

Physikalisch-chemische Kautschukstudien¹⁾.

Von F. WILLY HINRICHSSEN.

(Eingeg. 4. 6. 1910.)

Die wissenschaftliche Kautschukforschung hat in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht. Die chemische Konstitution der eigentlichen Kautschuksubstanz, des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{16}$ ist durch die grundlegenden Arbeiten von Harries mit Sicherheit als die eines Dimethyl-Cyclo-Oktadiens erkannt worden. Die bei dem Abbau der Verbindung auf dem Wege der trockenen Destillation sich abspielenden Reaktionen sind eingehend untersucht. In jüngster Zeit endlich sind diese Arbeiten durch die Synthese des Kautschukkohlenwasserstoffes aus dem Isopren, einem Abbauprodukte der Verbindung, gekrönt worden. Mit Spannung sieht die Kautschukindustrie dem Augenblick entgegen, in dem der künstliche Kautschuk in größeren Mengen auf den Markt gelangt, und der zurzeit schwer lastende Druck der fast unerschwinglichen Kautschukpreise wenn auch nicht völlig aufgehoben, so doch gemildert wird.

Auf der anderen Seite hat man sich bemüht, in planmäßigen Versuchen Wege zu finden, um die Produktion des natürlichen Kautschuks ergiebiger zu gestalten. Man hat Kautschukplantagen angelegt, um dem in vielen Gegenden noch heute betriebenen Raubbau zu begegnen, der eine geregelte Produktion für die Zukunft in Frage stellt. Man hat erkannt, daß für die Güte des erzielten Materials in erster Linie die Bodenbeschaffenheit und die Art des angewandten Koagulationsverfahrens ausschlaggebend sind. Von eingeweihter, freilich nicht unbeteiligter Seite ist bereits die Hoffnung ausgesprochen, daß in nicht allzu langer Zeit der gesamte Weltverbrauch an Kautschuk ausschließlich durch die asiatischen Plantagen (Ceylon, Straits Settlements, malayische Inseln) gedeckt werden könne.

Im Gegensatz zum Gebiete der Kautschukgewinnung ist die Technologie des Kautschuks, d. h. die Natur der bei der technischen Verarbeitung des Materials sich abspielenden Vorgänge wissenschaftlich noch außerordentlich wenig bearbeitet. Zwar bestehen bereits zahlreiche Theorien über diesen Gegenstand, sie sind jedoch in der weitaus größten Mehrzahl experimentell keineswegs genügend begründet, um der Kritik standzuhalten. Ich möchte Ihnen nun im folgenden kurz über Untersuchungen berichten, die in neuerer Zeit im Kgl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde im Anschluß an analytische Untersuchungen nach dieser

Richtung hin von mir in Gemeinschaft mit den Herren Dr. Meisenburg, Dr. Marcusson und Dr. Kindscher ausgeführt worden sind.

