

Ueber die unlöslichen Bestandteile des Rohkautschuks, deren Isolation und Charakterisierung.

Von D. Spence und G. D. Kratz.

(Eingegangen am 21. Januar 1914)

Seit der Veröffentlichung unserer früheren Arbeiten über die unlöslichen Bestandteile von Kautschuk¹⁾ ist wenig mehr zur Bereicherung der Literatur über diesen Gegenstand beigetragen worden. In jener Arbeit wurde gezeigt, daß der sogenannte unlösliche Bestandteil Stickstoff enthält und in mancher Hinsicht den Proteinen ähnlich ist. Bei der Koagulation des Milchsafte wird diese proteinähnliche Substanz in das Kautschukklümpchen mit aufgenommen und bildet den sogenannten unlöslichen Bestandteil des Kautschuks. Wie wir gezeigt haben, ist dieser unlösliche Bestandteil in Para Kautschuk in netzförmiger Struktur durch die ganze Masse des Kautschuks verteilt, wodurch wohl gewisse bekannte charakteristische Eigenschaften dieses Kautschuks eine Erklärung finden dürften. Es wurde damals ebenfalls gezeigt, daß sich das Dunkelwerden des Rohkautschuks nach der Koagulation direkt auf den unlöslichen Bestandteil und die denselben begleitenden Enzyme zurückführen läßt²⁾. Die Isolation der unlöslichen Bestandteile wurde auf dem Wege erschöpfender Extraktion durch Lösungsmittel ausgeführt, — die einzige uns damals bekannte Methode. Das Verfahren war jedoch zeitraubend und gleichzeitig unzulänglich, da es nämlich nicht möglich schien, mit Hilfe desselben eine vollständige Trennung des löslichen vom unlöslichen Teil zu erzielen, wenigstens nicht im Falle von Para-Kautschuk. Die in dem unlöslichen Material gefundene Stickstoffmenge veränderte sich also je nach der Wirksamkeit des Extraktionsverfahrens, erreichte jedoch in keinem Falle den für normale Proteine erforderlichen Wert³⁾. Ferner zeigten diese unlöslichen Produkte keine der für Proteine charakteristischen Reaktionen „und manche zeigten noch so viele der für Kautschuk charakteristischen physikalischen Eigenschaften, daß wir zweifellos zu der Annahme berechtigt waren, daß sie immer noch mit nicht extrahiertem Kautschuk oder

Kautschukoxydationsprodukt verunreinigt waren, da nämlich diese Eigenschaften um so ausgesprochener hervortraten, je kürzer die Extraktionszeit und je kleiner die darin gefundene N-Menge war.“

Es wurde jedoch zu jener Zeit hervor gehoben, „daß uns Beweise fehlen dafür, daß die in Para Kautschuk enthaltenen Proteine in ihrer Zusammensetzung den einfachen Proteinen gleichen, oder daß ihr N-Gehalt mit dem einfacher Proteine identisch ist. Viele in der Analyse von Rohkautschuk erhaltenen Resultate scheinen auch jene Annahme tatsächlich hin fällig zu machen, und sicherlich weisen die in der vorliegenden Untersuchung zu Tage geförderten Tatsachen darauf hin, daß diese Proteine eine komplexere Struktur aufweisen, als einfache Proteine und daß sie in bezug auf ihren N-Gehalt eher Aehnlichkeit mit den Glyko-Proteinen als mit einfachen Proteinen besitzen.“ Gleichzeitig lenkten wir die Aufmerksamkeit nachdrücklich auf den wahrscheinlichen Irrtum hin, der in der gegenwärtig gebräuchlichen allgemeinen Verwendung des Faktors 6,25 wohl unterlaufen dürfte.⁴⁾ Ungefähr um die gleiche Zeit wurde von uns ebenfalls gezeigt⁵⁾, daß die von Funtumia elastica-Milchsaft isolierte Eiweißsubstanz nicht nur die für Proteine charakteristischen Reaktionen, sondern auch die verschiedenen Zucker-Reaktionen ergibt, besonders die Phlorogluzin-HCl Reaktion für Pentosen, wodurch die Annahme, daß die Proteinbestandteile des Kautschuks wahrscheinlich sehr komplexer Natur sind, weiter gestützt wurde.

