

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

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

(Institut für allgemeine Chemie.)

## Die Seitenlösungen und die Eisenverbindungen.

In der ersten Mitteilung, die ich über die Waschwirkung der Seifen<sup>2)</sup> veröffentlicht habe, habe ich mich nur mit der Wirkung der Seife auf den Ruß befaßt

Ich habe damals gezeigt, daß die Reinigung eines beliebigen Gegenstandes leicht zu begreifen ist, wenn man den vom Ruß beschmutzten Gegenstand als eine Verbindung des Kohlenstoffs mit eben diesem Gegenstand auffaßt, eine Verbindung, die vom Wasser allein nicht oder nur schwierig aufgehoben, die aber dann wieder zerstört wird, wenn das Wasser Seife gelöst enthält, weil sich alsdann eine neue Verbindung zwischen der Seife und dem Ruß bildet, und diese nicht mehr die Eigenschaft hat, sich von festen Körpern adsorbieren zu lassen. Ich erinnere noch daran, daß der Kohlenstoff dennoch keine Verbindung mit der gelösten neutralen Seife bildet, sondern daß er diese zunächst in saure und in basische Seife zersetzt; er agglutinirt sich dann mit der sauren Seife, da diese beiden Körper im Wasser verschiedene elektrische Polarität besitzen; die basische Seife ihrerseits bleibt in der Flüssigkeit gelöst.

Alles in allem ist die Reinigung eines Gegenstandes nichts anderes als eine Erscheinung der Substitution dieses Gegenstandes durch die Seife: die kolloide Verbindung Kohlenstoff-Seife besitzt die Eigenschaft, sich durch Adsorption auf festen Stoffen nicht zu fixieren.

In den eben zusammengefaßten Untersuchungen ist nur von der Wirkung der Seife auf den Ruß die Rede gewesen, da mir die Zeit gefehlt hatte, von demselben Gesichtspunkt aus andere Stoffe zu prüfen, die doch sozusagen in den gewöhnlichen Schmutzstoffen nie fehlen, nämlich Kieselerde, tonhaltige Stoffe, Eisenverbindungen. Die in meiner vorhergehenden Arbeit gelassene Lücke ist nun ausgefüllt. Heute nehme ich mir die Freiheit, die mit Eisenverbindungen erhaltenen Ergebnisse bekannt zu geben. Die nächste Mitteilung wird von den anderen Stoffen handeln.

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

<sup>2)</sup> Koll.-Zeitschr. 4, 162 - 168 (1909).

## 1. Die Seifenlösungen und das Eisenoxyd.

Es gibt eine Art des Eisenoxyds (oder vielmehr des Hydrats), die sich ganz von selbst unserer Untersuchung darbietet dank der Leichtigkeit, mit der sie die Gegenstände beschmutzt, das ist der Blutstein (Rötel).

Man weiß, wie leicht die Seife diesen Ueberzug wegnimmt, wogegen das reine Wasser sozusagen ohne Wirkung ist.

Wir werden uns zunächst mit diesem Stoffe beschäftigen. Die Art, deren ich mich bedient habe, schloß 4,6 Proz. Wasser ein, was sehr genau der Formel:  $7 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$  entspricht.

Die folgenden Hauptpunkte sind zu untersuchen:

1. Ob der Blutstein eine kolloide Verbindung mit der in Wasser gelösten Seife bildet;
2. ob der Blutstein eine Adsorptionsverbindung mit gewissen festen Körpern bildet;
3. ob eine Seifenlösung diese Adsorptionsverbindung aufhebt. —

Man versichert sich des ersten Punktes, indem man die Art und Weise vergleicht, wie sich eine Suspension von Blutstein in reinem Wasser gegen eine Suspension von Blutstein in Seifenlösungen verschiedener Konzentration verhält.

Reines Wasser, das von feingepulvertem Blutstein getrübt wird, klärt sich nur mit äußerster Langsamkeit auf. Man muß ganze Tage warten, um einen Beginn der Klärung zu beobachten, selbst wenn die Temperatur erhöht wird. Nichtsdestoweniger schreitet das Absetzen stetig mit der Zeit fort. Wenn das Wasser eine Spur Säure oder Alkali enthält, vollzieht sich die Klärung in weniger als einer halben Stunde. Man muß daraus schließen, daß die Teilchen des Blutsteins sich verhalten, wie wenn sie indifferent eine positive oder eine negative Ladung tragen. In der Tat geht die Kataphorese einer Blutsteinsuspension unter einem Potential von 20 Volt zugleich zur Anode und zur Kathode vor sich; aber das Abwandern an der Anode erscheint rascher. Man kann zweifellos sagen, daß der Bluteisenstein rascher mit dem Strome als gegen den Strom wandert, und daß er im ganzen positiv ist.