Der Kautschuk findet sich bekanntlich im Milchsafte gewisser Pflanzenarten. Aus dem gesammelten Milchsafte wird der Kautschuk auf verschiedene Weise, in der Regel durch Wärme oder durch Einwirkung chemischer Reagenzien, abgeschieden. Über den Mechanismus dieses Vorganges hat Weber die Theorie aufgestellt, daß der Kautschuk im Milchsafte selbst als niedrigmolekularer Kohlenwasserstoff etwa der Formel $C_{20}H_{32}$ vorhanden sei und erst durch die Koagulation und die weitere mechanische Behandlung zu dem hochmolekularen Produkte polymerisiert werde, das den Hauptbestandteil des technischen Materials bilde. Diese Theorie Webers erfuhr von seiten namhafter Forscher, wie de Jong und Trompde Haas, Harries, Tschirch lebhaften Widerspruch. Ihr wurde die Annahme gegenübergestellt, daß der Kautschuk bereits im Latex als solcher vorhanden sei. Eine unmittelbare Untersuchung über die Molekulargröße des Kohlenwasserstoffes im ursprünglichen Milchsafte war aber noch nicht ausgeführt worden. Wir suchten nun in der Weise eine Entscheidung herbeizuführen²⁾, daß wir Kickxia-Latex, der uns von dem wissenschaftlichen Laboratorium der Continental-Caoutchouc- und Gutta-Percha-Compagnie in Hannover freundlich zur Verfügung gestellt war, in der Kälte mit Benzol ausschüttelten und die benzolische Kautschuklösung auf ihre Gefrierpunktserniedrigung im Beckmannschen Apparate untersuchten. Nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen ergab sich für die Molekulargröße des Kautschuks ein Wert, der über 3000 lag. Wenn auch auf die erhaltene Zahl als solche nicht viel zu geben ist, da die Fehler bei so außerordentlich kleinen Gefrierpunktserniedrigungen infolge der Anwesenheit geringster Mengen von Verunreinigungen sehr groß sein können — man ist neuerdings ja sogar im Zweifel, ob Kolloide überhaupt Gefrierpunktserniedrigungen geben und die bisher beobachteten Zahlen nicht ausschließlich durch Verunreinigungen bedingt sind —, so folgt doch jedenfalls mit Sicherheit, daß der Kautschuk bereits im Latex als typisches Kolloid vorhanden ist, wie übrigens auch das Auftreten der Brownschen Bewegung bei der ultramikroskopischen Beobachtung unserer benzolischen Kautschuklösung bewies. Wäre dagegen die Webersche Hypothese richtig, so müßte man jedenfalls erwarten, daß eine Verbindung von so niedrigem Molekulargewicht, wie Weber angibt, auch meßbaren osmotischen Druck aufweisen und daher auch eine merkliche Gefrierpunktserniedrigung geben müßte. Die Webersche Annahme einer Polymerisation im üb-

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu München am 21./5. 1910.

²⁾ Hinrichsen und Kindscher, Berl. Berichte 42, 4329 (1909).

lichen Sinne des Wortes ist somit nicht genügend begründet.

Es sei noch besonders hervorgehoben, daß die Ungültigkeit der Weberschen Polymerisationstheorie keineswegs ausschließt, daß der Kautschuk in verschiedenen Modifikationen aufzutreten vermag. Diese Tatsache ist ja erst neuerdings durch die Beobachtungen von Harries durchaus wahrscheinlich gemacht worden. Nur handelt es sich hierbei um physikalisch verschiedene Formen, für die wir Verschiedenheiten des Molekulargewichts anzunehmen nicht berechtigt sind, solange nicht der eindeutige Beweis hierfür erbracht ist.

Der aus dem Latex abgeschiedene Rohkautschuk wird durch Waschen mit Wasser zwischen Walzen von wasserlöslichen Stoffen und mechanischen Beimengungen befreit und bildet nach dem Trocknen den „technisch reinen“ Kautschuk. Dieser besteht aber nicht etwa aus dem reinen Kohlenwasserstoff, sondern enthält stets in mehr oder weniger hohem Betrage noch gewisse Nebenbestandteile, wie Mineralstoffe, Eiweiß und die sog. „Harze“. Mit letzterem Namen bezeichnet man die in Aceton oder Alkohol löslichen Anteile des Rohkautschuks. Über die Natur dieser Kautschukharze war bisher noch nichts näheres bekannt. Anhaltspunkte ergab die physikalisch-chemische Untersuchung, zumal die Prüfung der optischen Aktivität³⁾. Es zeigte sich nämlich, daß die Harze aus den weitaus meisten Kautschuksorten, sowie aus Guttapercha und Balata in Lösung optisch aktiv waren. Eine Ausnahme bildeten nur die Harze der aus Heveaarten stammenden Kautschuksorten, wie Para- und Ceylonkautschuk, die optisch inaktiv waren. Andererseits waren die Harze aus den zuletzt genannten Sorten weitgehend in alkoholischer Lauge löslich, während die acetonlöslichen Bestandteile der übrigen Sorten nur zum geringen Betrage verseifbar waren. Die optische Aktivität reicherte sich in den unverseifbaren Anteilen an. Als Bestandteile der Kautschukharze kommen nun einerseits Oxydationsprodukte des Kautschuks, andererseits aus dem Latex stammende Begleitstoffe, wie Zucker usw. in Betracht. Wie von vornherein anzunehmen war und auch durch besondere Versuche bestätigt werden konnte, sind die Oxydationsprodukte des Kautschuks optisch inaktiv. Als Träger der Aktivität kommen daher in erster Linie nur die Begleitstoffe aus dem Latex in Frage. Aus den erwähnten Beobachtungen kann man daher schließen, daß die Harze der aus Heveaarten stammenden Kautschuksorten im wesentlichen aus Oxydationsprodukten des Kautschuks bestehen, während die acetonlöslichen Bestandteile der übrigen Sorten auch noch merkliche Mengen anderer Körper enthalten.

