Wir gedenken das Studium der Bindung des Schwefels durch den Kautschuk noch weiter zu verfolgen und uns dabei der Vulkanisation durch ultraviolette Strahlen zu be-

dienen. Wir hoffen dabei weitere Tatsachen aufzufinden, welche uns in der Feststellung der tatsächlichen Verhältnisse bei diesem ziemlich verwickelten Vulkanisationsproblem leiten können.

Beiträge zur Kenntnis der Seifen.

Von A. Reychler.

(Eingegangen am 28. März 1913)

I. Ueber das Natriumpalmitat.

1. Die Kristallisation der sauren Palmitate, die Mutterlaugen.

Bei der freiwilligen Abkühlung von etwa 100 ccm einer verdünnten (0,05 bis 0,0025 n) Natriumpalmitatlösung bemerkt man alsbald, daß man zu unterscheiden hat zwischen der Anfangstemperatur der Kristallbildung und der eigentlichen Schnellkristallisationsperiode. Erstere liegt nicht weit unter 50°, ist jedoch nicht immer deutlich erkennbar. Letztere nimmt nur einige Temperaturgrade in Anspruch, und liegt um so niedriger, je verdünnter die Lösung.

Normalität der Lösung	Erste Kristallbildung	Schnellkristallisation
0,05 bis 0,025	47 – 45°	43 – 42°
0,02	42,5°	41 – 40°
0,02 bis 0,004	undeutlich	41 – 37°
0,0025	undeutlich	undeutlich

Die Beobachtungen können schon mit bloßem Auge gemacht werden, finden aber durch die Messung der (bei der Schnellkristallisation rasch abnehmenden) elektrischen Leitfähigkeit eine willkommene Bestätigung. Die bei 70° sehr verschiedenen spezifischen Leitfähigkeiten erreichen bei 25° den gemeinschaftlichen Wert von nur etwa 0,000250, so daß die weitgehende Vollständigkeit der Stoffausscheidungen und die große Ähnlichkeit der Mutterlaugen deutlich hervortritt.

Schon aus den Angaben von F. Krafft über den Natriumgehalt der ausgeschiedenen sauren Seifen, zusammen mit der Behauptung, daß die Mutterlaugen nur äußerst unbedeutende Säuremengen zurückhalten, kann berechnet werden, daß die von 1 g Natriumpalmitat und 300 bis 900 g Wasser herrührenden Mutterlaugen stets ungefähr 0,002 n Natronlösungen darstellen.

Zu fast derselben Schlußfolgerung bin ich geleitet worden durch eine Reihe von Versuchen, bei denen die beiden Phasen der bei 17° auskristallisierten Systemen vollständig analysiert

wurden. Beim Gebrauch von 75 g Wasser auf 1 g Palmitat war die NaOH-Normalität der Mutterlauge ungefähr 0,004; für 120 g Wasser sank diese Normalität auf 0,0028, und für 200 bis 850 g Wasser betrug sie 0,0018 bis 0,00175. Der Säuregehalt der flüssigen Phase war jedoch nicht zu vernachlässigen, sondern erreichte durchschnittlich die Normalität 0,0003.

2. Die Extraktion der wässerigen Seifenlösungen mittels Toluol und die Theorie der Entfettung.

Die Alkalinität der Seifenlaugen bekundet schon die hydrolytische Zerlegbarkeit der aufgelösten salzartigen Körper; und auf letzterer Eigenschaft beruht die Extrahierbarkeit der vorhandenen Säure mittels Toluol. Schon F. Krafft hat gezeigt, daß man durch wiederholte Behandlung mit diesem Lösungsmittel eine warme Natriumpalmitatlauge fast ihres ganzen Säuregehaltes berauben kann. — In qualitativer Hinsicht habe ich gefunden, daß eine Seifenlösung über ihre Kristallisationstemperatur erwärmt werden muß, um schaumfähig und extrahierbar zu werden. Und durch weitere Versuche habe ich die Extraktion von Natriumoleatlösungen bei gewöhnlicher Temperatur einem genaueren Studium unterworfen. Es wurden dazu horizontalliegende Röhren verwendet, in welchen je 50 ccm Seifenlauge und 50 bis 25 ccm Toluol mit breiter Kontaktfläche längere Zeit aufeinander zu liegen kamen¹⁾; die dabei erhaltenen Resultate lassen sich folgenderweise zusammenfassen. Bei der Anwendung gleicher Volumina der beiden Phasen war das Prozent der Extraktion dem Natrongehalt der wässerigen Lösung umgekehrt proportional (betrug also 4, 8, 16 oder 32 Proz. der anwesenden Säure, je nachdem in der Wasserphase 3,335 oder 1,667 oder 0,834 oder 0,417 Millimol NaOH enthalten waren).