Seit der Bekanntgebung dieser früheren Untersuchungen ist bis vor etwa Jahresfrist praktisch nichts mehr über die unlöslichen

¹⁾ Distribution of the Protein in Para Rubber, Quart. Journ. Inst. Comm. Research (Liverpool 1907). India Rubber Journ. 35, 683 (1908); „Lectures on India Rubber“ (London 1909) 193—9.

²⁾ Biochem. Journ. 3, 165, 351 (1908); Le Caoutchouc et la Gutta Percha 5, 2106 u. 2029 (1908).

³⁾ Der höchste von uns damals erhaltene Stickstoffwert betrug 5,4 Proz.

⁴⁾ Wir haben seither in zahlreichen Veröffentlichungen auf die Gefahr hingewiesen, die sich aus der Annahme der allgemeinen Gültigkeit des Faktors 6,25 ergeben kann, so lange nicht erwiesen ist, daß das Protein von Kautschuk wenigstens annähernd 15 Proz. N enthält. — Ueberdies wurde in unseren in 1909 veröffentlichten „Lectures on India Rubber“ S. 198, als uns die Resultate späterer Untersuchungen der Proteine von dem Latex bekannt waren, ausdrücklich auf die glykoprotein-ähnlichen Eigenschaften des unlöslichen Bestandteiles und dessen muzin-ähnlichen Charakter hingewiesen.

⁵⁾ Biochem. Journ. 3, 175—178 (1908).

Bestandteile von Kautschuk veröffentlicht worden. Fickendey⁶⁾ hat in zwei Arbeiten auf die Wichtigkeit der stickstoffhaltigen Bestandteile des Milchsafte für die Koagulation desselben hingewiesen, ein Punkt, auf das auch wir bereits aufmerksam gemacht hatten. Fickendey bezeichnet die stickstoffhaltigen Bestandteile von Kickxia-Milchsaft als peptonartig und nicht proteinartig und glaubt darin eine Erklärung für die bemerkenswerte Stabilität dieses Milchsaftes gegenüber Koagulationsmitteln, die für Milchsäfte anderer Herkunft wirksam sind, gefunden zu haben. Andererseits hat G. Flamant⁷⁾ kürzlich eine Probe von Kickxia-Milch untersucht und behauptet, darin zwei verschiedene Proteine identifiziert zu haben. Das eine, ein wahres Protein, konnte mittels Alkohol und den Salzen von Schwermetallen koaguliert werden, das andere war ein in Alkohol schwach lösliches und durch Hitze, nicht aber durch Kochen koagulierbares Produkt, das Ähnlichkeit mit vegetabilischen Kasein aufwies. Wir führen diese beiden Mitteilungen hier an, mehr um die auf diesem Gebiet noch herrschende Ungewißheit und die Notwendigkeit eingehender Untersuchungen hervorzuheben, als der diesen Arbeiten etwa beizumessenden Wichtigkeit wegen. Ferner haben Frank und Marckwald⁸⁾ in einer Reihe von Ankündigungen ihren Ansichten über dieses Thema Ausdruck verliehen, indem sie dessen Wichtigkeit anerkennen, sonst aber zum besseren Verständnis des Problems einstweilen nichts beigetragen haben. Sie warnen vor einer allgemeinen Verwendung des Faktors 6,25 zur Berechnung des Proteins aus dem Stickstoffgehalt, eine Warnung, die wir bereits im Jahre 1907 aussprachen.

Von all dem kürzlich über die unlöslichen Bestandteile von Kautschuk veröffentlichten Material verdienen die verschiedenen Arbeiten von Clayton Beadle und H. P. Stevens⁹⁾ wohl die größte Beachtung. Es ist uns hier nur möglich, uns mit dem Teil ihrer Untersuchungen zu befassen, der speziell die Isolierung und Charakterisierung der unlöslichen Bestandteile von Plantagen-Kautschuk behandelt.

⁶⁾ E. Fickendey, *Tropenpflanzer* 13, 203 (1909); *Koll.-Zeitschr.* 8, 43 (1910).