Der wichtigste Vorgang bei der fabrikatorischen Verarbeitung des Kautschuks ist die Vulkanisation, denn durch sie erhält das Material erst seine technisch wertvollen Eigenschaften. Auch über diese Frage liegen im wesentlichen nur Theorien Webers vor, die jedoch zu schwerwiegenden

Bedenken Anlaß geben. Man unterscheidet bekanntlich zwischen Kaltvulkanisation (Behandlung des Kautschuks mit einer Lösung von Schwefelchlorür, z. B. in Schwefelkohlenstoff, bei Zimmerwärme) und Heißvulkanisation (Behandlung mit Schwefel oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels). Weber nimmt nun an, daß der Kautschuk sowohl mit Schwefelchlorür als auch mit Schwefel je eine Reihe von Verbindungen einzugehen vermag, die z. B. im Falle des Schwefelchlorürs zwischen $(C_{10}H_{16})_{10} \cdot S_2Cl_2$ und $(C_{10}H_{16})_{10} \cdot (S_2Cl_2)_{10}$ liegen. Nach dem neueren Stande der Kolloidchemie ist es jedoch wahrscheinlicher, daß bei der Einwirkung von Schwefelchlorür und Schwefel auf Kautschuk in erster Linie Adsorptionsvorgänge in Betracht kommen. Um die Frage zu entscheiden, ob es sich bei diesen Umsetzungen um chemische Verbindungen oder um Adsorptionsverbindungen handelt, wurden zunächst die Gleichgewichte zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür in benzolischer Lösung untersucht⁴⁾.

Hierbei ergab die Analyse der durch Fällen der Kautschuklösung mit überschüssigem Schwefelchlorür unmittelbar erhaltenen Körper stets wechselnde Werte. Infolgedessen gingen wir zur indirekten Analyse über. Zu diesem Zwecke wurden abgemessene Mengen benzolischer Kautschukquellung mit Schwefelchlorürlösung versetzt, der entstehende Niederschlag absitzen gelassen und die darüberstehende klare Lösung auf unverbrauchtes Schwefelchlorür untersucht. Es zeigte sich, daß unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen der Verbrauch derselben Kautschukmenge unabhängig von der Größe des angewandten Schwefelchlorürüberschusses konstant war. Diese Beobachtung deutet auf die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung hin, da im Falle einer Adsorptionsverbindung Abhängigkeit der verbrauchten von der angewandten Schwefelchlorürmenge bei gleicher Kautschukkonzentration zu erwarten gewesen wäre. Die erhaltenen Zahlen stimmten recht gut auf die Formel $(C_{10}H_{16})_2 \cdot S_2Cl_2$, die den von Guthrie entdeckten Additionsverbindungen von Schwefelchlorür an organische ungesättigte Körper, z. B. Äthylen, entspricht, bei denen ebenfalls ein Molekül Schwefelchlorür mit zwei Molekülen der addierenden Verbindung sich vereinigt.