In den Seifenlösungen ist die Erscheinung verwickelter.

Ich habe Seifenlösungen verschiedener Konzentration von 8 Proz. bis zu  $\frac{1}{32}$  Proz. (im ganzen 14) mit fein gepulvertem Blutstein geschüttelt und habe sie neben einem Vergleichsversuch mit Blutstein in reinem Wasser in Ruhe gelassen.

Am nächsten Tage waren die konzentrierten Lösungen von 7 Proz. und 8 Proz., die doch am wenigsten dünnflüssig sind, geklärt, aber sie hatten die Eisenfarbe bewahrt. Die Lösungen zu 6, 5 und 4 Proz. waren im Aufklären begriffen, während keine Lösung weiter eine Veränderung zeigte. Am fünften Tage waren alle Lösungen klar mit Ausnahme derjenigen, die sich um den Titer von  $\frac{1}{2}$  Proz. bewegten.

Ich habe dann den in den Lösungen suspendiert gebliebenen Blutstein bestimmt durch Wägen des im Verdampfungsrückstand gleicher Volume der Lösungen gefundenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; hier sind die erhaltenen Ergebnisse:

Titer der Lösungen Proz.	Das in ihnen enthaltene $\text{Fe}_2\text{O}_3$
2	0,0314
1	0,0420
$\frac{1}{2}$	0,0488
$\frac{1}{4}$	0,0392
$\frac{1}{8}$	0,0282
$\frac{1}{16}$	0,0198

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß, wenn der Blutstein in den Seifenlösungen wirklich länger suspendiert bleibt als in reinem Wasser, doch keinerlei Proportionalität zwischen der Menge gelöster Seife und der Menge suspendierten Blutsteins besteht. Die konzentrierten Seifenlösungen lassen den Bluteisenstein genügend rasch fallen; um den Titer von  $\frac{1}{2}$  Proz. herum beobachtet man ein Suspensionsoptimum, von dem an das Absetzen wieder an Geschwindigkeit zunimmt.

Ich bin hierauf zur Analyse des durch die Ruhe geklärten Flüssigkeitsteiles der mit Blutstein geschüttelten siebenprozentigen Lösung geschritten, um zu untersuchen, ob der Blutstein bei seinem Falle Seife mitreißt, und ob gleichzeitig eine Zersetzung der Seife in saure Seife und in basische Seife stattfindet.

Zu diesem Zwecke habe ich den bei der Verdampfung von 20 cem der Seifenlösung übriggebliebenen Rückstand bestimmt, dann das Gewicht der Aschen dieser Rückstände.

Hier sind die erhaltenen Ergebnisse:

	Gewicht des Rückstandes	Gewicht der Aschen	Proz. der Aschen
I	1,3112	0,2468	18,82
II	1,3084	0,2434	18,60

Die geklärte Seifenlösung hatte eine Eisenfarbe (siehe oben); die Aschen enthielten also Eisenoxyd, worüber noch Rechenschaft zu geben ist. Bei Nr. I ist 0,0152 und bei Nr. II 0,0144 gefunden worden; der wahre Prozentgehalt der Aschen der Seife ist also 17,66 bzw. 17,5. – Ein nicht mit Blutstein geschüttelter Vergleichsversuch hat 18,31 Proz. Asche geliefert. Daraus ergibt sich, daß das Umschütteln mit Blutstein das Verhältnis der Aschen der Seife niedriger werden läßt, d. h. daß die Lösung sich zersetzt: das saure Salz bleibt in größerer Menge gelöst, verbunden mit Eisenoxyd (vielleicht bildet sich eine Eisenseife?), während vielmehr die basische Seife von dem gefällten Blutstein mitgerissen wird. Man kann sich fragen, ob der mit einer Blutsteinsuspension während der K a t a p h o r e s e (siehe oben) beobachtete doppelte Effekt nicht hierin sein Spiegelbild findet. Merken wir noch an, daß die Analyse festzustellen erlaubt, daß sich das Verhältnis des Eisenoxyds merklich mit der Dauer der Berührung des Blutsteins mit der Seife erhöht.

