

eine sehr langlebige geringhaltige sekundäre Emulsion des anderen bildet, der den Charakter der Oberflächenbeschaffenheit bestimmte. Der andere Bestandteil ist dagegen nach der Scheidung klar (leer).

6. Diese Erscheinung erklärt sich durch die makroskopische Beobachtung, daß benetzte Oberflächen den dispersen Zustand der eigenen Phase vernichten, denjenigen der anderen Phase aber konservieren.

Wilmersdorf, 8. Januar 1910.

## Einige Beobachtungen über die Waschwirkung der Seifen.<sup>1)</sup>

Von W. Spring, Lüttich. (Dritte Mitteilung.)

(Institut für allgemeine Chemie.)

### Die Seifenlösungen und das Tonerdehydrosol.

Die beim Eisenhydrosol beobachteten Tatsachen (siehe die vorhergehende Mitteilung<sup>2)</sup> geben ganz natürlich dazu Anlaß, eine Untersuchung mittels Tonerdehydrosols auszuführen und sich zu vergewissern, ob jene Tatsachen einer gewissen Verallgemeinerung fähig sind.

Die mit Tonerde erhaltenen Ergebnisse gehen über die früheren hinaus; auch glaube ich auf Einzelheiten genügend eingehen zu müssen, um die Kontrolle meiner Beobachtungen zu ermöglichen.

Die angewandte Seife war die reine käufliche Medizinalseife in trockenem Pulver, vollkommen weiß und fast geruchlos.

Das Tonerdehydrosol ist nach dem Verfahren von W. Crum hergestellt worden, das sich in dem Neuen Handwörterbuch der Chemie von Ladenburg 1, 352, beschrieben findet.

Das erhaltene Produkt war völlig klar, aber es schloß noch Spuren von Essigsäure ein, von denen es nicht befreit werden konnte. — In Berührung mit einer Lösung von Schwefelsäure oder einem Salz verwandelte es sich sogleich in ein so dickes Gel, daß man das Gefäß umdrehen konnte, ohne daß es ausfloß. Sein Gehalt an Tonerde war trotzdem nicht sehr groß: 30 ccm ließen beim Verdampfen einen Rückstand von 0,1420 g übrig, der

0,0902 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$

0,0518 „  $\text{H}_2\text{O}$

0,1420 g enthielt.

Dieses Hydrosol trübt sich bei der Behandlung mit einer Seifenlösung von beliebigem Titer augenblicklich und nimmt ein milchiges

Aussehen an, ohne jedoch in den Zustand des Gels überzugehen. — Diese weiße Flüssigkeit geht vollkommen durch die dichtesten Filter. — Wenn man diese mit Seifenlösungen verschiedener Konzentrationen erhaltenen Tonerdesuspensionen der Ruhe überläßt, sieht man mit der Zeit in gewissen Suspensionen eine Flockung auftreten, während sich in anderen keine Aenderung vollzieht. Das Verhältnis gelöster Seife spielt also hier wie im Falle des Eisenhydrosols eine Rolle, und es ist wichtig, methodisch vorzugehen, um die Frage aufzuklären.

Ich habe also eine Reihe von 14 Seifenlösungen mit den Titern:  $\frac{1}{200}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{7}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{9}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{11}$ ,  $\frac{1}{12}$ ,  $\frac{1}{13}$ ,  $\frac{1}{14}$ ,  $\frac{1}{15}$ ,  $\frac{1}{16}$  Proz. bereitet und das gleiche Volumen von 20 ccm abgemessen.

Sie wurden der Reihe nach in Reagenzgläser gebracht. Jede wurde mit 2 ccm Tonerdehydrosol geschüttelt, das einen Verdampfungsrückstand von 0,0108 g hinterließ, was einem Gewicht von 0,0061 g trockenem Aluminiumoxyd ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) entspricht; dann wurde das Ganze in Ruhe gelassen.

