

dass eine gewogene Quantität in einem Kölbchen im Wasserluftbade bis zu constantem Gewicht erhitzt wurde. So wurden gefunden 8.7 und 9.3 pCt. Kautschuk (roh). Darauf wurde zu dem Milchsaft Aether zugesetzt und auch wieder darauf gesehen, dass Milchsaft im Ueberschuss vorbanden war. Man bekam auch auf diese Weise eine nicht filtrirbare Lösung, welche aber durch Verdünnen mit Aether leicht zu filtriren war. Nach 24 Stunden rhigem Stehen wurde auf die gleiche Weise die Quantität des Kautschuks in der concentrirten Lösung bestimmt; es ergab sich 7.9 und 8.2 pCt. Kautschuk (roh). Aus dieser Uebereinstimmung schliessen wir also, dass die Milch doch Kautschuk enthält, wie wir denselben kennen. Die von Hrn. Weber erhaltenen dicken, ölichen Rückstände beim Verdampfen der ätherischen Lösung des Milchsaftes dürften noch eine grosse Menge Aether enthalten haben, denn ohne Erhitzen dauert es sehr lange, bis der Aether ganz verschwunden ist.

Dass sich gegen die Behauptung Weber's thatächlich Tannin im Milchsaft vorfindet, wird durch folgenden Versuch bewiesen. Frischer Milchsaft wurde filtrirt, das Filtrat mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff entbleit. Die so erhaltene Lösung trocknete über Schwefelsäure zur gelben, spröden Masse ein, welche einer quantitativen Bestimmung mit Hautpulver zufolge 30 pCt. Gerbsäure enthielt.

Agricultur-chemisches Laboratorium des botanischen Gartens zu Buitenzorg, Java.

501. A. W. K. de Jong und W. R. Tromp de Haas:
Ueber die Ursache der Coagulation des Milchsaftes von
Castilloa elastica.

(Eingegangen am 10. August 1904).

Um die Kraft der Coagulationsmittel verglichen und den Process der Coagulation studiren zu können, haben wir quantitative Versuche angestellt, und zwar auf folgende Weise.

Zu einer bestimmten Quantität des Milchsaftes wurde eine bestimmte Quantität des Coagulationsmittels hinzugefügt, bierauf das Messglas, worin sich die Flüssigkeit befand, zwei Mal umgedreht, um ein gutes Vermischen zu erzielen, und dann eine Viertelstunde ruhig stehen gelassen¹⁾. Schliesslich wurde die Masse in Wasser gebracht, wo-

¹⁾ Schütteln der Flüssigkeit, wenn eines der Coagulationsmittel zugegen ist, befördert die Coagulation. Das Coagulationsmittel wurde stets in einem Guss zugegeben; auch wenn man es in Tropfen unter stetigem Rühren hinzufügt, erfolgt immer totale Coagulation.

durch sich das Coagulirte in Gestalt eines oder mehrerer grosser Stücke an der Oberfläche sammelte. Diese Stücke wurden zusammen gewaschen, getrocknet und gewogen.

Folgende Tabellen enthalten die Resultate.

a, b und c sind Milchsäfte verschiedener Bäume. In 10 ccm Milchsäft waren bei a 3.5 g. bei b 3.4 g und bei c 3.65 g Kautschuk, welche Quantitäten durch totale Coagulation mit Eisessig bestimmt wurden. Die Versuche wurden immer mit frischem Saft angestellt.

10 ccm Milchsäft.

Eisessig ccm	90	20	10	5	2.5	1	0.5
Kautschuk g a	3.5	3.5	2.05	0.55	0.2	0.07	0.02
b	3.39	3.42	1.58	0.48	0.25		

5 ccm Milchsäft + 5 ccm Wasser.

Eisessig ccm	30	20	10	5	2.5
Kautschuk g a	1.42	1.23	0.29	0.14	0.05
b	1.41	1.15	0.25	0.05	

10 ccm Milchsäft.

Essigsäure, 70 pCt., ccm		70	20	10		
Kautschuk g		a	0.34	0.02	nihil	

10 ccm Milchsäft.

Alkohol, 90 pCt., ccm	250	90	20	10	5	2½	1
Kautschuk g	b	0.09	0.09	0.03	0.60	2.50	0.50

5 ccm Milchsäft + 5 ccm Wasser.

Alkohol, 90 pCt., ccm		20	10	5	2½
Kautschuk g	b	0.042	0.97	0.15	0.15

10 ccm Milchsäft.