\* \* \*

Nach der Feststellung, daß die Seife durch den Blutstein wie durch den Ruß in saure Seife und in basische Seife zersetzt wird, war es interessant, den Einfluß des sauren oder basischen Mittels auf den Absatz des Blutsteins etwas näher festzulegen und überhaupt womöglich das Minimum von Säure oder Alkali zu bestimmen, das zur Erzeugung dieses Effektes notwendig ist. Man wird dann darüber belehrt werden, ob diese beiden Minima chemisch gleichwertig sind.

Gleiche Gewichte von Blutsteinpulver sind also mit Lösungen von Kaliumhydroxyd mit abnehmendem Titer von 5 bis 0,04 Proz. geschüttelt worden. Am nächsten Tage waren die starken Lösungen bis einschließlich der von 0,312 Proz. ausgeflockt, die zu 0,156 Proz. war zur Hälfte trübe, aber die zu 0,078 Proz. war in demselben Zustand wie ein Vergleichsversuch ohne Alkali. – Die folgenden Tage hielt sich der Parallelismus zwischen der zu 0,078 Proz. und dem Vergleichsversuch aufrecht. Man kann also den alkalischen Titer von

0,078 Proz. als die Grenze ansehen, unterhalb deren die ausflockende Wirkung des Alkalis auf den Blutstein sich nicht mehr einstellt.

Arbeitete ich alsdann ebenso mit salzsauren Lösungen, so konnte ich feststellen, daß die Ausflockung diesmal viel rascher eintrat. So setzt sich der Blutstein in Wasser mit 0,0176 HCl noch denselben Tag zu Boden, und von heute auf morgen in Wasser, das 0,001 Proz. HCl enthält. Erst nachdem der Titer der Säure auf ungefähr 0,0001 Proz. heruntergegangen ist, geschieht die Absetzung nicht mehr schneller als in reinem Wasser.

Das Ergebnis ist offensichtlich dies: der Grund, warum sich die Ausflockung des Blutsteins in saurem Mittel rascher vollzieht, ist nicht ausschließlich physikalischer (elektrischer) Natur, sondern er muß die Resultante mehrerer noch nicht näher bestimmter Ursachen sein.

\* \* \*

Die Prüfung der Zersetzung der Seife durch den Blutstein ist nun mit Hilfe von Lösungen in Methylalkohol an Stelle des Wassers angestellt worden, da sich die Verbindung Blutstein-Seife in diesem Alkohol nicht auflöst, wodurch das Problem vereinfacht wird.

Vier Analysen von mit Blutstein geschüttelten Lösungen zu ungefähr 2 Proz. haben zu folgenden Mittelwerten geführt:

	Verdampfungs-rückstand von 20 ccm	Asche	Proz. der Aschen
Mittel d. Analysen	0,3815	0,0675	17,68
Vergleichsversuch	0,3860	0,0704	18,24

Das Ergebnis ist beweiskräftiger und augenfälliger als das vorhergehende, da das Gewicht des Verdampfungsrückstandes nicht durch das eines fremden Stoffes belastet ist. Man sieht ferner, daß der Blutstein die Lösung an Seife hat verarmen lassen, da sich 0,0045 g Seife weniger als in dem Vergleichsversuch finden.

Bezieht man diesen Verlust auf 100, so findet man 1,16 Proz. Man wird andererseits bemerken, daß der hier gefundene Prozentsatz der Aschen sich merklich dem annähert, der weiter oben gefunden worden ist, nachdem man das Bruttoergebnis durch Abzug des Gewichtes an Eisenoxyd, d. h. zu 17,66 und 17,5, korrigiert hat.

\* \* \*

Wir müssen jetzt prüfen, ob der Blutstein eine Adsorptionsverbindung mit festen Stoffen bildet, und ob die Seife diese Verbindung auf-

hebt; tatsächlich kann ja die Beständigkeit der Blutsteinflecken auf irgendwelchen festen Körpern schon aus ihrem Adhäsionsvermögen hergeleitet werden, aber man wird einen vollkommeneren Beweis in den folgenden Tatsachen finden.

