

Über Saponinschaum.

Von

J. von Zawidzki.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässriger Lösungen¹⁾ hatte ich beobachtet, dass durch andauernde Schaumbildung wässrige Saponinlösungen ihres Saponingehaltes beraubt werden können. In der Überzeugung, es handle sich dabei um ein Verteilungsgleichgewicht des Saponins zwischen der Lösung und ihren Oberflächenschichten, versuchte ich, dasselbe genauer zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurde Saponinschaum auf verschiedene Art und Weise hergestellt und auf seinen Gehalt an Saponin geprüft. Es stellte sich aber bald heraus, dass sogar bei denselben Versuchsbedingungen das Verhältnis:

$$\frac{\text{Konzentration des Saponins im Schaume}}{\text{Konzentration des Saponins in der Lösung}} = K$$

nicht konstant blieb. Dieses negative Resultat bisheriger Versuche erklärte sich durch grosse experimentelle Schwierigkeiten, mit welchen die Darstellung eines von mechanisch mitgerissener Flüssigkeit freien Schaumes verknüpft ist. Man kann nämlich einen Lamellenkomplex (Schaum) mit der peinlichsten Sorgfalt herstellen; und er wird trotzdem in seinen Ecken, wie in Taschen ein bedeutendes unbestimmbares, Quantum der Lösung tragen. Ausserdem sind derartige Komplexe wenig beständig; ein Teil ihrer Lamellen wird allmählich zerstört, verflüssigt, — die Flüssigkeit bespült die übrigen Lamellen, setzt sich mit ihnen ins Gleichgewicht und ändert somit ihre Zusammensetzung.

Trotz des Misserfolges, eine quantitative Beziehung zwischen der Zusammensetzung wässriger Lösungen und derjenigen ihrer Oberflächenschichten ermittelt zu haben, möchte ich dennoch kurz über einige dahinzielende Versuche an Saponinlösungen berichten, da dieselben den ersten experimentellen Beweis für die grosse Verschiedenheit der Zusammensetzung der genannten Gebilde liefern.

¹⁾ Diese Zeitschr. 35, 77 (1900).

Den Gehalt wässriger Lösungen an Saponin versuchte ich zunächst aus dem Betrage ihres Leitvermögens zu ermitteln. Messungen ausgeführt mit Lösungen des käuflichen Saponins¹⁾ zeigten nämlich, dass das molekulare Leitvermögen desselben noch im Bereiche des Messbaren lag und in weiten Grenzen sich als unabhängig von der Verdünnung (in dem Intervall von 8 bis 360 Liter schwankten die μ -Werte unregelmässig gegen 8.0) herausgestellt hatte. Als aber das Mercksche Präparat mehrmals aus starkem Methylalkohol und darauf aus siedendem Äthylalkohol gefällt wurde, verminderte sich sein molekulares Leitvermögen auf den 240. Teil des ursprünglichen Wertes, wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist:

Saponin, $C_{18}H_{18}O_{10}$. Mg = 404. $t = 25.0^\circ$.

v	=	16	32	64	128	256	512	1024
$10^3 \cdot \mu_{\text{kor.}}^{2)}$	=	29	30	31	32	31	30	30

Die trotzdem erhaltene Konstanz der μ -Werte deutet also darauf hin, dass dieselben nicht dem Saponin selbst zuzuschreiben sind, sondern von einer Verunreinigung desselben (einem Salze) herkommen müssen.

Dagegen als brauchbare Bestimmungsmethode kleiner Saponinmengen im Wasser erwies sich die Messung ihres Refraktionsvermögens, wie aus den mitgeteilten Daten zu ersehen ist.

Refraktionsvermögen wässriger Saponinlösungen bei 25.2° .

Nr.	p Gew.-% Saponin	n_D	D = $(n_x - n_0) \cdot 10^5$	$\frac{D}{p}$
1	0	1.33220	—	—
2	0.187	1.33247	27	144.4
3	0.349	1.33270	50	143.3
4	0.532	1.33297	77	144.7
5	0.810	1.33336	116	143.5
6	1.489	1.33433	213	143.0
7	1.973	1.33503	283	143.4
8	2.675	1.33602	382	142.9
9	3.637	1.33740	520	143.0
10	5.122	1.33952	732	142.9
				143.4

Diese Werte beziehen sich auf Lösungen des käuflichen Saponins und wurden mittels eines Pulfrichschen Refraktometers³⁾ gewonnen. Gereinigtes Saponin gab etwas verschiedene Werte für n_D .