Aceton ccm	90	10	5	2½
Kautschuk g c	1.25	3.65	2.77	1.19

Wie sich aus diesen Tabellen ergiebt, steigt, wenn man Alkohol oder Aceton als Coagulationsmittel gebraucht, die Quantität des coagulirten Kautschuks proportional der Quantität des Coagulationsmittels bis zu einem Maximum; darüber hinaus erfolgt eine Verminderung. Bei Eisessig dagegen verläuft der Process anders; je mehr Eisessig man zusetzt, desto mehr Kautschuk wird coagulirt, bis alles coagulirt ist, und auch bei grossem Ueberschuss erzielt man eine vollständige Coagulation. Wie man also sieht, hat verdünnte Essigsäure ein geringeres Coagulationsvermögen als concentrirte; auch das Verdünnen des Milchsäftes vermindert die Coagulation.

Um über die Ursache der verschiedenen Wirkung dieser Coagulationsmittel Aufschluss zu bekommen, haben wir den Milchsäft durch Wasser von fremden Körpern gereinigt¹⁾ und die so erhaltene Masse

¹⁾ vergl. die voranstehende Mittheilung.

von Kautschukkügelchen durch Schütteln gleichmässig in Wasser vertheilt. 10 ccm dieser Milch gaben bei totaler Coagulation 0.65 g Kautschuk.

10 ccm.					
Eisessig ccm	5	2 $\frac{1}{2}$	Essigsäure, 70 pCt., ccm	5	
Kautschuk g	0.62	[0.35			0.65
10 ccm.					
Alkohol ccm	2.50	90	20	5	2 $\frac{1}{2}$
Kautschuk g	0.68	0.63	0.70	0.60	[0.14
10 ccm.					
Aceton ccm		90	5	2 $\frac{1}{2}$	
Kautschuk g		0.65	0.65	0.4	

Wir bekommen also bei diesem gereinigten Saft kein Maximum der Coagulation für Alkohol und Aceton, sondern die beiden Coagulationsmittel verhalten sich ganz ähnlich wie Eisessig.

Es folgt hieraus, dass das Maximum verursacht wurde durch Stoffe, welche sich im natürlichen Saft befinden. Weiter sehen wir aus den Tabellen, dass der gereinigte Saft, obgleich er viel verdünnter ist als der primäre Milchsaft, doch viel besser und auch mit weniger Coagulationsmittel im Stande ist, zu coaguliren als dieser. Auch das Pasteurisiren der Milch übt für Alkohol und Aceton einen hemmenden Einfluss aus auf ihr Coagulationsvermögen, für Eisessig aber nicht.

10 ccm frischer Milchsaft gaben mit 2 ccm Eisessig 3 g, mit 10 ccm Aceton 2.82 g Kautschuk. Nach dem Pasteurisiren gaben 10 ccm Milch mit 20 ccm Eisessig 2.85 g, mit 10 ccm Aceton 0.38 g, mit Alkohol von 90 pCt. gaben 5, 10 oder 20 ccm so gut wie nichts.

Weiter haben wir feststellen können, dass, wenn man den frischen Milchsaft filtrirt, das Filtrat durch Alkohol und Aceton sehr bald präcipitirt wird (10 ccm Filtrat + 5 ccm Alkohol oder Aceton geben schon etwas Praecipitat, + 10 ccm dieser Mittel aber sehr viel), und dass Eisessig eine Fällung erst giebt bei viel grösserer Zugabe (10 ccm + 50 ccm Eisessig gaben eine Trübung, welche aber beim Filtriren nur sehr wenig auf dem Filter hinterliess).

Auch wenn man zu dem mit Wasser gereinigten Saft wieder dieses Filtrat zufügt, bekommt man wieder eine Milch, welche genau die Eigenschaften des primären Saftes hat. Also ist es sehr wahrscheinlich, dass die durch Alkohol und Aceton verursachte Fällung im Filtrate des Milchsaftes die hemmende Wirkung auf den Coagulationsprocess ausübt. Um dies zu entscheiden, haben wir uns eine Quantität dieses amorphen Stoffes durch Präcipitation mit Alkohol hergestellt. Behufs Reinigung wurde er in wenig Wasser gelöst und noch ein Mal mit Alkohol präcipitirt. Hierauf gab er noch stark die Reaction von Lassaigne. Dem mit Wasser gereinigten Saft zuge-

setzt, bewirkte er in der That eine merkliche Hemmung der Coagulation mit Alkohol und Aceton, im grossen Ueberschuss gebraucht.

Wie wir gesehen haben, wird der Milchsaft beim Kochen nicht coagulirt, der durch Wasser gereinigte Saft aber wohl. Setzt man nun dem Letzteren diese Verbindung zu, so hat er sein Vermögen, zu coaguliren, wieder verloren. Die Anwesenheit dieser Stoffe im Saft hat also die Bedeutung, die Coagulation zu verhindern.

Ueber die Natur dieses Stoffes hofft der Eine von uns, später Mittheilungen machen zu können.