⁷⁾ G. Flamant, *Le Caoutchouc et la Gutta Percha* 2, 5939 (1912).

⁸⁾ F. Frank und E. Marckwald, *Gummi-Ztg.* 26, 936, 1926, 2010 (1912); 27, 1529 (1913); *Kunststoffe* 2, 148 u. 166 (1912).

⁹⁾ C. Beadle und H. P. Stevens, *India Rubber J.* 43, 193 (1912); *Koll.-Zeitschr.* 11, 61 (1912); 12, 46 (1913); *J. Soc. Chem. Ind.* 31, 1099 (1912).

Es gelang Beadle und Stevens durch fraktionierte Extraktion mit Benzin den unlöslichen Bestandteil von verschiedenen Proben von Plantagen-Kautschuk mehr oder weniger vollständig abzuscheiden. Die Wirksamkeit der Extraktion schien dabei viel von dem Kautschuk selbst abhängig zu sein und auch darauf anzuwirken, ob der Kautschuk vor dem Lösen auf den Walzen mechanisch bearbeitet worden war oder nicht. Mit gutgeräucherten Plantagenfällen wurde die vollkommenste Abscheidung erhalten. — Diesen Forschern war es also möglich zu zeigen, daß sich die Ergebnisse, die wir für Hard Cure Para gefunden hatten, auch auf Plantagen-Kautschuk anwenden lassen indem sie die etwas höheren N-Werte für Plantagen-Kautschuk durch vollständiger Extraktion des Kautschuks¹⁰⁾ erklärten, als es uns im Jahre 1907 mit Hard Cure Para möglich gewesen war.

Ganz kürzlich nun hat W. Schmitz¹¹⁾ in zwei teilweise einer Kritik unserer früheren Arbeiten gewidmeten Mitteilungen unsere Stellung in mehreren Punkten angegriffen. Mit Hilfe einer Extraktionsmethode, bei der Pentachloraethan und Chloroform unter sorgfältig bestimmten Bedingungen zur Verwendung kommen, ist es Schmitz gelungen, eine bedeutend bessere Trennung des „Löslichen“ vom „Unlöslichen“ zu erreichen, als es uns mit unserer eigenen Extraktionsmethode unter Verwendung von Benzol oder Chloroform geglückt war, und er schreibt den Erfolg seiner Methode der besseren Eindringungskraft des Pentachloraethans als Lösungsmittel zu¹²⁾. Er

¹⁰⁾ Der höchste von C. Beadle und H. P. Stevens gefundene N-Wert für den unlöslichen Bestandteil war 7 Proz. Die im Kautschuk zurückgelassene Stickstoffmenge veränderte sich innerhalb weiter Grenzen je nach den Proben und deren Vorgeschichte. Der niedrigste von ihnen in extrahiertem Kautschuk bestimmte Wert betrug 0,03 Proz. im Falle eines smoked sheet.

¹¹⁾ A. Tschirch und W. Schmitz, *Gummi-Ztg.* 26, 2079 (1912), 27, 1085, 1131 (1913).

¹²⁾ Obschon es eine wohlbekannte Tatsache ist, daß einige Lösungsmittel zur Lösung von Kautschuk wirksamer sind, als andere, so haben wir doch nie einen so bedeutenden Unterschied in der Lösungskraft bemerkt, wie ihn hier Schmitz dem Pentachloraethan zuschreibt. Andererseits hat uns eine neuere Untersuchung dieses Lösungsmittels zweifellos davon überzeugt, daß sich Schmitz beim Gebrauch dieses Lösungsmittels zur Erlangung der gewünschten Resultate auf die durch Zersetzung des Pentachloraethans gebildete Säure stützte. Sogar reines Pentachloraethan zersetzt sich nämlich augenscheinlich mehr oder weniger schnell (besonders im Sonnenlicht) unter Bildung von HCl. Eine uns durch