¹⁾ Acht Tage lang, unter häufiger Kontakterneuerung, aber sorgfältiger Vermeidung einer jeglichen Schaumbildung.

Beim Gebrauch von nur 40, 30 oder 25 ccm Toluol war die Extraktion nur wenig geringer.

Da nun das Toluol nicht als einziges Auflösungs- und Extraktionsmittel dasteht, sondern auch andere Stoffe (nämlich die natürlichen Fette) die Eigenschaft besitzen, unter günstigen Temperaturbedingungen die höheren Fettsäuren in sich aufzunehmen, so kommen wir zur folgenden Erklärung der häuslichen und industriellen Entfettungsverfahren.

Wenn ein auf Wolle ausgebreitetes Neutralfett²⁾ mit einer Natriumoleatlösung in innige Berührung kommt (Reiben und Klotzen wirken dabei sehr günstig!), so verhält es sich wie ein Extraktionsmittel und entnimmt der Lauge ein geringes Quantum Säure. Die dabei ranzig gewordenen Fettkügelchen oder Fädchen sind sonach mit Säurefunktionen umkleidet, kraft welcher sie mit der alkalischen Lauge vielerlei Beziehungen unterhalten können (Salzbildung, Dissoziation, Hydrolyse). Und da die Affinitätswirkungen des alkalischen Mediums allseits dieselben sind, so werden die Kügelchen auseinander gehalten und am Zusammenlaufen verhindert; sie bleiben in der Flüssigkeit emulgiert. Wenn das wegzunehmende Fett nicht neutral ist, sondern von vornherein ranzig, dann wird die Theorie des Entfettungsvorganges selbstverständlich noch einfacher als wie vorher.

Wir sagen demnach mit M. E. Chevreul und F. Krafft, daß in der Wollwäscherei das den Fasern anhaftende Fett einfach in Emulsion gebracht wird und nicht durch das Seifenalkali saponifiziert zu werden braucht³⁾.

II. Ueber die Cetylsulfonsäure.

1. Darstellung und chemische Eigenschaften.

Zur Darstellung der Säure wird das Cetylsulfhydrat (aus käuflichem $C_{16}H_{33}I$ und alkoholischer NaSH-Lösung erhältlich) mit heißer Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Aus der heiß abfiltrierten $C_{16}H_{33}SO_3K$ -Lösung wird mit Bleiazetat das unlösliche Bleisalz gefällt, und letzteres wird in alkoholischer Suspension mit H_2S behandelt. Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung wird die freie Säure erhalten. — Zur Reinigung kann man das Rohprodukt in heißem

Wasser auflösen und mit NaOH genau neutralisieren; das bei der Abkühlung abgesetzte Natriumsalz durch Dekantation von der Mutterlauge befreien und aus wasserhaltigem Alkohol umkristallisieren, das gereinigte Salz durch Wiederholung des Bleisalzverfahrens auf freie Säure verarbeiten. Aber auch dieses Endprodukt wird, selbst im Vakuum, nicht ganz wasserfrei. Sein Säurewert ist aber durch Titration (Phenolphthalein oder Lackmus als Indikator) sehr genau bestimmbar, und liegt stets in der Nähe von 90 Proz.

Die freie Säure ist farblos und von seifenartiger Konsistenz. Mit kaltem Wasser bildet sie homogen aussehende Gallerten oder trübe Flüssigkeiten. Mit heißem Wasser gibt sie hellere Lösungen, welche beim Abkühlen gallertartig erstarren oder sich nur mehr oder weniger trüben. Beim Bewegen der Trübungen macht sich oft ein Schimmern bemerkbar, das wohl von kristallisierter Säure herrühren dürfte.