Weiter haben wir noch folgende Versuche gemacht. Zerkleinerter fester Kautschuk von *Castilla elastica* wurde in verschiedene Flüssigkeiten gebracht, worauf man nach einiger Zeit zusah, ob die Partikelchen beim Zusammenpressen an einander haften blieben oder nicht. Es ergab sich, dass Eisessig und Aceton derart wirkten, dass die Stückchen durch Druck mit den Fingern leicht homogen aneinander zu bringen waren; Alkohol bewirkte dasselbe, aber nicht so gut; beim Kochen mit Wasser war es auch sehr leicht, die Theile aneinander zu bringen. Tannin, Formaldehyd, Kalilauge, Ammoniak, Salzsäure übten gar keinen merkbaren Einfluss aus; zwar war es nach Behandlung hiermit wohl möglich, die Theile aneinander zu kleben, aber nicht zu einer homogenen Masse; die einzelnen Stückchen waren leicht wieder von einander zu trennen. Es ist schon bekannt, dass Aceton und Alkohol gerade gute Lösungsmittel für Harze sind, und wie wir feststellen konnten, gilt dies auch für Eisessig.

Dass beim Coaguliren mit diesen Coagulationsmitteln wirklich Auflösen von Harzen stattfindet, ergiebt sich aus folgendem Versuch.

Mit Wasser gereinigter Milchsaft (siehe oben) wurde in vier Portionen getheilt und diese coagulirt durch Kochen mit Eisessig, Alkohol und Aceton. Der coagulirte Kautschuk wurde aus der Flüssigkeit genommen, mit Wasser abgespült und darauf mit Hülfe der von van Romburgh und Tromp de Haas¹⁾ angegebenen Methode die Quantität des Harzes bestimmt. Diese Methode wird wie folgt angewendet. Der Kautschuk wird in Chloroform, Benzol oder einem der anderen Lösungsmittel in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit ganz flachem Boden gelöst; dann wird das Lösungsmittel abdestillirt, wobei der Kautschuk als sehr dünne, an den Wänden haftende Schicht hängen bleibt. Schliesslich wird das Kölbchen mit dem Kautschuk im Kohlensäurestrom getrocknet und darauf gewogen. Dann wird zwei Mal mit Aceton ausgekocht, der Kautschuk in Benzol aufgelöst, dieses abdestillirt, getrocknet und zuletzt ein Mal mit Aceton extrahirt, im Kohlensäurestrom getrocknet und gewogen. Es wurden so gefunden:

¹⁾ Bull. de l'Institut bot. de Buitenzorg XV.

Coagulationsmittel:	Kochen	Eisessig	Alkohol	Aceton
Kautschuk	87.8	90.2	89.9	91.00
Harze	12.2	9.8	10.1	9.00

Interessant war es noch, zu wissen, ob die Harze sich nur an der Oberfläche der Kautschukkügelchen vorfinden, oder ob diese ein Gemenge beider darstellen. Dazu wurde der Milchsaft mit Alkohol gekocht und im erhaltenen Kautschuk die Quantität Harze bestimmt, wie oben mitgetheilt.

Extrahirt mit Alkohol	2 Mal	4 Mal ¹⁾	8 Mal
Harze	2.7	1.00	1.2

Man sieht hieraus, dass noch immer \pm 1 pCt. Harze im Kautschuk bleibt, woraus wir schliessen, dass die Harze in den Kautschukkügelchen vertheilt sind und sich nicht allein an der Oberfläche vorfinden. Folgende Erklärung des Coagulationsprocesses wird durch diese Untersuchung sehr plausibel. Die Oberflächen der Kautschukkügelchen werden durch das Auflösen der Harze so geändert, dass sie ein grösseres Klebevermögen bekommen, wodurch sie, wenn sie gegen einander stossen, sofort aneinander haften. Die Veränderung des spec. Gewichtes der Lösung durch Zugabe des Coagulationsmittels hat insofern Einfluss auf den Process, als sie das Aneinandergehen der Kügelchen begünstigt. Beim Kochen mit Wasser werden die Harze nicht gelöst, aber der Kautschuk wird klebriger, und so bewirkt Coaguliren des gereinigten Saftes durch Kochen auch ein Aneinanderkleben der Kügelchen, welches durch die Bewegung der Flüssigkeit befördert wird.

Agricultur-chemisches Laboratorium des botanischen Gartens zu Buitenzorg, Java.

¹⁾ Bei zweimaligem Kochen und beim viermaligen bekam man, da eine grosse Quantität Alkohol (250 ccm auf 10 ccm Milchsaft) auf einmal zugesetzt wurde, keine vollständige Coagulation. Das Suspendirte wurde nach Filtration mechanisch aneinander gebracht und weiter analysirt; auch in diesem Theile wurde nur 1 pCt. Harze gefunden.