behauptet, durch Extraktion kleiner Mengen Rohmaterials die letzten Spuren von Kautschuk aus dem unlöslichen Bestandteil entfernt und dabei ein Produkt erhalten zu haben, das den für normale Proteine erforderlichen N-Gehalt aufweist. Wir geben folgendes aus seinen Ausführungen wieder: „Wie schon erwähnt, wurden wir durch Aenderung des Extraktionsmittels und eines Kunstgriffes dieser Schwierigkeit Herr und es gelang uns, das Protein ohne jede Kautschuk-Beimengung zu isolieren und die Frage des geringen Stickstoffgehaltes dahin einwandfrei zu deuten, daß der Stickstoffgehalt des „Unlöslichen“ nicht 5,4 resp. 7 Proz. ist, sondern tatsächlich 13,8 bis 16 Proz., daß also wahrscheinlich gar kein Grund vorliegt, den Proteinen des Parakautschuks eine solche komplizierte Theorie unterzulegen oder anzunehmen, daß diese Proteine weit von der Natur der sonst in Pflanzen isolierten Pflanzeneiweiße abweichen.“ Kurz gefaßt gehen Schmitz's Schllußfolgerungen dahin, daß seine Untersuchungen zweifellos gezeigt haben, daß der unlösliche Bestandteil von Kautschuk den Charakter einfacher Proteine besitzt, und daß der für die Umrechnung von Rohkautschukstickstoff auf Protein jetzt gebräuchliche Faktor 6,25 korrekt ist, wodurch selbstverständlich unsere diesbezüglichen früheren Arbeiten hinfällig gemacht würden.

Der von Schmitz isolierte unlösliche Bestandteil war in Alkali löslich; er unterschied sich in dieser Hinsicht von unseren früher abgesonderten Produkten, gab jedoch keine der für Proteine charakteristischen Reaktionen.

In der Diskussion unserer Resultate führt Schmitz die von uns gefundenen niedrigen N-Werte ausschließlich auf Verunreinigung der unlöslichen Bestandteile durch noch anhaftenden Kautschuk zurück und spricht der

die Firma Roesler und Haßbacher Co., New-York als reines Pentachloräthan gelieferte Probe reagierte stark sauer und deren Säuregehalt vergrößerte sich beständig. Eine weitere Zersetzung geht augenscheinlich in der von Schmitz zur Lösung seiner Probe benutzten Mischung von Lösungsmitteln vor sich, da nämlich die von dem unlöslichen Teil befreite Lösung ausgesprochen stärker sauer reagiert, als das ursprüngliche Rohmaterial. Die von Schmitz mit seiner Methode erhaltenen Unterschiede sind also wohl eher in Unterschieden im Säuregehalt seines Lösungsmittels als in anderen Ursachen zu suchen. In Anbetracht unserer Befunde ist wohl kaum zu erwarten, daß Pentachloräthan in der Technik die für dasselbe in Aussicht gestellte Bedeutung verdient und erreichen wird.

von uns gemachten Andeutung, daß die Kautschukproteine eher Glykoproteinen ähnlich sind als einfachen Proteinen¹³⁾, jede zu dieser Ansicht berechtigende Grundlage ab. Schmitz hat sich jedenfalls in seinen Schllußfolgerungen vollständig von den Ergebnissen seiner Kjeldahlbestimmungen beeinflussen lassen. Diese sind nun aber u. E. weit davon entfernt, den Anspruch auf einwandfreies Beweismaterial als Stütze jener Schllußfolgerungen erheben zu können. Nirgends wird mit Bestimmtheit angegeben, daß auf die für Kohlenhydrate charakteristischen Reaktionen geprüft worden sei, ob schon eine Beschreibung der Konstitution der Glykoproteine in ziemlich eingehender Weise angeführt wird. Andererseits wird auch kein Versuch gemacht, das Ausbleiben aller charakteristischen Protein-Reaktionen mit einem normalen Proteinen entsprechenden N-Gehalt in Einklang zu bringen.