Aus wässriger Lösung ist die Substanz mittels H_2SO_4 oder HCl aussäuerbar; es bildet sich eine ölige Schicht, welche bei etwa 44° gallertartig erstarrt.

Die Cetylsulfonsäure ist übrigens auch löslich in Alkohol, Aether, Benzol usw. Aus Essigsäure kristallisiert sie ziemlich leicht in kleinen Lamellen.

Das Natriumsalz ist in heißem Wasser sehr löslich, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig ab (halb gallertartig). Aus wasserhaltigem Alkohol kristallisiert es sehr ausgiebig in glänzenden Lamellen. Irgendwelche Tendenz zur Bildung eines sauren Salzes ist nicht zu bemerken.

Das Bariumsalz und das Bleisalz sind in Wasser unlöslich und aus den Lösungen des gereinigten Natriumsalzes äußerst leicht und quantitativ ausfällbar.

2. Der Seifencharakter der Cetylsulfonsäure und ihres Natriumsalzes.

In dieser Hinsicht kann folgendes gesagt werden.

1. Daß die verdünnten Lösungen der Säure, sowie des Salzes, beim Umrühren oder Schütteln leicht einen beständigen Schaum bilden.

2. Daß sie, ebenso wie die Seifenlösungen, an organische Extraktionsmittel einen Teil ihres Säuregehaltes abgeben können.

100 ccm einer einprozentigen Lösung von Cetylsulfonsäure in Toluol wurden vorsichtig mit 100 ccm Wasser unterschichtet. Das System wurde sodann etwa drei Stunden bei der

²⁾ Oder auch Petroleum, Vaseline usw.

³⁾ Literatur: F. Krafft, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27, 1747, 1755; 28, 2566, 2573; 29, 1328, 1334; 32, 1584, 1596 und 1608. — A. Reychler, Eighth Internat. Congr. of applied Chemistry 22, 221. Bull. soc. chim. de Belgique 26, 193 et 485. Vlaamsch Congres, Leuven 1912 (Verhandeligen, Bladz. 69).

Temperatur von 40° bis 50° ruhig stehen gelassen, und schließlich (nach Wiederaufklärung der anfangs trübe gewordenen Phasen) wurde der größte Teil der Toluollösung isoliert und auf seinen Säuregehalt geprüft. Verdampfungsrückstand von 90 ccm dieser Lösung wog 0,0045 g und konnte durch 0,15 ccm zehntelnormaler Kalilauge genau neutralisiert werden. Das Toluol hatte demnach 0,5 Proz. der vorhandenen Säure zurückgehalten (oder extrahiert). Die Lösungen des Natriumsulfonats sind ebenso wie diejenigen der freien Säure nur wenig extrahierbar. In keinem Falle jedoch wurde der Säuregehalt der Toluolphase gleich Null befunden.

3. soll hier noch hinzugefügt werden, daß die Entfettungskraft der besprochenen Substanzen durch direkte Versuche dargetan wurde. Beim Behandeln von roher Schweißwolle oder von fettem Wollgarn mit verdünnten Lösungen der Cetylsulfonsäure oder des Natriumsalzes, wurden stets reichliche Schaumbildung und gründliche Entfettung beobachtet.

3. Ebullioskopisches.

In einem Landsberger'schen Apparat wurden Lösungen von $C_{16}H_{33}SO_3H$, von $C_{16}H_{33}SO_3Na$ und auch von Natriumpalmitat in bekannter Weise zum Sieden gebracht. Es entwickelte sich in allen Fällen ein großblasierer Schaum, der nicht nur das innere Rohr des Apparates, sondern auch (teilweise) den Außenraum und schließlich das Ableitungsrohr erfüllte, so daß der Dampf nur stoßweise hinausgepufft werden konnte. Dabei kam die Quecksilbersäule des Thermometers niemals zur Ruhe, da jeder Dampfstoß ein Sinken und Wiederaufsteigen zur Folge hatte; die wirkliche Siedetemperatur konnte jedoch aus den 0,02 bis 0,04 gradigen Oszillationen als Mittelpunkt herausgelesen werden. — Infolge des Uberschäumens mußte nach jeder Beobachtung die Konzentration der betreffenden Lösung titrimetrisch oder gewichtsanalytisch ermittelt werden. Stets wurde auch der Siedepunkt des reinen Wassers von neuem bestimmt. — Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle a zusammengestellt.