Am nächsten Tage (nach 15 Stunden) waren nur die Flüssigkeiten in den Gläsern  $\frac{1}{8}$  und  $\frac{1}{16}$  ausgeflockt und klar geworden; die anderen waren in ihrem Anfangszustand geblieben oder zeigten erst einen Beginn der Flockung.

Den übernächsten Tag (nach 39 Stunden) hatte sich auch das Rohr  $\frac{1}{4}$  geklärt, so daß nun drei Röhren klar waren. Die Flockung war in allen anderen fortgeschritten, aber besonders um die Röhren  $\frac{1}{8}$  und  $\frac{1}{16}$ , so daß sich drei klare Gegenden ausgebildet hatten. — Noch ist zu bemerken, daß die Röhre  $\frac{1}{200}$  keinerlei Aenderung aufwies.

Am dritten Tage war die Klärung fortgeschritten und hatte ihren Charakter bewahrt.

<sup>1)</sup> Aus dem Französischen übersetzt von E. Mäkel, (Leipzig).

<sup>2)</sup> Koll.-Zeitschr. 6, 11 (1910).

Man sieht, daß die Klärung sich in einer Weise zu erkennen gibt, als ob sie periodisch wäre, da sie dreimal in einer Reihe von Lösungen von abnehmender Zusammensetzung wiederkehrt.

Ich habe diese Operationen noch zweimal wiederholt, ohne an den ersten Bedingungen etwas zu ändern, aber unter Erweiterung der Konzentrationsgrenzen der Seifenlösungen.

An den Kopf der Reihe habe ich die Konzentrationen: 4, 2 und 1 Proz. und an das Ende die Konzentrationen:  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{40}$ ,  $\frac{1}{60}$  Proz. gefügt, so daß die Anzahl der Röhren 20 war. — Das Ergebnis war das gleiche, was die drei Gegenden rascher Klärung anlangt; die dritte Gegend hatte sich sogar noch besser eingefügt, da die drei Ergänzungsröhren mit schwacher Konzentration trübe geblieben waren. — Höchstens gab es von einem Versuch zum andern eine geringe Verschiebung dieser Gegenden. — Auf der Seite der starken Konzentrationen konnte aber eine weitere Tatsache beobachtet werden. Die Röhre zu 1 Proz. zeigte noch keine Flockung, wogegen die beiden vorhergehenden (2 und 4 Proz.) sich schon aufgehellt hatten, namentlich die mit 4 Proz., genau so, wie alle folgenden. Man muß also ein Suspensionsoptimum notieren, das um die Konzentration von 1 Proz. herum auftritt, und sogar eine vierte Klärungsgegend, da die konzentrierteste Lösung (4 Proz.) klarer als die Lösung zu 2 Proz. war. — Die Periodizität der Erscheinung scheint also reell zu sein.

Wenn man jetzt das Gewichtsverhältnis bestimmt, in welchem sich die Seife und die Tonerde in jeder dieser Gegenden mit großer Aufklärung befindet, so kommt man zu einem sehr einfachen Ergebnis.

In der Tat ist in der ersten Gegend, wo die Konzentration  $\frac{1}{4}$  Proz. oder 0,25 g auf 100 ccm beträgt,  $\frac{0,25}{5} = 0,050$  g Seife in 20 ccm der in der Röhre befindlichen Lösung vorhanden. — Andererseits ist eine Hydrosolmenge zugefügt worden, die 0,0060 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gleichkommt; das Verhältnis  $\frac{\text{Seife}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ist also:  $\frac{0,050}{0,006} = 8,33$ . — Wenn man dieselbe Be-

rechnung für jede der beiden folgenden Gegenden zu  $\frac{1}{8}$  und zu  $\frac{1}{16}$  Proz. ausführt, findet man:  $\frac{0,0250}{0,0060} = 4,16$  und  $\frac{0,0124}{0,0060} = 2,06$ .