Im experimentellen Teil dieser Abhandlung befindet sich eine Beschreibung von Versuchen, die von uns seit der Publikation unserer Arbeiten im Jahre 1907 ausgeführt worden sind. Die aus diesen späteren Arbeiten resultierenden Ergebnisse stehen einesteils so vollkommen mit unseren früher veröffentlichten Ansichten über den unlöslichen Bestandteil von Kautschuk im Einklang, andernteils jedoch sind sie der Schmitz'schen Arbeit und den von Schmitz aufgestellten Verallgemeinerung so entgegengesetzt, daß wir uns nicht länger enthalten können, wenigstens mit dem mit der Isolierung und Charakterisierung dieses äußerst interessanten und wichtigen Bestandteiles von Kautschuk sich befassenden Teils unserer Arbeiten an die Öffentlichkeit zu treten.

Die Hauptschwierigkeit in der Trennung des „Löslichen“ vom „Unlöslichen“ von Kautschuk ist zweifellos in der kolloiden Natur des Materials zu finden. Nichtberücksichtigung dieser Tatsache ist sowohl uns wie andern¹⁴⁾ zum Stein des Anstoßes geworden. Es ist nicht möglich auf eine Gummilösung die gewöhnlichen Methoden der allgemeinen Chemie

¹³⁾ Der von Schmitz hervorgehobene scheinbare Widerspruch zwischen unserer Glykoprotein-Theorie und unserer Wahl des Faktors 6,25 zur Berechnung des Proteingehaltes aus dem N-Wert besteht tatsächlich nicht. Wir haben bereits im Jahre 1907 auf das Irrtümliche in der Verwendung des Faktors 6,25 vor der definitiven Bestimmung der Zusammensetzung der unlöslichen Bestandteile von Kautschuk hingewiesen.

¹⁴⁾ Z. B. in der Bestimmung von Rohkautschuk durch Lösung und Filtration, usw.

anzuwenden, da die Viskosität und andere kolloide Eigenschaften solcher Lösungen diese Methoden mehr oder weniger mangelhaft und unpraktisch machen. Die in einer erfolgreichen Trennung und Isolation des unlöslichen Bestandteiles von Kautschuk zuerst zu berücksichtigende Aufgabe schien uns deshalb auch gleich bei Beginn dieser Arbeit, in einer Elimination der so ausgesprochen kolloiden Eigenschaften der Gummilösung zu liegen, dahin gehend, die Viskosität derselben wenn möglich auf die einer molekular dispersen Lösung zu reduzieren, ohne dadurch in dem „Unlöslichen“ irgendwelche Veränderungen hervorzubringen.¹⁵⁾ Glücklicherweise war uns ein solches Verfahren durch von uns in den letzten paar Jahren ausgeführte Viskositätsuntersuchungen von Kautschuklösungen bekannt geworden.¹⁶⁾ Wir haben nämlich im Laufe unserer einschlägigen Arbeiten die Entdeckung gemacht, daß sich die Viskosität sogar von konzentrierten Kautschuklösungen durch Hinzugeben kleiner Mengen Säure fast zu der einer molekular dispersen Lösung erniedrigen läßt. Es wurde weiter beobachtet, daß sich der unlösliche Bestandteil schnell von einer solchen Lösung ausscheidet und sich schnell und leicht abfiltrieren läßt. Ausführliche Beschreibung der Anwendungsweise dieser Entdeckung auf unsere Untersuchungen ist im experimentellen Teil dieser Arbeit zu finden. Sonnenlicht und Kochen der Lösungsmittel

¹⁵⁾ Diese Auffassung ist natürlich die Grundlage der sogenannten Depolymerisationsverfahren, die bezwecken, eine Depolymerisation des Kautschuks mittels verschiedener Lösungsmittel herbeizuführen. Solche Verfahren sind von uns und anderen ohne nennenswerten Erfolg probiert worden. Die Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln allein muß aus mehreren Gründen als unzulänglich angesehen werden.