Es spricht von selbst, daß die berechneten Molekulargewichte ($M = \frac{5,2 p}{\Delta}$) falsch sind und daß die Siedepunktserhöhungen Δ in keiner Beziehung stehen zu den p-Werten. Diese Erhöhungen werden nur zum allergeringsten Teile durch die gelösten Körper bewirkt, rühren aber

daher, daß die Schaumlamellen, in zahlreicher Folge, ihre Konkavitäten gegen die siedende Flüssigkeit richten und auf den entweichenden Dampf einen kräftigen Gegendruck ausüben.

Aus den gefundenen Δ -Werten und dem $\frac{dp}{dt}$ des Wasserdampfes bei 100°, kann dieser Gegendruck auf etwa 2,5 mm Quecksilber geschätzt werden.

Tabelle a

Ge- brauchte Sub- stanz- menge	Sie- dende Lösung	Sub- stanz in der Lösung	Nor- malität der Lösung	p	Δ Grad	M
g	g	g	n			
Cetylsulfonsäure						
1,0	9,0	0,393	0,143	4,566	0,12	198
0,75	9,48	0,372	0,128	4,084	0,11	193
0,44	10,76	0,212	0,065	2,010	0,10	104
0,48	14,45	0,302	0,069	2,135	0,10	111
0,105	9,42	0,045	0,016	0,480	0,09	28
0,10	7,54	0,039	0,017	0,520	0,11	25
Natriumcetylsulfonat						
0,81	7,46	0,340	0,139	4,78	0,09	276
0,10	9,18	0,039	0,013	0,43	0,09	25
Natriumpalmitat						
0,72	10,66	0,345	0,116	3,345	0,09	193
0,10	10,52	—	—	—	0,09	—

4. Die elektrische Leitfähigkeit von Natriumcetylsulfonatlösungen.

Die elektrolytische Zelle bestand aus einem 150 ccm fassenden Jenaglas und einem Deckel, in welchem zwei vertikale Elektroden und ein Thermometer befestigt waren. Mit 100 ccm Flüssigkeit beschickt hatte sie eine konstante „Kapazität“. — Die zu untersuchenden Sulfonatlösungen wurden in der Zelle auf 70° erwärmt, der freiwilligen Abkühlung überlassen und von Zeit zu Zeit auf ihre Leitfähigkeit geprüft. Da die Abkühlung nur etwa sechs Stunden in Anspruch nahm, sind bei unserer Arbeitsweise Hysteresiseffekte nicht ausgeschlossen; die Leitfähigkeiten sind wohl etwas zu hoch und die Kristallisationstemperaturen zu niedrig gefunden. Die Resultate sind aber unter sich vergleichbar.

Betreffs der Tabelle b, welche die spezifischen Leitfähigkeiten zum Ausdruck bringt, ist zu bemerken:

1. daß bei gewissen Temperaturen (38° für die erste Konzentration, 36,5 bis 35° für die zweite, und 35 bis 33,5° für die dritte) die Leitfähigkeit rasch abnimmt und Schnellkristallisation andeutet, und

2. daß die geringe Leitfähigkeit der Mutterlaugen bei gegebener Temperatur einen fast konstanten Wert annimmt. (Auf einem Temperatur-Leitfähigkeitsdiagramm würden die verschiedenen Kurven einerseits zusammenlaufen.)

Etwas Ähnliches haben wir beim Studium des Palmitats hervorgehoben. Nur waren damals die auskristallisierenden Seifen mehr oder weniger sauer und die Mutterlaugen alkalisch, während im vorliegenden Falle die beiden Phasen der abgekühlten Systeme neutral sind.