Wenn man auf ein gewöhnliches Papierfilter eine Suspension von Blutstein in Wasser oder in Alkohol gießt, sind die ersten Tropfen des Filtrats trübe und rot, aber nach und nach wird das Filtrat weniger trübe. Wenn man immer wieder das Filtrat auf dasselbe Filter gießt, konstatiert man, daß im Falle des Wassers das Filtrat nach ungefähr 16 aufeinanderfolgenden Filtrationen völlig klar ist, und im Falle des Alkohols schon nach der vierten. Das Filter ist dann trotzdem nicht verstopft, die Filtration geht weiter, wenn auch sehr langsam. Das beweist also, daß das Papier des Filters den Blutstein adsorbiert hat, und daß sich die Poren des Filters aus diesem Grunde mechanisch verengern. Das alsdann aufgegossene reine Wasser (oder der Alkohol) nimmt nichts von dem Blutstein mit fort. Das beweist, daß die Adsorption des Wassers (oder des Alkohols) am Blutstein schwächer ist als die Adsorption des Blutsteins am Papier. Man wird vielleicht einwerfen, daß die Verschließung der Filterporen durch den Blutstein der Grund ist, warum die Flüssigkeiten klar durchlaufen. Das ist ein Irrtum, denn wenn man in das mit Blutstein bedeckte Filter, durch das der Alkohol klar durchtritt, reines Wasser aufgießt, sieht man dieses immer trüber durchlaufen in dem Maße, wie das Wasser den Alkohol mitnimmt. Das Wasser tritt also nicht einfach durch die zunächst von Alkohol durchlaufenen Kanäle durch, sondern es läßt die Böschungen dieser Kanäle einsinken und reißt deren Stoff mit sich fort. Man muß also eine Waschwirkung des Wassers sowie eine Adsorption zwischen der Zellulose des Filters und dem Blutstein eingestehen.

Der Beweis ist noch schlagender, wenn man statt reinen Wassers Seifenwasser (zu 2 Proz.) auf ein so vorbereitetes Filter, wie oben beschrieben, gießt. Die Geschwindigkeit des Filtrierens vergrößert sich rapid, und ein dicker Schlamm geht durch, wie wenn man das Filter durchstochen hätte. Setzt man die Waschung mit Seifenwasser fort, so sammelt sich schließlich ein immer weniger trübes Filtrat an. Dann bleiben auf dem Filter nur noch Blutsteinpartikel zurück, die größer als die Dimensionen der Filterporen sind, und man hat dann ein wirkliches Durchsieben vor sich.

Man sieht also, die Seife verhält sich in Hinsicht auf den Blutstein genau so wie dem Ruß gegenüber; sie bildet mit dem Blutstein eine beständigere Adsorptionsverbindung als mit den verschiedenen festen Körpern, besonders mit der Zellulose.

Es ist interessant zu wissen, in welchem Maße die Seife den Durchgang des Blutsteins durch ein Filter begünstigt.

Zu diesem Zwecke habe ich zunächst das von reinem Wasser durch das Filter fortgerissene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmt, dann das von einprozentigem Seifenwasser mitgerissene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Im ersten Falle habe ich 0,0098 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  für die ersten 10 ccm Flüssigkeit erhalten und im zweiten Falle 0,0595 g für dasselbe Flüssigkeitsvolum; es tritt also mehr als sechsmal so viel Blutstein mit dem Seifenwasser durch das Filter, denn  $\frac{0,0595}{0,0098} = 6,08$ .

Es ist jedoch bemerkenswert, daß die Menge Blutstein, die durch das Filter geht, nicht in einfacher Beziehung zur Zusammensetzung des Seifenwassers steht. In der Tat, wenn man mit Seifenlösungen von verschiedenem Titer arbeitet, erhält man:

Seifentiter Proz.	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ in 10 ccm des Filtrats
2	0,0472
1	0,0595
1/2	0,0422
1/4	0,0478
1/8	0,0180
1/16	0,0104

Man sieht, daß das Gewicht von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht regelmäßig der Verminderung des Seifenverhältnisses folgt; der Titer zu 1 Proz. hat mehr  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gegeben, und erst nach dem Titer 1/4 Proz. verringert sich das Gewicht an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit der Seife. Man kann sich fragen, ob unterhalb dieses Titers von 1/4 Proz. die Seifenlösung nicht die notwendige und genügende Kraft besitzt, um das Anhaften des Blutsteins am Papier aufzuheben. Wenn dem wirklich so ist, wird man in dieser Tatsache das Anzeichen dafür sehen können, daß die Adsorptionsverbindung Blutstein-Seife vielmehr dem Oberflächenfaktor als dem Massenfaktor unterworfen ist; sie würde viel eher von physikalischem als von eigentlich chemischem Charakter sein.

\*

\*

Nun drängt sich eine Frage auf, die für die Chemie der Kolloide ein gewisses Interesse haben kann. Man kann sich fragen, ob der im vorigen Paragraphen erwähnte Oberflächeneffekt zeigt, daß man es wenigstens bei dem einen der beiden Reaktive mit einer wahren physikalischen Oberfläche zu tun hat, wie bei den Teilchen einer Suspension, oder ob dieser Effekt wohl auch dann noch auftritt, wenn man nur mehr mit Moleküloberflächen zu rechnen hat, wie man sie in den Pseudolösungen oder in den sogenannten kolloiden Lösungen findet.