¹⁶⁾ Wir hoffen in nächster Zeit unsere in den letzten vier Jahren ausgeführten Viskositätsuntersuchungen bekannt zu geben, und zu zeigen, wie fast wertlose Viskositätsmessungen zur Wertbestimmung von Rohkautschuk gebraucht worden sind. Die Viskosität ist keine bestimmte Einheit, wie dies von sogenannten Kautschukexperten vielfach angenommen wird, sondern ist innerhalb sehr weiter Grenzen durch oft unkontrollierbare Ursachen veränderlich. So haben wir zum ersten Mal ausführlich gezeigt, daß die Gegenwart von sogar bloß Spuren einer Säure die Viskosität einer Kautschuklösung ganz enorm verringert, während Alkali die entgegengesetzte Wirkung hat und eine enorme Erhöhung der Viskosität bedingt. Es ist dies eine nicht unwichtige und wohl äußerst interessante Entdeckung für diejenigen, welche die Wertbestimmung von Rohkautschuk durch Viskositätsmessungen als eine bereits gelöste Frage zu betrachten geneigt sind und auch mit diesbezüglichen Vorschlägen an die Öffentlichkeit treten.

fördern die bemerkenswerte Umwandlung, die beim Hinzugeben von Säure zu einer Kautschuklösung stattfindet, so daß sich z. B. beim Arbeiten mit siedenden Lösungsmitteln in Gegenwart von Spuren von Säure vollständige Trennung des „Löslichen“ vom „Unlöslichen“ sehr schnell ausführen läßt.

Unter Zuhilfenahme dieser Entdeckung gelang es uns eine Methode auszuarbeiten, die es ermöglicht, das „Unlösliche“ auf einfache und schnelle Weise vom Kautschuk abzuscheiden. Wir haben so den unlöslichen Teil von großen Mengen von Hard Cure Para und Plantagen Kautschuk isoliert und dabei das „Unlösliche“ absolut frei von anhaftendem Kautschuk erhalten, wie die Löslichkeit des Produktes in Alkali beweist. Diese Produkte zeigten im Durchschnitt einen N-Gehalt von 10,3 Proz., also den Stickstoffgehalt der Glykoproteine, und gaben deutlich die für diese charakteristischen Reaktionen [Protein + Kohlenhydrate]¹⁷⁾.

Um die von uns in bezug auf die Zusammensetzung der unlöslichen Bestandteile dieser Kautschuke gemachten Beobachtungen noch weiter bestätigen zu können, so unterzogen wir auch die Proteine von *Funtumia elastica* Latex und von Balata einer Untersuchung. Wir fanden, daß diese beiden Produkte einen für normale Proteine zu niedrigen N-Gehalt aufwiesen, und, was noch bedeutungsvoller ist, daß sie sehr ausgesprochene, für Zucker charakteristische Reaktionen gaben. Der Stickstoffgehalt wurde in zwei Proteinproben von *Funtumia elastica* Milchsaft zu 11,5 Proz., resp. 9,5 Proz. bestimmt. Es muß hier allerdings erwähnt werden, daß eine dritte Probe einen N-Gehalt von 15 Proz. aufwies. Diese Ausnahme findet wohl dadurch eine Erklärung, daß diesem Milchsaft keine Präservierungsmittel beigegeben worden waren und daß der Latex bei seiner Ankunft hier stark sauer reagierte. Es hatte also wahrscheinlich eine Zerstörung der Zuckerkomplexe durch die im Milchsaft enthaltenen Enzyme und ein Abbau der Proteine selbst während des Transports stattgefunden.

Im unlöslichen Bestandteil von Balata fanden wir jedoch nur einen N-Gehalt von etwa 5,5 Proz. Sogar Lösung in Alkali und Wiederausfällung vermochte den N-Gehalt dieses Produktes nicht

¹⁷⁾ Das „Unlösliche“ von Para ergab diese Reaktionen erst, nachdem das Produkt in verdünntem Alkali gelöst war. Die Ursachen der in diesem Falle außerordentlichen Schwierigkeiten, für Proteine und Zucker positive Reaktionen zu erhalten, werden von uns einer weiteren Investigation unterzogen.

zu verändern. Das Produkt war sehr reich an reduzierendem Zucker.