Tabelle b (Natriumcetylsulfonat)
Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^6$

Grad	0,0666 n Lösung	0,0333 n Lösung	0,01665 n Lösung
65	3000	1535	860
60	2764	1403	786
55	2576	1303	712
50	2375	1184	651
45	2151	1086	582
40	1966 { Krist. Streifen auf dem Boden des Gefäßes	981	524
39	1900	—	518
38	1795 { 2. Elektrode unsichtbar geworden.	940 { Krist. Streifen auf dem Boden	507 { Kristallstreifen auf dem Boden und den Seitenwand.
37	142 { 1. Elektrode unsichtbar	912	496
36	77	829 { Elektroden unsichtbar geworden	480
35,5	—	240	—
35	69 { Anfangend. Bodensatz	120	438 { 2. Elektrode maskiert
34,5	—	86	253 { 1. Elektrode maskiert
34	62	79	104
33,5	—	—	74
33	58	71	68
30	48	58	53
24	—	—	37 { 1. Elektrode sichtbar
22	32	38 { Bodensatz Die 1. Elektrode wied. sichtbar	—
20	—	—	32 Bodensatz
18,5	26 { Bedeutend. Bodensatz	—	—
17,5	—	30	28

Tabelle c (Natriumcetylsulfonat)
Molekularleitfähigkeit

Normalität: 0,6666 Verdünnung: 15 Lit.		0,0333 30 Lit.	0,01665 60 Lit.
Temperatur Grad			
65	45	46	51,6
60	41,5	42,1	47,2
55	38,6	39,1	42,7
50	35,6	35,5	39,1
45	32,3	32,6	34,9
40	29,5	29,4	31,4

Die Molekularleitfähigkeiten (Tabelle c) scheinen für die zwei ersten Lösungen nur wenig von der Konzentration beeinflusst zu werden.

5. Die Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen der Cetylsulfonsäure.

Erste Arbeitsweise. Die Messungen wurden ebenso ausgeführt wie beim Studium des Natriumcetylsulfonats, so daß die erhaltenen Resultate wohl untereinander vergleichbar aber wahrscheinlich mit einem systematischen Hysteresiseffekt behaftet sind.

Aus den Zahlen der Tabelle d und aus den Kurven des Diagramms 1 läßt sich herleiten, daß die Gerinnung respektive Trübung der untersuchten Lösungen stets zwischen denselben Temperaturgrenzen (24—19°) eintrat, und daß die flüssige Phase der verschiedenen Systeme (der leitend gebliebene Anteil) bei gegebener Temperatur eine nur wenig veränderliche Leitfähigkeit erkennen ließ.

Die Molekularleitfähigkeiten (Tabelle e) sind natürlich nur für höhere Temperaturen berechenbar. Besonders hervorgehoben zu werden verdient der Umstand, das für unsere konzentriertesten Lösungen die μ -Werte bei steigender Verdünnung abnehmen.

Zweite Arbeitsweise. Hierbei bestanden sich die zu untersuchenden Lösungen in einem Kohlrauschgefäß (von der Kapazität 3,09), welches in einem kleinen mit Azetondampf umgebenen Wasserbad zu stehen kam. Jede Lösung verblieb etwa eine halbe Stunde in dem auf 56,2° erwärmten Thermostat, und die

Tabelle d (Cetylsulfonsäure)
Spezifische Leitfähigkeit $\lambda \times 10^6$

Normalität: 0,0666		0,0333	0,01665	0,00832	0,00416	0,00208	0,00104
Temperatur Grad							
65	11116	5432	2861	1593	956	637	439
60	10622	5196	2716	1503	885	583	402
55	10170	4979	2584	1406	824	536	371
50	9755	4780	2451	1310	759	493	339
45	9372	4579	2320	1226	703	451	308
40	9019	4306	2173	1144	655	412	283
35	8386	4051	2034	1067	605	379	258
30	7836	3764	1882	996	556	346	238
27	— Op	3621	1804	947	—	—	—
25	6928	3390 Op	1738	912	508	314	216
24	6373	3187	1707 Op	—	—	310	—
23,5	—	—	1648	877	493	—	—
23	6128	2933	1562	854 Op	483 Op	301	204
	2 n						
22,5	5690	2845	1471	817	464	—	—
22	4345	2598	1414	784	447	285 Op	196
	2 u						
21,5	—	2124	1350	735	419	—	—
		2 u			2 n		
21	2897	1738	1258	673	392	254	—
20,5	—	1366	1017	613	354	—	—
				2 sehr n			
20	919	996	747	509	327	221	177 Op
	1 u		2 u				
19	419	319	244	—	240	198	170
18	—	250	199	205	—	—	165
17	—	—	191	—	199	—	160

NB. Abkürzungen der Tabelle d: Op = Anfang des Opaleszierens. 2 n = die zweite, die vom Beobachter entfernteste Elektrode ist neblig verdeckt. 2 u = die zweite Elektrode ist unsichtbar geworden. 1 n oder u haben Bezug auf die erste Elektrode.

