Alkaliseifen unter besonders günstigen Bedingungen, wie Überschuß von freiem Alkali oder Alkalikarbonat, erhältlich sind — stehen deren scheinbar homogene, bei passender Konzentration auch unter der stärksten Vergrößerung keine sichtbaren regelmäßigen Ausscheidungen zeigende Quellungen oder Lösungen gegenüber. Ich habe auch derartige Lösungen bereits 1896 (l. c.) erkannt als Aggregate außerordentlich vieler ultramikroskopischer kleinster Zellen, mit zähflüssigen Wänden von isolierten Fettsäure- und Alkalimolekülen und erfüllt mit Wasser, also als einen wabenähnlichen Bau, der kleine Körperchen — indem diese an Stelle der Wasserfüllung treten — wie ein Netz umspannen kann und derart auf feste Partikelchen sowohl wie auf Öltröpfchen emulgierend wirkt. Schon 1823 führte Chevreul die Wirkung der Seife mit auf deren emulgierende Fähigkeit zurück.

Hiernach treten kugel- oder zellenförmige Aggregate von mehr oder weniger fremdkörperfreiem Wasser stets bei Berührung von Seifen (und anderen Kolloiden) mit hinreichenden Wassermengen auf, das Innere des kolloidalen Hohlkörpers, ähnlich wie bei lebenden Organismen, erfüllend.

Bereits früher wurde genügend betont die hervorragende Rolle, welche das Wasser als chemisches Agens bei Überführung der festen krystallisierten Seifen, wie Natrium- oder Kaliumpalmitat, -oleat, -stearat, sowohl in solche kolloidale Lösungen, wie auch in membranöse Quellungskörper spielt, indem es deren hydrolytische Spaltung in freie Säure und freie Base bewirkt, bei einer Temperatur, welche nach meinen Beobachtungen¹⁾ für die Seifen der höheren Fettsäuren nahezu

¹⁾ Berliner Ber., Bd. XXXII, S. 1597; vgl. Bd. XXVIII, S. 2566.

mit dem Schmelzpunkt der letzteren selbst zusammenfällt. Beispielsweise krystallisiert Natriumstearat aus einer abkühlenden 20%igen Lösung bei 69°, während freie Stearinsäure bei 69,4° aus ihrem Schmelzfluß erstarrt: und umgekehrt gibt eine solche Krystallisation, wenn man sie mit dem zwischenstehenden Wasser wieder erwärmt, gleich oberhalb 69° eine wasserhelle kolloidale Lösung. Aber nicht nur Seifen verhalten sich so, sondern auch andere hochmolekulare Salze: Hexadecylaminchlorhydrat, $C_{16}H_{33} \cdot NH_4Cl$, das in wässriger Lösung sich in ausgesprochener Weise wie ein Kolloid verhält, erstarrt in 20%iger Lösung zwischen 45 und 42° deutlich krystallinisch, während der Schmelzpunkt des freien Hexadecylamins bei 46° liegt: geht man mit der Temperatur wieder in die Höhe, so erfolgt in umgekehrter Weise der Auflösungsprozeß. Nach diesen und überaus zahlreichen anderen Tatsachen wird die Lösung von Salzen in Wasser in erster Linie mit durch ihre hydrolytische Spaltbarkeit, ihre Verseifung durch dabei selbst zerfallende Wassermoleküle bewirkt.

Sehen wir nun, um auf experimentellem Wege auch zu der für alles Leben ungemein wichtigen mechanischen Wirkung des Wassers bei derartigen Zellbildungen geführt zu werden, näher zu, in welchen Fällen reines, in welchen dagegen passend verunreinigtes Wasser für das Zustandekommen der Erscheinungen bei den Seifen erforderlich ist.

Die Empfindlichkeit quellbarer Alkalseifen und Heptylaminseifen gegen verunreinigtes Wasser ist eine überaus große, und dürfte dieser Umstand mit Ursache davon sein, daß myelinartige Quellungen nicht noch viel öfter beobachtet wurden, als das der Fall war.