Um diese Frage zu beantworten, habe ich die Wirkung der Seife nicht mehr auf Blutsteinsuspensionen, sondern auf kolloide Lösungen von Eisenhydroxyd geprüft.

Ich habe zunächst untersucht, ob die Seife die kolloide Eisenlösung schützt, wie sie die Blutsteinsuspensionen konserviert. Es läßt sich feststellen, daß, wenn im allgemeinen die Seife als Schutz des Kolloids wirkt, es dennoch Fälle gibt, wo das Gegenteil zu beobachten ist, d. h. daß dann das Eisenhydrosol in kurzer Zeit zusammenflockt; es gibt einen ockerfarbenen, sehr leicht waschbaren Niederschlag, über dem das Wasser vollkommen klar steht. Alles hängt von dem Konzentrationszustand der Lösungen ab.

In der Tat, wenn man Lösungen von Seife in Wasser bereitet mit abwachsenden Titern von 0,4 Proz. bis 0,0025 Proz. (im ganzen waren es 21), und jede derselben mit einer gleichen Menge Eisenhydrosol etwa von dem Titer 0,475 Proz. schüttelt, so findet man den nächsten Tag die Lösung von 0,03 Proz. vollständig leer, ohne auch nur eine Spur der suspendierten Eisenverbindung, während die an Seife reicheren oder weniger reichen Lösungen alle ihre Bestandteile gelöst oder suspendiert bewahrt haben, aber mit der Bemerkung, daß allein die Lösung zu 0,4 Proz. und die äußersten Lösungen 0,02 bis 0,005 Proz. klar sind; die anderen sind trüb. Am übernächsten Tag war der allgemeine Zustand derselbe, nur die Lösung zu 0,4 Proz. hatte sich geklärt; am dritten Tage war die Klärung weiter fortgeschritten in den Lösungen 0,05, 0,055, 0,066, aber ohne eine sonstige Aenderung.

Der Versuch ist dann ausgedehnt worden auf die Veränderung der Eisenhydrosolverhältnisse bei gleichem Titer der Seifenlösungen wie oben. Zunächst ist eine nur halb so starke, also eine 0,237prozentige Eisenhydrosollösung angewandt worden. Das Ergebnis war dem vor-

bergehenden ähnlich, nur hat die völlige Klärung in einer Seifenlösung, die schwächer als 0,02 Proz. war, nicht stattgefunden. Die anderen Lösungen waren mehr oder weniger getrübt, aber keine von ihnen war ausgeflockt.

Den zweiten und dritten Tag war der Zustand derselbe geblieben. Dann wurde die doppelte Menge Eisenhydrosol von der genommen, die zur ersten Feststellung gedient hatte, also eine Lösung von 0,95 Proz.

Der Effekt war den vorhergehenden noch ähnlich, aber diesmal hatte in den Lösungen, die 0,05 Proz. und 0,055 Proz. Seife enthielten, die Klärung vollkommen stattgefunden, die übrigen Lösungen waren mehr oder weniger trübe oder sie waren je nach ihrem Titer an Seife klar geblieben. Die Wirkung hatte sich nach drei Tagen nicht geändert.

Diese Versuche, die mehrere Male mit demselben Erfolge wiederholt worden sind, zeigen, daß die Flockung des Eisenhydrosols weniger vom Konzentrationszustand der gemischten Lösungen abhängt, als von dem Verhältnis, in welchem das Eisenhydrat zur Menge der gelösten Seife steht. Wenn danach ganz allgemein die Seife einen gewissen Prozentsatz überschreitet, der mit dem Titer an Eisenhydrat variiert, so trübt sich die Flüssigkeit, aber der trübende Stoff setzt sich nicht ab; wenn die Seife unter diesem Prozentsatz bleibt, geschieht es sogar, daß sich die Flüssigkeit durchaus nicht trübt, während, wenn dieser Prozentsatz gerade erreicht ist, die Eisenverbindung in sehr kurzer Zeit quantitativ gefällt und die Flüssigkeit absolut klar wird.

Es ist nicht leicht, diesen Wert genau anzugeben, da die Zeit als Faktor in die Flockung und in das völlige Absetzen der Flocken eingeht. Es ist also vorzuziehen, von einem Konzentrationsgebiet der Seife zu reden. Die untere Grenze dieses Gebietes ist nach den vorstehenden Versuchen für das Verhältnis eines Moleküls Seife zu 2,16  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , die obere Grenze für ein Molekül Seife und 3,47  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gegeben.