Tabelle e (Cetylsulfonsäure)
Molekularleitfähigkeit

Normalität: 0,0666		0,0333	0,01665	0,00832	0,00416	0,00208	0,00104
Verdünnung: 15 Lit.		30 Lit.	60 Lit.	120 Lit.	240 Lit.	480 Lit.	960 Lit.
Temperatur Grad							
60	159,3	155,9	163	180,4	212,4	279,8	385,9
55	152,5	149,4	155	168,7	197,8	257,3	356,2
50	146,3	143,4	147,1	157,2	182,2	236,6	325,4
45	140,6	137,4	139,2	147,1	168,7	216,5	295,7
40	135,3	129,2	130,4	137,3	157,2	197,8	271,7
35	125,8	121,5	122	128	145,2	181,9	247,7
30	117,5	112,9	112,9	119,5	133,4	166,1	228,5
25	103,9	101,7	104,3	109,4	121,9	150,7	207,4

Messungen wurden bis zur Konstanz wiederholt. — Alle Flüssigkeitsmessungen und Verdünnungen geschahen bei der Temperatur von 40°

Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, daß die zwei ersten Wasserzusätze (Verd. 7,78 → 15,56 → 31,1) wirklich ein Fallen der Molekularleitfähigkeit verursachen; und da nun der Hysteresisfehler auf ein Geringes reduziert ist, so kann dieses Verhalten der Cetylsulfon-

säure als erwiesen gelten⁴⁾. Uebrigens wird man auch bemerken, daß die maximale Leitfähigkeit (μ_{∞}), welche auf etwa 550 geschätzt werden dürfte, bei unserer größten Verdünnung noch nicht erreicht ist.

⁴⁾ Ein ähnliches Verhalten wurde für mehrere Seifen konstatiert: J. Mc. Bain, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**, 321; Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 179; Trans. Chem. Soc. **101**, 2042. F. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 380; Koll.-Zeitschr. **12**, 18 (1913).

Tabelle f (Cetylsulfonsäure)
Temperatur: 56,2°

Normalität der Lösungen	Verdünnung (Liter)	Verhältnis der Verdünnungen	Spezif. Leitfähigkeit	Molekul. Leitfähigkeit
0,12854	7,78	1	0,021020	163,5
0,06427	15,56	2	0,009196	143,1
0,03213	31,1	4	0,004352	135,3
0,01607	62,2	8	0,002332	145,1
0,00803	124,5	16	0,001332	165,8
0,00402	248,8	32	0,000803	199,8
0,00201	497,5	64	0,000520	258,7
0,001005	995	128	0,000365	363,2
0,000503	1990	256	0,000238	473,6

NB. Die Zahlen der dritten Kolonne findet man auch auf der Abszisse des Diagramms 2.

6. Schlußbetrachtungen.

Wenn man das Diagramm 1 näher ins Auge faßt, so kommt man alsbald zur folgenden Interpretation der durch die Zeichnung erinnerten Erscheinungen. Unsere Cetylsulfonsäure-Wassersysteme sind nicht innerlich homogen, sondern bestehen aus Mizellen und Intermizellarflüssigkeit. Letztere enthält ein geringes Quantum Säure wirklich gelöst, und behauptet bei allen Temperaturen ihre eigene Leitfähigkeit. Die Mizellen dagegen sind bei niedriger Temperatur

erstarrt und nichtleitend, bei höherer verflüssigt und leitend. Daher kommt es, daß bei einer gewissen Temperatur die Leitfähigkeit unserer Systeme plötzlich ansteigt oder sinkt, je nachdem der Uebergangspunkt im einen oder im anderen Sinne überschritten wird. Der Sprung in den λ -Werten ist natürlich um so größer, je mizellenreicher (je konzentrierter) das betrachtete System. — Nach unserer ersten Arbeitsweise und bei sinkender Temperatur wurde der Uebergangspunkt in der Nähe von 24° situiert. Aus schon bekannten Gründen ist jedoch dieser Punkt etwas höher zu verlegen. (40 bis 42°?)