So ist es uns also in keinem Falle gelungen, den unlöslichen Stickstoffbestandteil von Kautschuk oder Balata von den Kohlenhydraten zu trennen. Ob nun der in den von uns isolierten und untersuchten Proben von unlöslichen Bestandteilen gegenwärtige Kohlenhydratkomplex chemisch mit dem Proteiamolekül¹⁸⁾ verbunden ist, bildet eine Frage für sich, deren Erörterung außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt und die übrigens auch die von uns gemachten Entdeckungen nicht im Geringsten beeinflusst¹⁹⁾. Für die unlöslichen Bestandteile von Plantagen-Kautschuk scheint der muzinähnliche Charakter des Produktes ziemlich sicher erwiesen zu sein.

Auf was wir jedoch Anspruch erheben, hier endgültig bewiesen zu haben, ist, daß der unlösliche Bestandteil von Kautschuk keine einfache vegetabilische Eiweißsubstanz ist, wie dies kürzlich von Schmitz behauptet worden ist. Da sich große Mengen Kohlenhydrate darin vorfinden, so enthält das Produkt nicht die für normale Eiweißstoffe erforderliche Stickstoffmenge. Die Anwendung des Faktors 6,25 zur Berechnung des unlöslichen Bestandteils von Kautschuk ist deshalb unrichtig. Ob nun ein Faktor von ungefähr 10, wie er tatsächlich in unserer früheren Arbeit gebraucht wurde, mit größerer Genauigkeit zur Berechnung des unlöslichen Bestandteils aller Kautschukarten Verwendung finden kann oder nicht, kann nur durch eine sorgfältige Untersuchung und Analyse der verschiedenen Kautschukarten nach der hier beschriebenen Methode bestimmt werden. Im Falle von Para und Plantagen-Kautschuken kann u. E. ein solcher Faktor schon jetzt mit größerer Genauigkeit angewendet werden, als der alte Faktor 6,25, für den Schmitz erst kürzlich noch eingetreten ist²⁰⁾.

Für die weiten Unterschiede zwischen unseren Befunden und denen von Schmitz

¹⁸⁾ Oder bloß mit demselben vermischt ist, etwa in der Form eines Gummis, wie dies A. Tschirch in bezug auf den Eiweißbestandteil von Balata erwähnt. (Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906, 961.)

¹⁹⁾ Soweit man der Literatur entnehmen kann, ist die ganze Frage der Natur der „prothetischen Gruppe“ der Glykoproteine augenscheinlich immer noch nicht entschieden.

²⁰⁾ Wir sind mit Schmitz darin absolut einig, daß der zu gebrauchende Faktor die Kohlenhydrate sowohl als die Proteine einschließen soll, also die unlöslichen Bestandteile von Rohkautschuk.

haben wir keine Erklärung vorzuschlagen. Wie wir im experimentellen Teil dieser Abhandlung zeigen werden, ist es uns bei einer exakten Wiederholung seiner Versuche mit unserem Material nicht möglich gewesen, seine Schlußfolgerungen zu bestätigen. Wir haben mit seiner Methode N-Werte erhalten, die sich ganz gut mit den nach unserem Verfahren gefundenen decken. Wie unsere experimentelle Nachprüfung des Verfahrens gezeigt hat, ist der bei Anwendung der Schmitz'schen Methode, bei welcher der unlösliche Teil von bloß 2,5 g Kautschuk²¹⁾ zur Analyse gelangt, unterlaufende Versuchsfehler ganz bedeutend. Ferner können wir Schmitz in der von ihm gemachten fundamentalen Annahme ganz und gar nicht beistimmen, wenn er den Gesamtaschengehalt seines Produktes beim Berechnen der N-Prozente einfach in Abrechnung bringt.

Experimenteller Teil.

I. Frühere Methoden zur Trennung des unlöslichen Bestandteiles von Kautschuk und zur Herstellung von stickstofffreiem Kautschuk.

Seit der Veröffentlichung unserer früheren Arbeiten über die Proteine von Kautschuk haben wir uns beständig mit der Ausarbeitung einer Methode zur vollkommenen Abscheidung und Identifizierung des unlöslichen Bestandteiles von Kautschuk befaßt. Einige Ergebnisse unserer Arbeiten sind bereits in der Literatur zu finden. Vieles haben wir jedoch bis jetzt nicht veröffentlicht und wenn wir auch Verfahren wie Filtration oder Zentrifugieren von Kautschuklösungen, oder Extraktion von Rohkautschuk durch Säuren oder Alkali nicht mehr als wahrscheinlichen Erfolg versprechend ansehen, so möchten wir doch im Nachfolgenden einen kurzen Ueberblick über solche von uns probierte Methoden und die damit erhaltenen Resultate geben.