Nun, die Zahl 8,33 kann als das Doppelte von 4,16 und diese als das Doppelte von 2,06 betrachtet werden. — Die beobachtete Periodizität

gründet sich also auf eine zahlenmäßige Periodizität. Dieser Umstand ist von der Art, daß er als reell angesehen werden muß.

Ich muß hinzufügen, daß vor allem dies in mir die Furcht zerstreut hat, die ich zunächst hatte, das Spiel einer Einbildung zu sein. Es würde verfrüht sein, eine Erklärung dieser Periodizität zu geben, aber es wird nicht unnütz sein, bei dieser Gelegenheit daran zu erinnern, daß eine ähnliche Tatsache von Pauli<sup>2)</sup> beobachtet worden ist, als er den Einfluß der Konzentration gewisser Salze auf die Gerinnung der Albumine untersuchte. — Er fand, daß die Gerinnung nacheinander erleichtert oder aufgehoben wurde, wenn die Konzentration der Lösung stieg. — Es ist möglich, daß in dem Falle, der uns beschäftigt, auch tiefgehende Änderungen in den komplexen Molekülen hervorgerufen werden. — Auf jeden Fall ist es notwendig, die Tatsache selbst eingehend zu verfolgen, ehe man sie zu erklären versucht.

Ich habe also diese Versuche wiederholt, indem ich diesmal die Menge des Tonerdehydrosols veränderte, die mit 20 Seifenlösungen jeweils vermischt wurde.

Wendet man eine um vieles geringere Hydrosolmenge an (0,003  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anstatt 0,006), so wird die Klärungsgegend gegen die schwächeren Konzentrationen der Seifenlösungen hin verschoben. — Die völlige Klärung begann in der Lösung zu  $\frac{1}{16}$  Proz. und erstreckte sich nach 16 Stunden Ruhe bis in die Lösung  $\frac{1}{20}$ . Man sieht, daß bei der Konzentration  $\frac{1}{16}$  Proz. 20 ccm Seifenlösung 0,0124 g Seife enthalten, und daß das Verhältnis dieser Menge zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\frac{0,0124}{0,003} = 4,1$  ist, d. h. eines der oben gefundenen Verhältnisse.

Bei der Konzentration  $\frac{1}{20}$  Proz. beträgt dieses Verhältnis allerdings 3,33. Sodann hat die Flüssigkeit der Konzentration  $\frac{1}{8}$  einen Beginn der Klärung erfahren, während die anderen trübe geblieben sind. Mit einem Worte: die Periodizität der Erscheinung läßt sich diesmal noch beobachten, aber schon mehr verwischt.

In einem anderen Versuche habe ich die Konzentration des Hydrosols erhöht; sie war 2,43 mal größer als beim ersten Versuch. — Die Flockung verschob sich diesmal nach den stärkeren Konzentrationen hin, namentlich nach der zu  $\frac{1}{20}$  Proz. hin. Alle andern blieben konstant trübe.

<sup>2)</sup> A. Müller. Allgem. Chem. d. Kolloide (Leipzig 1907), 73.

Das Periodizitätsphänomen tritt also diesmal nicht mehr hervor. Man würde dennoch aus seinem Ausbleiben nichts folgern dürfen. Tatsächlich läßt sich feststellen, daß in den gewöhnlichen Verdünnungen keine Klärung mehr eintritt, wenn man Hydrosol mit Seifenlösung so vermischt, daß das Gewicht des anwesenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dasjenige der Seife übertrifft. — Besondere Versuche, auf deren Einzelheiten einzugehen unnötig ist, haben sogar gezeigt, daß man bei einem sehr großen Ueberschuß an Seife, der etwa 20 mal das Gewicht an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt, zu einem Suspensionsoptimum gelangt. Ist der Ueberschuß noch größer, ungefähr 80 mal so groß, so findet das Absetzen wiederum statt.