Ebenso wie ein besonders hartes, kalkhaltiges Wasser zur Herstellung von Seifenlösungen ungeeignet ist, liefert es auch keine Quellungskörper mit den schwerlöslichen Heptylaminseifen. In dieser Richtung hat M. Russo (Diss. 1904) auf meine Veranlassung einige aufklärende Versuche angestellt. Ölsaures Heptylamin, das mit destilliertem Wasser schon bei tiefen Temperaturen sehr große Quellungskörper gab, und erukasäures Heptylamin, das sich von Zimmertemperatur an

aufwärts ebenso verhielt, lieferten die Erscheinung nicht mehr, als dem Wasser 0,1% Kalk, oder 0,1% Calciumchlorid, oder 0,1% Baryumchlorid oder 0,1% Kupferchlorid zugesetzt worden waren. Der Zusatz kleiner Mengen von Alkalisalz verhindert dagegen die Bildung von Myelinformen nicht, da erst größere Quantitäten solcher Salze durch Aussalzen stören. Das mit den vorher genannten Metallsalzen versetzte Wasser erhielt daher, nachdem jene Metallsalze durch Soda ausgefällt worden waren, die Fähigkeit wieder, mit Heptylaminsalzen Myelinformen zu bilden. Man muß annehmen, daß in den angegebenen Fällen auf der Oberfläche der Heptylaminseife die unlöslichen Kalk- oder Baryt- oder Kupfersalze der Ölsäure oder Eruksäure als Überzug entstehen, welcher das Eindringen des Wassers in das Heptylaminsalz und dessen hydrolytische Spaltung verhindert. Im allgemeinen läßt sich der Satz aufstellen, daß die an und für sich kaum löslichen Heptylaminseifen um so leichter und schöner kolloidale Quellungskörper geben, je reiner das Wasser ist, mit dem sie zusammengebracht werden.

Bereits aus Versuchen, die R. Funcke (Diss. 1900) auf meine Veranlassung mit den Natron- und Kalisalzen von Ölsäure, Eruksäure, Palmitinsäure ausführte, geht hervor, daß es ungemein schwierig, wenn nicht geradezu unmöglich ist, stabile Myelinformen von der Schönheit und den Eigenschaften, wie sie bereits öfter beschrieben worden sind, beim Zusammenbringen z. B. reiner ölsaurer Salze mit reinem Wasser zu beobachten. Die Schwierigkeit rührt daher, daß beispielsweise ölsaures Natron in reinem Wasser leicht löslich ist und daß es bereits in einem geringen Vielfachen von reinem Wasser sich zu einer wasserhellen Lösung verteilt. Es kann daher auch, im Gegensatz zu den schwerlöslichen Heptylaminsalzen, und zwar infolge der großen Wasserlöslichkeit der Alkaliseife, umgekehrt der Fall eintreten, daß ein Zusatz von überschüssigem freien Alkali oder von Alkalicarbonat zum Wasser erforderlich ist, um die auftretenden kolloidalen Quellungskörper selbst nur für kurze Zeit zu erhalten und vor Auflösung durch das Wasser zu schützen.

Nachdem die Natron- und Kaliseifen in dieser Richtung

schon vielfach, auch von anderer Seite, studiert waren, hat Russo (l. c.) auch mit Rubidium- und Cäsiumseifen analoge Versuche angestellt, nachdem er bei einem vorläufigen Erwärmen von Eruksäure mit wässrigem Rubidiumhydroxyd das Entstehen sehr großer und schöner Quellungskörper wahrgenommen hatte. Reine Rubidium- oder Cäsiumseifen, die mit aller Sorgfalt dargestellt und analysiert wurden, geben dagegen, wie reine Kaliumseifen, mit destilliertem Wasser nur schwer Quellungskörper von großer Unbeständigkeit, was bei ihrer Leichtlöslichkeit und Hygroskopizität nach obigem ganz verständlich ist: die Bildung von Myelinformen ließ sich jedoch auf einem hohlen Objektisch bei passender Temperatureinstellung leicht realisieren, sobald man dem Wasser von vornherein einige Procente Rubidium- oder Cäsiumcarbonat zugab. Derart lieferte Cäsiumstearat bei 63°, Rubidiumerukat bei 25° myelinartige Quellungsformen von ausgezeichneter Schönheit; die Quellungstemperaturen liegen also auch in diesen Fällen der oben erwähnten Gesetzmäßigkeit entsprechend und als eine Folge der hydrolytischen Spaltung ganz in der Nähe des Schmelzpunkts der freien Säure. Ein Grund mehr, auch in den Myelinformen Isolierung der Moleküle (Verflüssigung) anzunehmen.