\* \* \*

Es handelt sich jetzt darum, sich über die Zusammensetzung dieses Eisenniederschlages zu unterrichten, der sich in dem Gebiet bildet, dessen Grenzen wir eben angegeben haben.

Der erste Gedanke ist, sich zu fragen, ob dieser Niederschlag nicht einfach die infolge einer doppelten Umsetzung gebildete Eisenseife ist. In diesem Falle müßte Natriumhydrat in

dem Maße in Lösung bleiben, als dem Verschwinden von Eisenhydrat entspricht.

Nun, wenn man die Mutterlauge des Eisenniederschlages mittels Phenolphthaleins prüft, findet man sie absolut neutral<sup>3)</sup>, man muß also den Gedanken an eine doppelte Umsetzung aufgeben.

Ich bin dann zu einem quantitativen Versuche der Ausflockung des kolloiden Eisenhydrats durch Seife übergegangen. Hier sind die erhaltenen Resultate für den Fall, daß man das Hydrosol in die Seifenlösung laufen läßt, bis die klare Flüssigkeit gefärbt bleibt:

10 ccm einer zweiprozentigen Seifenlösung flocken 48 ccm Eisenhydrosol aus, die 0,71  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf 100 ccm enthalten. Die 48 ccm schließen also 0,34  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ein. Da nun das Molekulargewicht desselben 160 ist und das der angewandten Seife 292; so hat man  $\frac{0,34}{160} = 0,002125$  und  $\frac{0,2}{292} = 0,000685$ ; das Verhältnis  $\frac{0,002125}{0,000685} = 3,1$ . Das heißt, daß 3,1

Moleküle  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch ein Molekül Seife gefällt werden.

Gäbe es doppelte Umsetzung, so würde ein Molekül  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  schon mit 6 Molekülen Seife reagieren; das gefundene Ergebnis ist also  $3,1 \times 6 = 18,6$  mal so groß als das, zu welchem eine doppelte Umsetzung geführt hätte. Man steht also sicher einer Fällungserscheinung von anderer Natur gegenüber als einem einfachen chemischen Vorgang. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um eine Adsorptionsverbindung zwischen der Seife und dem Eisenhydrat (siehe weiter oben das mit Blutstein erhaltene Ergebnis). Zur Kontrolle habe ich den vorstehenden Versuch wiederholt und diesmal 3,25  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf ein Molekül Seife erhalten.

Andererseits habe ich den Versuch umgekehrt, die Seife in das Eisenhydrosol fließen lassen und das Auftreten des durch Umschütteln gebildeten andauernden Schaums als Anzeichen für das Ende der Reaktion angenommen.

Ich bin zu dem Verhältnis 3,67 gelangt.

Die Uebereinstimmung zwischen diesen drei Werten ist nicht sehr gut, aber man muß bedenken, daß es sich hier um kolloide Verbindungen handelt, die nicht notwendig dem

<sup>3)</sup> Es muß erwähnt werden, daß die ursprüngliche Seifenlösung eine schwache Färbung mit Phenolphthalein gab; aber diese hat sich nach der Reaktion mit dem Eisenhydrat nicht mehr gezeigt. Es ist also wahrscheinlich, daß der Eisenniederschlag das Alkali an sich verdichtet und mit sich nimmt.

Gesetz definierter Verhältnisse folgen. Dagegen ist festzustellen, daß diese Werte in der Größenordnung der oben für die Titer des Eisens und der Seife gefundenen Grenzen liegen, die diejenigen Lösungen haben müssen, die gut sich absetzende Niederschläge geben, nämlich 2,16 bis 3,47.

Es ist möglich, daß diese Adsorptionsverbindung das Resultat der Anlagerung von Eisenhydratmolekülen um jedes Seifenmolekül ist. Die Tatsache, daß 18 Eisenhydratmoleküle um ein Seifenmolekül Platz finden würden führt sogar zu dem Gedanken, daß der Durchmesser des Seifenmoleküls, welches kugelförmig angenommen sein mag, größer sein muß als der Durchmesser des Eisenhydratmoleküls, denn nur zwölf gleiche Kugeln können auf einmal eine einzige von demselben Durchmesser berühren.

Andererseits erscheint der Aufbau einer solchen Verbindung wirklich eher von molekularen Anziehungen und folglich von den ins Spiel kommenden Oberflächen als von eigentlichen chemischen Affinitäten abhängig.