Sobald Luftfeuchtigkeit hinzutreten kann, wie bei den ersten direkten Versuchen, so wird aus dem Schwefelchlorür Schwefel abgeschieden, der dann adsorbiert wird. Die technischen Kautschukwaren sind demnach als Adsorptionsverbindungen aufzufassen.

Das Studium der Heißvulkanisation ist erst begonnen. Den einzuschlagenden Weg hat Stern⁵⁾ gewiesen, der die Gleichgewichte zwischen Kautschuk und Schwefel bei höheren Temperaturen in Lösung untersuchte. Durch die Anwendung eines Lösungsmittels erhält man ein homogenes System und wird dadurch von den durch die Beschaffenheit und Vorbehandlung des Ausgangsmaterials be-

³⁾ Hinrichsen und Marcusson, diese Z. 23, 49 (1910). Hinrichsen und Kind-scher, Chem.-Ztg. 1910, 230.

⁴⁾ Hinrichsen und Meisenburg, Chem.-Ztg. 1909, 736. Hinrichsen und Kind-scher, Z. f. Kolloide 6, 202 (1910).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1909, 736.

dingten Ungleichmäßigkeiten unabhängig. Die bisher erhaltenen Zahlen deuten, wie W. O. Ostwald gezeigt hat, auf reine Adsorptionsverbindungen hin. Jedoch kann erst die weitere Prüfung zeigen, ob nicht außerdem noch die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen anzunehmen ist.

Die Auffassung der Vulkanisationsvorgänge vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre führt zu der Vorstellung, daß die Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefel auch bereits bei niedrigeren Wärmegraden als dem Schmelzpunkte des Schwefels wenn auch mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen müsse. In der Tat deuten einige auf Veranlassung von Martens angestellte Dauerversuche darauf hin, daß die Reaktion bereits bei etwa 70° nach einigen Tagen in merklichem Maße stattfindet.

Andererseits liegt die Annahme nahe, daß es auch möglich sein müsse, die Reaktion unter bestimmten Bedingungen umzukehren, d. h. dem vulkanisierten Kautschuk auch den gebundenen Schwefel wieder zu entziehen. Auch hierfür haben sich Anhaltspunkte ergeben, die vielleicht für die Theorie der Regenerationsprozesse von Altgummi von Bedeutung werden können.

[A. 133.]

Der Übergang der Arzneimittel in die Milch und des Nahrungsfettes in das Körperfett.

Von G. WESENBERG, Elberfeld¹⁾.

M. H.! Infolge der großen Bedeutung, welche dem Übergange der Arzneimittel in die Milch zukommt, und besonders im Hinblick darauf, daß die verschiedenen Fächer (Medizin, Veterinärmedizin, Hygiene, Physiologische Chemie, Nahrungsmittelchemie und Landwirtschaft) an dem Ausbau unserer Kenntnisse dieses Gebietes mitgearbeitet haben, möchte ich Ihnen eine zusammenfassende Übersicht über den Stand unserer diesbezüglichen Kenntnisse bringen, um dabei auch einige eigene Beobachtungen zu erwähnen.

Wenden wir uns zuerst den normalen Bestandteilen der Milchsäure zu, so ist zu betonen, daß man dieser bis vor kurzem, obwohl gerade ihr eine besondere Bedeutung für den Aufbau des kindlichen Organismus zukommt, nur verhältnismäßig geringe Beachtung geschenkt hat; besonders ist es der Gehalt an Kalk und Eisen, der hierfür so ungeheuer wichtig ist.