Aus dem Diagramm 2 ist zu ersehen, daß die ersten Verdünnungen des anfänglichen Systems das molekulare Leitvermögen erniedrigen, und dieser Befund ladet ebenfalls zu näherer Betrachtung ein. Es läßt sich ein System ausdenken, in welchem die Mizellen so dicht zusammengedrängt sein würden, daß ihre äußeren Wasserhüllen zusammenfließen, so daß von einer Art Homogenität die Rede sein könnte. Ein erster Wasserzusatz, sagen wir eine Volumdoppelung, würde sodann folgendes bewirken: a) die Produktion einer sehr bedeutenden Menge von Intermizellarflüssigkeit; b) eine geringe Verminderung der Mizellenmasse (durch Auflösung); und c) vielleicht eine Steigerung des Hydratationsgrades der Mizellen. Hinsichtlich des Leitvermögens (μ) würden a + b sicher eine Vergrößerung zur Folge haben, denn die Molekularleitung der Säure ist größer in der Flüssigkeit als in den Mizellen; und c könnte ebenfalls im positiven Sinne mitwirken. Aber auch ein negativer Einfluß d würde sich geltend machen, denn durch die Verdünnung wird die Homogenität des Systems vermindert, so daß der für die Elektrizität offenstehende Weg verwickelter und widerstandsfähiger wird als wie zuvor. Es ist jedoch zu bemerken, daß d nur bei den ersten Verdünnungen stark negativ sein kann, und bei späteren Verdünnungen nicht nur allmählich schwächer wird, weil die aufeinanderfolgenden Homogenitätsverminderungen dem vorher erreichten Inhomogenitätsgrad umgekehrt proportional sind, sondern sogar das Vorzeichen ändert, weil der schließlich angestrebte Zustand des Systems ein solcher von allergrößter Einförmigkeit (eine mizellenfreie Lösung) ist. Durch unser Diagramm 2 wird gezeigt, daß nur bei unseren beiden ersten Verdünnungen die Effekte a, b und c durch d überkompensiert werden und daß, nach dem

Erreichen eines Minimums, die u -Werte mit fortschreitender Verdünnung regelmäßig ansteigen.

Bei unserer Verdünnung 2000 ist die Endhomogenität noch nicht erreicht, so daß die Intermizellarflüssigkeit sicher verdünnter ist als 0,0005 n. Es soll uns daher nicht wundernehmen, daß bei den ebullioskopischen Versuchen, bei welchen doch nur die Intermizellarflüssigkeit ins Sieden kommt, die siedepunkterhöhende Wirkung der gelösten Säure durch Nebeneinflüsse total verdeckt wird.

* * *

Wenn wir es jetzt versuchen wollen, die Kolloidnatur der Cetylsulfonsäure mit der chemischen Konstitutionsformel in Beziehung zu bringen, so kommen wir zu den folgenden Ueberlegungen. Durch die Löslichkeit und sogar die Deliqueszenz der meisten $C_nH_{2n+1}SO_3H$ -Verbindungen wird die Hydrophilie der SO_3H -Gruppe hinreichend erwiesen. Wenn aber die Kohlenwasserstoffkette sehr lang wird, dann ist diese nur noch teilweise durch die löslichmachende Gruppe beherrscht, so daß die bipolarlokalisierten Eigenschaften des Molekulargebäudes zur Geltung kommen können.

Einerseits sind dann die Moleküle kohlenwasserstoffartig hydrophob, und nur zur homogenen Assoziation geneigt; andererseits sind sie mit der Hydrophilie des SO_3H begabt und sehr wasserbegierig. Damit nun diese verschiedenen Affinitäten möglichst Befriedigung finden, bilden sich Molekülkomplexe, in denen kohlenwasserstoffartige Kerne mit hydrophilen SO_3H -Funktionen, und mit einer von diesen fest angezogenen Wasserhülle umkleidet sind; mit anderen Worten, die Moleküle gruppieren sich zu Mizellen.