Endlich läßt diese molekulare Struktur leicht begreifen, warum eine Waschung mit Wasser keine Spur von Seife aus dieser Verbindung mitnimmt, da die Seife vom Eisenhydrat festgehalten wird.

\* \* \*

Ich habe nun eine größere Menge dieser kolloiden Verbindung hergestellt, um sie zu analysieren und ihre wichtigsten Eigenschaften festzustellen.

Zunächst ist zu bemerken, daß dieser Körper im Zustande des Niederschlages ockergelb und absolut nicht klebrig ist. Er haftet weder an Glas noch an Papier. Man kann ihn also mit Leichtigkeit waschen. Während der Trocknung verliert er seine Farbe und seine pulverförmige Beschaffenheit, um die einer schokoladenbraunen Masse mit muschelartigem Bruch anzunehmen.

Die Analyse<sup>4)</sup> von zwei Produkten, bei deren Bereitung einmal die Seife, das andere Mal das Eisenhydrosol im Ueberschuß gelassen worden ist, hat für die bei 120 Grad getrockneten Proben gegeben:

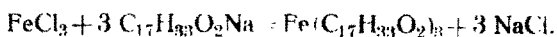
4) Das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist nach der Zerstörung der Substanz in einem Platintiegel durch Kaliumhydrosulfat bei der Temperatur der Rotglut bestimmt worden. Das Gewicht der Seife ist berechnet worden nach der Bestimmung des Kohlenstoffes durch Verbrennung in Bleichromat. Das Gewicht des Wassers ist durch die Differenz festgestellt worden.

	I. (Hydrosol im Ueberschuß)	II. (Seife im Ueberschuß)
Seife	60,81	60,16
Wasser	26,38	—
	12,81	—
	100,00	—

Man kann diese Verbindungen als identisch ansehen. Wenn man nach dieser Analyse die Formel des Körpers berechnet, gelangt man zu:  $38 \text{ Fe}_2\text{O}_3, 9 \text{ C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}, 71 \text{ H}_2\text{O}$ .

Das Verhältnis des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zur Seife ist nicht dasselbe wie das, welches in den Lösungen bestehen muß, damit diese sich gut klären, aber man darf nicht aus dem Auge verlieren, daß die Behandlungen, das Waschen usw. die Substanz vor der Analyse modifiziert haben können.

Endlich habe ich mich direkt versichern wollen, ob bei Anwendung eines Eisensalzes an Stelle des Hydrosols für die Herstellung einer Eisenseife durch doppelte Umsetzung die Verhältnisse der reagierenden Stoffe andere sind und mit dem übereinstimmen, was die chemische Formel fordert



Eine titrierte Seifenlösung ist also mit einer titrierten Lösung von  $\text{FeCl}_3$  behandelt worden, bis kein Schaum während des Umschüttelns der Seifenlösung mehr auftrat. Es ließ sich feststellen, daß 0,2 g Seife 0,03795 g  $\text{FeCl}_3$  erforderten. Dividiert man diese Zahlen durch die bezüglichen Molekulargewichte, so hat man:  $\frac{0,2}{292} = 0,000685$  und  $\frac{0,03795}{162,5} = 0,000233$ , woraus  $\frac{0,000685}{0,000233} = 3$  sehr angenähert folgt.

Es handelt sich also hier wohl um eine doppelte Umsetzung und nicht um eine kolloide Verbindung.

Ich füge noch zum Schlusse dieses Paragraphen an, daß die so erhaltene Eisenseife völlig von der Adsorptionsverbindung verschieden ist; sie ist brauner, klebrig, sehr schwer zu waschen. Getrocknet stellt sie sich als eine pechähnliche, schwarze, schmelzbare, einem Pflaster gleichende Masse dar:

Alles zusammengenommen bilden der Blaustein und das kolloide Eisenhydrat sehr leicht mit der Seife eine Adsorptionsverbindung, die von Wasser nicht oder nur schwer zerstört wird. Diese Verbindung hat nicht mehr die Fähigkeit, unter Wasser an anderen Körpern, wie Glas, Porzellan, Zellulose, Haut usw., zu

haften; daraus ergibt sich, daß die Reinigung dieser Körper durch die Seife zur Bildung einer kolloiden Verbindung der Seife mit Eisen-

verbindungen führt, einer Verbindung, die nicht mehr die Eigenschaft besitzt, durch die meisten festen Stoffe adsorbiert zu werden.

(Eine dritte und vierte Mitteilung folgen.)