Wie das bei der Natur der benutzten Alkalimetalle von vornherein zu erwarten war, ist die Wasserlöslichkeit dieser Seifen eine große, sodaß man beispielsweise mit den Stearaten des Rubidiums und Cäsiums, wenn reines Wasser verwendet wird, bei 50–55° klare 30%ige Lösungen herstellen kann. Diese konzentrierten Lösungen sind auch hier, wie bei allen übrigen hochmolekularen Seifen, kolloidale: der Siedepunkt des zu ihrer Herstellung verwendeten Wassers erhöhte sich nach dem Auflösen des Salzes, wie die genauere Messung zeigte, nur um wenige Tausendstel Grade, hauptsächlich eine Folge der nicht unbeträchtlichen Niveausteigerung im Siedezylinder. Durch einen Siedeversuch mit der Lösung in absolutem Alkohol wird jedoch das Molekulargewicht aller Rubidium- und Cäsiumseifen normal gefunden. So gab reines Rubidiumpalmitat das Molekulargewicht:

Gefunden: 339.6.

Berechnet für: $C_{16}H_{31}O_2Rb = 340.6$

Rubidiumstearat Molekulargewicht:Gefunden: 369. Berechnet für: $C_{18}H_{35}O_2Rb = 368.7$.**Cäsiumpalmitat Molekulargewicht:**Gefunden: 387,9. Berechnet für: $C_{16}H_{31}O_2Cs = 388.2$.**Cäsiumstearat Molekulargewicht:**Gefunden: 415,5. Berechnet für: $C_{18}H_{35}O_2Cs = 416.3$.

Durch diese Versuche ist ein weiterer experimenteller Beleg für die wesentliche Bedeutung, welche dem Wasser bei der Bildung kolloidaler Lösungen zukommt, gegeben.

Die Wasserstoffverbindungen der im periodischen System benachbarten, bei sehr tiefen Temperaturen erst kondensierbaren Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Fluor, nämlich Wasser, Ammoniak und Fluorwasserstoff sind auffallend schwer flüchtig. Vor allem ist das beim Wasser der Fall, dessen Siedepunkt, wenn er nur vom Molekulargewicht abhinge, zwischen denen des Wasserstoffs (Siedepunkt ca. -243°) und Sauerstoffs (Siedepunkt ca. -182°) liegen sollte, also bei ca. -210° , während er tatsächlich bei $+100^{\circ}$ liegt, also beiläufig 300° höher, als die obige Voraussetzung für sich allein ergeben würde. Es ist hier nicht der Ort, näher darauf einzugehen, daß das Wassermolekül je nach Umständen wie eine schwache Säure oder schwache Base reagiert, und die Frage zu erörtern, ob Wassermoleküle sich zu ihren Nachbarn einerseits wie eine Säure, andererseits wie eine Base verhalten und dadurch bis zu einem gewissen Grade fixieren können. Da aber die Bewegungssphäre der Moleküle von tropfbarflüssigen Körpern nur eine engbegrenzte sein kann, erscheint es als das einfachste, die relativ sehr große Stabilität der Wasserteilchen auf die Bewegung der Wassermoleküle in festgeschlossenen kleinen Kurven zurückzuführen. Das Wasser wäre somit im Sinne der oben erwähnten Theorie eine unter den Flüssigkeiten ganz hervorragende Kolloidsubstanz.

Wenn dem so ist, muß man eine größere Wassermasse nicht als eine regellose Anhäufung rasch rotierender und sich durcheinander wälzender Moleküle betrachten, sondern man hat sie aufzufassen als ein regelmäßiges System eng aneinander liegender, an den Grenzflächen mit einander verfließender kleinster Wirbel. Man kann diese letzten Elemente einer, wie wir sogleich

sehen werden, mikroskopisch noch nachweisbaren «Struktur des Wassers» als Wassertröpfchen erster Ordnung bezeichnen, im Gegensatz zu den gewöhnlichen makroskopischen Tropfen zweiter Ordnung. Der Nachweis nun einer solchen im Wasser vorhandenen kleinsten Wirbelbewegung ist schon längst geliefert worden durch die Erscheinungen der sogenannten Brown'schen Molekularbewegung (1827). Dabei handelt es sich bekanntlich um mikroskopische, andauernde Rotationsbewegungen kleiner, in Wasser suspendierter, aber nicht gelöster Partikelchen, krystallinischer wie auch kolloidaler. Sehr schön sieht man solche Bewegungen bei vielen fein zerteilten, sich langsam absetzenden Niederschlägen, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß der Prozeß nicht durch Neutralsalze, Säuren und andere Krystalloide beeinträchtigt oder auch aufgehoben wird. Organische Körperchen, deren spezifisches Gewicht sich dem des Wassers nähert, zeigen die Bewegung tage- und wochenlang. Diese Erscheinung, die als genügend bekannt vorausgesetzt werden darf, ist bis in die neueste Zeit oft genug mit kolloidalen Lösungen verwechselt worden, von denen sie aber, unbeschadet des Auftretens aller möglichen Zwischen- und Übergangsformen, sehr verschieden ist.