Nach diesem Verfahren bestimmte man den Saponingehalt der Lösungen und des kondensierten Schaumes.

¹⁾ *Saponin. puriss. albiss.* von E. Merck in Darmstadt.

²⁾ μ ausgedrückt in reziproken Siemenseinheiten.

³⁾ Diese Zeitschr. 18, 294 (1895).

Die grössten Gehaltsunterschiede des Schaumes und der entsprechenden Lösungen an Saponin wurden bei folgender einfacher Arbeitsweise beobachtet: In gewöhnliche (ausgedämpfte) Literkolben mit langem, schmalen Halse, brachte man ein bestimmtes Volum, gewöhnlich 20 oder 30 ccm, der zu untersuchenden Saponinlösung durch kräftiges Schütteln während 15 Minuten erzeugte in denselben einen dichten Schaum, stellte darauf die verschlossenen Kolben mit dem Halse nach unten an einen ruhigen Ort, zapfte von Zeit zu Zeit die sich ansammelnde Flüssigkeit ab und bestimmte ihr Refraktionsvermögen.

Dabei beobachtete man folgendes: Die sich zunächst ziemlich rasch ansammelnde Flüssigkeit (L), welche im ganzen etwa $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ der angewandten Menge ausmachte, war im allgemeinen um ein geringes ärmer an Saponin als die ursprüngliche Lösung (L_0), wobei eine ganze Reihe aufeinanderfolgender Fraktionen dieselbe Zusammensetzung zeigte. Nachdem auf solche Weise etwa $\frac{3}{4}$ der Lösung aus dem Kolben entfernt wurden, zeigten die darauf folgenden Fraktionen ein dauerndes Steigen ihres Saponingehaltes. Nach Verlauf von 3—4 Tagen waren die Kolben noch vollständig mit einem prachtvoll gefärbten, ausserordentlich zarten Schaum gefüllt, dem eine bemerkenswerte Starrheit zukam. Er liess sich nämlich auch durch das kräftigste Schütteln kaum in Bewegung setzen und machte den vollständigen Eindruck eines starren Zellwändekomplexes. Er verflüssigte sich trotzdem weiter, obwohl sehr langsam, und sein Gehalt an Saponin stieg fortwährend, solange man ihn, der geringen Flüssigkeitsmengen wegen, noch verfolgen konnte.

Zur Illustration des Gesagten mögen folgende Zahlenbeispiele dienen:

Vier Parallelversuche.

	n_D	% Saponin	n_D	% Saponin	n_D	% Saponin	n_D	% Saponin
Ursprüngl. Lösung (L_0)	1.33405	1.29	1.33405	1.29	1.33405	1.29	1.33405	1.29
die ersten Fraktionen (L)	1.33367	1.025	1.33367	1.025	1.33367	1.025	1.33359	0.969
Schaum während des dritten Tages (L_s)	1.33413	1.346	1.33413	1.346	1.33405	1.29	1.33405	1.29
$K = \frac{\text{Konz. Schaum } (L_s)}{\text{Konz. Lösung } (L)}$	1.31		1.31		1.26		1.33	

Beim Fortsetzen dieser Versuchreihen hatte die Konzentration des Schaumes noch weiter zugenommen, und das Verhältnis K erreichte nach sieben Tagen den Wert 1.6. Andere Versuchsreihen, welche über eine Woche lang dauerten, gaben für K noch grössere Werte wie z. B. 2.12, 2.71 und sogar 3.54.