## Ueber kolloidchemische Vorgänge bei der Holzbildung und die stoffliche Natur des Holzes und „Lignins“.

Nach Versuchen mit M. Kleinstück  
von H. Wislicenus.

### A. Einleitung und Theoretisches.

Bei der großen wirtschaftlichen Bedeutung des Holzes ist es auffallend, wie wenig seine stoffliche Natur und die Physiologie der Holzbildung in der Pflanze geklärt ist, während die botanischen und mechanischen Eigenschaften des Holzes aus vielen forstlichen Erfahrungen und technischen Untersuchungen ziemlich weitgehend und allgemein bekannt sind. Der Ausdruck „stoffliche Natur“ ist hier nicht im rein chemischen, sondern im physikochemischen Sinn gebraucht, d. h. es handelt sich hier zunächst nicht um die Identifizierung der an der Holzbildung beteiligten chemischen Individuen und um deren chemische Natur, sondern um die zunächst wichtige physikochemische Aufklärung der Bildungsvorgänge und des Zustandes der natürlichen Stoffgemenge, für welche die Kolloidchemie die wichtigsten Aufschlüsse gibt.

Der Aufbau des Holzes aus Zellulose und „Lignin“ ist ganz hauptsächlich als ein „Adsorptat“, d. h. als ein Produkt einer kolloiden „Adsorptionssynthese“, wenn diese Ausdrücke den Zustand und Vorgang kurz bezeichnen können, anzusehen.

Es stehen sich noch heute verschiedene chemisch-physiologische Theorien von der Holzbildung oder dem Verholzungsvorgang und dem Lignin gegenüber.

1. Die alte von Payen herstammende Inkrustierungstheorie nimmt eine Einwanderung der Ligninstoffe in die Interzellularräume (oder Intermizellarräume) der Zellulosegewebe an. Auch von Botanikern wie Mohl und anderen wurde sie vertreten. Sie steht nicht im Widerspruch zu der kolloidchemischen Anschauung, sagt aber nichts über die Art und Weise oder den eigentlichen Vorgang dieser Einwanderung der Stoffe, die bekanntlich nach Schulze als „Lignin“ bezeichnet werden, aus.

2. Im Gegensatz zu dieser ursprünglichsten Auffassung besitzt die geringste Wahrscheinlichkeit die besonders von Kabsch und von

Julius Sachs vertretene Theorie, nach welcher das „Lignin“ ein Umwandlungsprodukt der Zellulose sei, und am Entstehungsort der Zellulosesubstanz gebildet werde.

3. Eine dritte Theorie, die von Hoppe-Seyler, Cross u. Bevan, Klason u. a., besonders vertreten wurde, ist die — um es kurz zu bezeichnen — rein chemische Theorie, nach welcher man die Zellulose als Polyalkohol mit den sogenannten „Ligninsäuren“ wenigstens hauptsächlich chemisch verestert oder kondensiert anzunehmen hat.

4. Von einer gewissen Abart der vorigen Theorie — einer vierten Auffassung —, die am ersten der ursprünglich von Schulze herstammenden Auffassung des Lignins und besonders den neuesten Experimentalstudien von Cross u. Bevan, Tollens, König und anderen entspricht, wird die chemische Kondensation hauptsächlich auf das sehr feste ätherartige Gefüge von Zellulose mit kleinen Mengen von Pentosen oder Pentosanen eingeschränkt, während der ungeklärte Rest, der sich verhältnismäßig leicht aus dem Holz herauslösen läßt, als Lignin bezeichnet wird.

Alle diese Theorien fußen natürlich mehr oder weniger auf Erfahrungstatsachen und jede hat einen gewissen berechtigten Kern. Keine befriedigt aber so vollständig und umfaßt die chemische Natur des Holzes so, wie eine Auffassung, die aus der jetzigen physikochemischen Kolloidtheorie sich entwickeln läßt. Sie würde allerdings auch nicht ohne weiteres befriedigen, wenn sie sich nicht experimentell prüfen und durch zahlreiche Erfahrungstatsachen stützen ließe. Vor kurzem habe ich dies versucht und in einer ausführlicheren Abhandlung über „Kolloidchemische Vorgänge bei der Holzbildung und analoge Vorgänge außerhalb der Pflanze“<sup>1)</sup> nach gemeinsamen Versuchen mit M. Kleinstück dargelegt.

<sup>1)</sup> Tharandter forstliches Jahrbuch 60, 315—358 (1909); vgl. auch Koll.-Z. 2, 2. Suppl.-Heft XI (1908).