Verwendet man nun zur Darstellung der kolloidalen Hohlkörper aus Heptylaminseifen ein vollkommen reines destilliertes Wasser und legt die Deckgläschen mit Hilfe kleiner Stützen so auf die Präparate, daß ein genügender Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckgläschen verbleibt, dann verharret auch nach dem völligen Aufhören der Quellungserscheinungen keines der neugebildeten Hohlkörperchen in völliger Ruhe, solange es nicht am Glase anklebt. Werden die Körperchen in unbedecktem Wasser durch Umrühren vom Glase losgelöst, dann befinden sie sich sofort alle im Zustande einer von der Verdunstung usw. sichtlich unabhängigen, lebhaften und andauernden Bewegung. Die von F. Diehl (Diss. 1904), welcher diese Beobachtungen auf meine Veranlassung machte, vorgenommene nähere Prüfung der Erscheinung führte zu dem Schlusse, daß es sich dabei um einen besonders interessanten Fall der Brown'schen Molekularbewegung handelt. Diese Erscheinung wurde an Präparaten,

die im Sommer 1903 hergestellt waren, nach drei Wochen ohne jede merkliche Veränderung in den mannigfaltigen Formen des inzwischen gegen Verdunstung und Temperaturschwankung gesicherten Objekts noch genau in ursprünglicher Stärke wahrgenommen.

Kontrollversuche mit gereinigtem Gummigutt, wie es Exner zu seinen Beobachtungen diente, die er auch als eine Folge der Molekularbewegungen des Wassers betrachtet, ergaben, wie schon dem Genannten, gleichfalls eine Rotationsdauer von etwa vierzehn Tagen.

Es wurden nun mit besonderer Vorsicht Ende Juni und Mitte Juli 1903 einige Präparate angefertigt aus ölsaurem Heptylamin mit destilliertem Wasser, sowie mit Wasser, dem eine geringe Menge Heptylamin zugesetzt worden war. Etwa sechs Wochen lang konnten diese Präparate zeitweilig beobachtet werden, ohne daß ihre ursprüngliche Form sich sichtlich geändert, oder die langsam tanzende Bewegung der kleinsten Körperchen, die schwimmende oder in anderer Weise fast das Leben nachtäuschende Bewegung der größeren, schlangenförmigen oder perlschnurartigen, häufig auch noch komplizierteren Gebilde nur im geringsten abgenommen hätte. Besondere Kontrollversuche zeigten allerdings, daß geringe Erwärmung die Bewegung beschleunigt, es ist das aber nur in sehr geringem Maße der Fall: die wesentliche Ursache ist eben, wie sehr zahlreiche Versuche zeigten, der flüssige Zustand des Wassers, die Wirbelbewegungen in seinem Innern, wie oben besprochen wurde.

Als fünf dieser Präparate, die sich schon nach wenigen Tagen als besonders gut verfertigt erwiesen hatten und daher zur Aufbewahrung bestimmt wurden, nach fast 4 Monaten, Ende Oktober und Anfang November 1903 nochmals untersucht wurden, hatten sie die rotierende Bewegung ganz unverändert beibehalten. Aber die kleinen Gebilde selbst waren, wenn man so sagen darf, mehr oder weniger gealtert, indem sich durch Zusammenfließen, oder Teilung, oder Abrundung derselben meist kleine Kugeln gebildet hatten, die übrigens teilweise zwischen zwei Nicols noch sehr schön die ursprünglichen Farbenkreuze

gaben. Die stark wechselnden und zu tiefen Wintertemperaturen machten schließlich der Erscheinung ein Ende.

Man darf nun ohne weiteres annehmen, daß das Wasser nicht nur um kleine durchlässige Zellwände herum, sondern auch im Innern derselben regelmäßige Wirbel und Strömungen besitzt, und wenn man die bezügliche umfangreiche Literatur durchsieht, kann man nicht in Zweifel darüber sein, daß mindestens ein Teil der Strömungen und Bewegungen in den Zellen direkt auf den flüssigen Zustand des Wassers und die fort-dauernden regelmäßigen Molekularbewegungen desselben, im oben angegebenen Sinne, zurückzuführen ist.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.