Man sieht, daß man sich sehr komplizierten Erscheinungen gegenüber befindet, die sich zurechtzulegen vorläufig zu kühn sein würde. — Wir werden unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise auf die Zusammensetzung des Niederschlages von Seife-Tonerde zu lenken haben und uns fragen, ob er von der Art der Adsorptionsverbindung Seife-Eisenhydroxyd ist, die wir in unserer früheren Mitteilung kennen gelernt haben.

Dieser Niederschlag ist pulverförmig, wenn er getrocknet ist; er unterscheidet sich also völlig von der Tonerdesoife, die eine pechähnliche und schließlich hornartige Masse (wenn sie völlig trocken ist) bildet. Dieser Unterschied bringt den Niederschlag der entsprechenden Eisenverbindung nahe.

Verascht liefert dieser Niederschlag Aschen, die zu dreiviertel aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zu einem Viertel aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zusammengesetzt sind. Berücksichtigt man die Molekulargewichte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so findet man alsdann, daß auf ein Molekül  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sehr genau drei Moleküle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kommen. Daraus ergibt sich also nach Abzug des Hydratationswassers, welches die Substanz enthält, daß man drei Moleküle Tonerde auf zwei Natronseife findet.

Das ist also noch eine Adsorptionsverbindung, die aber für dasselbe Seifenverhältnis fast sechs mal weniger Tonerde enthält als das Eisenhydrat.

Man darf andererseits nicht außer acht lassen, daß das Tonerdehydrosol, das zu diesen Versuchen gedient hat, noch etwas Aluminiumazetat einschloß, und daß dieses durch doppelte Umsetzung mit der Seife hat reagieren müssen. — Die erhaltenen Niederschläge konnten also nicht absolut rein sein. Diese Betrachtung hat mich bewogen, die quantitative Analyse des Produktes nicht weiter zu treiben.

Obwohl diese Lücke vorhanden ist, darf man nichtsdestoweniger schließen, daß die Seife das Tonerdehydrosol anklebt, wie sie das Eisenhydrosol agglutiniert, und daß in dem einen wie in dem andern Falle die Geschwindigkeit, mit der die Adsorptionsverbindung ausflockt und sich absetzt, vor allem von dem Verhältnis der gemischten Stoffe und erst in zweiter Linie von anderen noch nicht gut definierten Faktoren abhängt.

## Ueber Kapillar- und Adsorptionsanalyse.

Auszug aus meinen seit 1861 bis 1907 erschienenen Publikationen über das auf Kapillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhende Gebiet der Kapillaranalyse.

(Fortsetzung)

Von Friedrich Goppelsroeder, Basel.

### Kapitel V. Anwendung der Kapillaranalyse in der physiologischen Chemie.

A. Wieler (Pringsheim's Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik, Bd. XIX) zeigte in seiner Arbeit „Ueber den Anteil des sekundären Holzes der dikotyledonen Gewächse an der Saftleitung und über die Bedeutung der Anastomosen für die Wasserversorgung der transpirierenden Flächen“, daß nur wenige Jahresringe des Splintes leiten, daß der Anteil derselben an der Leitung zentripetal geringer wird, daß, wenn in tieferen Regionen eines Zweiges zum Beispiele noch mehrere Jahresringe sich an der Leitung beteiligen, beim Aufwärtsschreiten ein Punkt erreicht wird, wo sich die Färbung nur auf den

letzten Ring beschränkt, daß der letzte Jahresring den lebhaftesten Anteil an der Leitung nimmt, daß aber verschiedene Individuen derselben Spezies sich nicht genau gleich verhalten. Zuerst preßte er die Lösungen des Fuchsin und namentlich des Methylenblaus in Verdünnungen von 1 auf 100 000 mittelst Quecksilberdruck in die abgeschnittenen Zweige der verschiedenartigsten Pflanzen hinein, wobei sich der Farbstoff auch über Teile derselben verbreitete, welche an der normalen Saftleitung unbeteiligt sind, so daß der ganze Querschnitt, namentlich im unteren Teile sich färbte. Er stellte auch