Man könnte vermuten, die beobachteten Konzentrationsunterschiede

wären einzig und allein durch teilweise Verdampfung und Adsorption des Wassers während der langen Versuchsdauer durch die angewandten Verschlüsse herbeigeführt. Dagegen spricht aber vor allem der charakteristische Befund, dass die Konzentration der sich ansammelnden Flüssigkeit zunächst abnimmt, um erst später zuzunehmen. Man beobachtete dies sowohl bei Verschlüssen aus gewöhnlichen, paraffinierten, mit Kollodium bedeckten Korken, wie auch bei Gummi und Glasverschlüssen. Dazu zeigten einige quantitative Versuche, bei denen die Kolben nach jeder Entnahme der Flüssigkeit gewogen und aus den Gewichtsverlusten und den Angaben des Refraktometers die Mengen des eingebrachten und darauf entnommenen Saponins berechnet wurden, dass auf solche Weise ermittelte Zahlenwerte höchstens um 2 bis 3% differierten, welche Unterschiede in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass thatsächlich die Konzentrationen des Saponins in den Oberflächenschichten einer Lösung bedeutend grösser als in ihrem Inneren ist. Diese Thatsache scheint aber in einem engen Zusammenhange mit den Zähigkeits- und Spannungsverhältnissen wässriger Saponinlamellen zu stehen, welche seinerzeit von Plateau¹⁾ untersucht wurden.

Plateau hatte nämlich gefunden, dass die Zähigkeit der Oberflächenschichten einer einprozentigen Saponinlösung bedeutend grösser war (fast unbestimmbar) als diejenige des Inneren der Lösung²⁾. Andererseits zeigten Saponinlamellen (Blasen aus derselben einprozentigen Lösung) eine viel kleinere Spannung als Wasserlamellen. So herrschte in den Saponinlamellen eine Spannung von 5.64 mg pro mm, dagegen in Wasserlamellen eine Spannung von 14.6 mg pro mm. Also aufgelöst in Wasser vermindert das Saponin seine Oberflächenspannung, folglich wandert es in die Oberfläche, reichert sich in derselben an und vergrössert dadurch ihre Zähigkeit.

Ähnlich verhalten sich Oberflächenschichten der Albuminlösungen: ihre Zähigkeit ist bedeutend grösser als diejenige des Inneren der Lösung, und die Spannung ist etwas kleiner (11.42 mg pro mm) als in Wasser-

¹⁾ Pogg. Ann. 141, 44 (1870).

²⁾ Man vergl. darüber die schönen Versuche von G. van der Mensbrugghe, Pogg. Ann. 141, 287 (1870). Die ausserordentliche Zähigkeit der Oberflächenschichten wässriger Saponinlösungen kann folgendermassen demonstriert werden. Pipettiert man eine Saponinlösung und unterbricht plötzlich das Ansaugen derselben, so sieht man, wie die glatte und glänzende Oberfläche der Flüssigkeit sich auf einmal zusammenschumpft, zusammenfaltet, als ob sie mit einem fremden Häutchen bedeckt wäre.

lamellen. Nun hatte aber Ramsden¹⁾ beobachtet, dass man wässrige Eiweisslösungen durch kräftiges Schütteln (Schaumbildung) zum Koagulieren (Bildung faseriger Gebilde) bringen kann, und Ostwald²⁾ fasste diese Erscheinung auf als Anzeichen einer Anreicherung des Eiweisses in der Flüssigkeitsoberfläche. Man wird also auch in diesem Falle folgenden Vorgang haben: Eiweiss vermindert die Oberflächenspannung des Wassers, deshalb sammelt es sich in der Oberfläche desselben an und vergrössert dadurch ihre Zähigkeit.

Da nun die Koagulierung des Eiweisses durch Schaumbildung einen nicht umkehrbaren Vorgang darstellt, so spricht diese Thatsache im Zusammenhange mit den eben geschilderten Erscheinungen für die Vermutung, „dass membranogene Stoffe Verbindungen sind, die die Oberflächenspannung des Protoplasmas vermindern und sich deshalb in der Oberfläche desselben konzentrieren müssen“³⁾.

¹⁾ Archiv für Anatomie und Physiologie, physiol. Abtlg. 1894, 517.

²⁾ Diese Zeitschr. 15, 703 (1894).

³⁾ R. Höber, Physik. Chemie der Zelle und der Gewebe, S. 48. Leipzig 1902.

Riga, Polytechnisches Institut, November 1902.