Jüngst hat Hunäus²⁾ nachgewiesen, daß der Kalkgehalt der Frauenmilch nicht unwesentlichen Schwankungen unterliegt — er ermittelte 0,0333—0,0518% CaO bei verschiedenen Frauen; der Gehalt bei dem einzelnen Individuum ist aber eine konstante Größe und kann durch künstliche Kalkzufuhr nicht wesentlich beeinflußt

werden. Hunäus äußert sich dahin, daß durch die Kalkarmut mancher Frauenmilch die Entstehung der englischen Krankheit bei dem Kinde verursacht oder begünstigt werden könnte. Die Frauenmilch enthält zwar weniger Kalk als die Kuhmilch — nach Bunge³⁾, weil das Kind langsamer wächst als das Kalb —; der Kalk der Frauenmilch wird aber vom Kinde besser ausgenutzt, als derjenige der Kuhmilch⁴⁾. Ähnlich wie beim Kalk liegen die Verhältnisse bezüglich des Eisengehaltes; der gleichfalls nicht willkürlich durch Fütterung mit Eisensalzen erhöht werden kann, wie — in Bestätigung älterer Versuche von Kunkel⁵⁾ — neuerdings wieder C. Mai⁶⁾, sowie Fendler, Frank und Stüber⁷⁾ durch Versuche mit Eisenpräparaten an Kühen nachgewiesen haben. Dagegen kann bei Kühen durch Verfütterung von phosphorsaurem Kalk (50 g pro Tag) die P₂O₅-Menge in der Milch, wenn auch nicht wesentlich, erhöht werden (Heß und Schaeffer⁸⁾).

Von den Arzneimitteln ist wohl am meisten der Übergang der Jodsalze in die Milch studiert, da deren Nachweis ein verhältnismäßig einfacher ist. Schon nach Eingabe von kleinen Dosen Jodkalium ist dieses in der Milch nachzuweisen; die Mengen können derartig groß sein, daß sie beim Kinde Jodschnupfen⁹⁾ verursachen und im Harn¹⁰⁾ nachweisbar sein können. A. Reijst-Schaeffer¹¹⁾ fand nach Darreichung von 2 × 10g Jodkalium in der Kuhmilch 0,0037% J in anorganischer Form, nur das Casein enthielt Spuren von Jod, während das Fett jodfrei war. Ich darf vielleicht einen eigenen Versuch erwähnen: Eine Ziege erhielt eines Morgens 0,7 g Jodkalium, ebenso am Abend desselben Tages; bereits in der Abendmilch war J reichlich vorhanden, und zwar 14,6 mg KJ, am anderen Morgen 16,2 mg (0,0028 bzw. 0,00254% J in der Milch), so daß also innerhalb 24 Stunden 2,2% des verabreichten Jods in die Milch übergegangen waren; in den nächstfolgenden Gemelken war noch Jod vorhanden, wurde aber nicht mehr bestimmt. Die Zahlenangaben von M. Stumpf¹²⁾ gestatten infolge ungenauer Bestimmungsmethoden keinen sicheren Rückschluß auf die in die Frauenmilch übergegangenen — sicher zu niedrig gefundenen — Jodmengen nach Jodkaliumdarreichung. Auch die Angabe desselben Autors, daß das Jod in der Milch zum größten Teil an das Casein gebunden sei, ist nicht zutreffend. Auch nach Jodstärke und Jodeiweißpräparaten, die vom Körper völlig abgebaut werden, so daß also Jodalkali entsteht, finden wir J in der Milch

³⁾ Lehrbuch der Physiologie der Menschen, 1901, 92.

⁴⁾ Schabad, Arch. f. Kinderheilkunde 52, 47 (1909). Ref. Biochem. Zentralblatt 9, 814 (1910).

⁵⁾ Toxikologie 1901, 72.

⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 21 (1910).

⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 369 (1910).

⁸⁾ Ref. Vierteljahrsschrift über die Fortschritte d. Nahrungsmittel 7, 6 (1892).

⁹⁾ Planchou. Rendu, Lyon. med. 1908. Ref. Klin.-Therap. Wochenschr. 1908, 367.

¹⁰⁾ Welaender, Ref. Schmitts Jahrbücher, 167.

¹¹⁾ Ar. d. Pharmacie 246, 593 (1908).

¹²⁾ Deutsches Arch. f. klin. Med. 30, 201 (1882).

¹⁾ Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu München am 20./5. 1910.

²⁾ Biochem. Z. 22, 442 (1909).