In konzentrierten Systemen können die Mizellen sehr dicht zusammengedrängt sein; in verdünnten sind sie durch die Intermizellarflüssigkeit voneinander getrennt, und auch wohl einigermaßen zerfallen. Bei äußerster Verdünnung würden sie zu Einzelmolekülen zergliedert und wirklich gelöst werden. Das Leitvermögen der Mizellen und der Flüssigkeit beruht natürlich auf elektrolytische Dissoziation⁵⁾.

Aehnliche Betrachtungen dürften auch beim Studium von anderen Kolloidsubstanzen von Nutzen sein.

⁵⁾ Im Bull. de la Soc. Chim. de Belgique wird dasselbe Thema etwas ausführlicher entwickelt werden

Bücherbesprechungen.

Biochemie der Haut von P. G. Unna. 105 S. M. 3.—. (Verlag von Gustav Fischer, Jena 1913.)

Die tierische Haut ist bekanntlich durch ihren Kollagengehalt eine der Herkunftsstätten des Leims. Dem letzteren verdankt die Kolloidchemie ihren Namen. Schon deshalb erscheint eine Anzeige dieses wertvollen Werkes an dieser Stelle berechtigt.

Es kam dadurch zustande, daß der inmitten einer ausgedehnten dermatologischen Praxis stehende Verfasser sich sagte: Ein Verlassen der bisherigen rein empirischen Ausarbeitung der dermatologischen Therapie ist nur dann möglich, wenn wir das Medium genau kennen, auf welches wir die Heilmittel einwirken lassen. Die Kenntnis der normalen Hautchemie muß dabei natürlich derjenigen der pathologischen Zustände vorausgehen. — Mit einer bewundernswerten Elastizität warf sich der Hamburger Arzt für eine Reihe von Jahren auf dies Gebiet. Und da er sich nicht mit der bloßen Feststellung dieser und jener Substanzen in den einzelnen Zellarten zufrieden gab, entstand ein Werk, das überall dem Dynamischen neben dem Deskriptiven einen breiten Raum gewährt.

Zwar war in dieser Beziehung das Ideal noch nicht möglich. Denn man kann noch nicht die einzelnen Bausteine der Nahrung durch Blut und Lymphe bis in die einzelnen Zellen der Haut verfolgen. Man sieht noch nicht, wie eine Zellart es fertig bringt, ihren hochkomplizierten Bau durch die ankommenden Aminosäuren, Kohlehydrate und Fette unter Abspaltung der verbrauchten und überflüssig gewordenen Bausteine zu ergänzen. Denn in der Gleichung:

Zelle + $x = y$ fehlt zurzeit nicht nur die Kenntnis von x und y im allgemeinen, sondern besonders auch die genaue Kenntnis vom chemischen Bau der Zelle selbst. Nur in einem einzigen aufzunehmenden Bestandteile des Blutes, also von einem x , war es durch P. G. Unna's Vorstudien klar geworden, welche Bestandteile ihn vorzugsweise speichern, welche ihn vollständig verbrauchen und welche ihn an andere Elemente wieder abgeben können — das ist der Sauerstoff. An Hand des Sauerstoffwechsels versucht deshalb P. G. Unna ein Bild des Gesamtstoffwechsels der Haut zu gewinnen.

Es gelingt ihm dies mit Hilfe der Färbemethoden. Während die Histologen letztere fast ausschließlich zur Feststellung der inneren Form der Gewebe benutzen, werden sie bei P. G. Unna zu Reagenzien der chemischen Analyse. Es war dabei ein glücklicher Zufall, daß die Entdeckung des stark reduzierenden Rongalits (= Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit dem Natriumsalz der Sulfoxylsäure) zeitlich mit dem Beginn seiner Studien fast zusammenfiel. Das aus diesem und Methylenblau hergestellte Rongalitweiß erwies sich als ausgezeichnetes Mittel zur Feststellung der „Sauerstofforte“ im Gewebe. In der Haut sind sie hauptsächlich in den Mastzellen und Kernen vorhanden. Spongionplasma, Muskel, Nerv und Hornschicht stellen dagegen Reduktionsorte dar.

Auf die außerordentlich wichtigen Details dieser Untersuchung, welche auch das Studium anderer Gewebe reichlich befruchten werden, kann hier leider nicht eingegangen werden. Es sei nur auf einige