A. Reinigung von Kautschuk durch Ausfällen aus Lösungen.

Diese von früheren Forschern viel gebrauchte Methode muß als aussichtslos angesehen werden, weil sie verfehlt, den charakteristischen Eigenschaften einer kolloiden Lösung Rechnung zu tragen, Harries²²⁾ z. B. versuchte reinen Kautschuk herzustellen, indem er den Kautschuk mit Azeton extrahierte, in Benzol löste, dann

²¹⁾ Nach den von Schmitz angegebenen Werten etwa 0,075 g Substanz.

²²⁾ C. Harries, Ber. 38, 1193 (1905).

mittels Alkohol ausfällt und dieses Verfahren dreimal wiederholte. Eine Nachprüfung dieser Methode²³⁾ zeigte uns, daß eine ursprünglich 0,17 Proz. N enthaltende Para Probe nach dieser Behandlung immer noch einen N-Gehalt von 0,13 Proz. aufwies. Der größte Teil der unlöslichen Bestandteile wird mit dem Kautschuk wieder ausgefällt.

B. Filtration von Kautschuklösungen.

Es ist uns²⁴⁾ nie gelungen, durch Filtration von Rohkautschuklösungen in neutralen organischen Lösungsmitteln eine Trennung des „Löslichen“ vom „Unlöslichen“ herbeizuführen. Wir haben all die gewöhnlichen organischen Lösungsmittel probiert, aber ohne Erfolg. Entweder wird das „Unlösliche“ vom Filter nicht zurückgehalten, oder aber die Poren des Filters sind so fein, daß an eine Filtration der kolloiden Lösung nicht zu denken ist.

C. Zentrifugieren und Sedimentieren von Kautschuklösungen.

Zentrifugieren kann als ein schnelles Sedimentierungsverfahren angesehen werden. Wie wir bereits bemerkt haben²⁵⁾ ist es unter sorgfältig bestimmten Bedingungen möglich, durch Zentrifugieren den Gehalt an unlöslichen Eiweißstoffen einer wenig konzentrierten Kautschuklösung zu erniedrigen. Das Verfahren ist jedoch höchst unzulänglich, da sich nämlich in dem auf diese Weise isolierten unlöslichen Produkt in der Regel bloß die größeren Teilchen, die nur einen Teil der unlöslichen Bestandteile ausmachen, zusammen mit größeren Mengen mineralischer Substanzen und in einigen Fällen auch noch bedeutende Mengen von Kautschuk vorfinden²⁶⁾.

In Tabelle I sind Resultate wiedergegeben, die zeigen, mit welcher Wirksamkeit die unlöslichen Eiweißstoffe von Manicoba-Kautschuk ausgeschieden werden können, wenn eine 1,0 Proz. Lösung während mehr als 6 Stunden mit Geschwindigkeiten von 2400—2700 R. P. M. zentrifugiert wird. B) zeigt den nach wiederholtem Waschen mit frischem Lösungsmittel im Rückstand gefundenen N- und Aschengehalt.

²³⁾ D. Spence und J. Galletly, Techn. Monatsh. 5, 111 (1911).

²⁴⁾ id. Techn. Monatsh. 5, 111 (1911).

²⁵⁾ id. Techn. Monatsh. 5, 112 (1911).

²⁶⁾ Es ist uns gelungen, den Kautschuk selbst aus der Lösung auszuschleudern, wenn verdünnte Lösungen und Geschwindigkeiten von über 3000 Touren/Min. angewendet wurden.

Man kann annehmen, daß diese Resultate, soweit sie den im Kautschuk zurückgelassenen Stickstoff betreffen, befriedigend sind; es sollte aber nicht außer Acht gelassen werden, daß sie erst nach Monaten erfolglosen Arbeitens mit einem an unlöslichen Bestandteilen reichen Kautschuk erhalten wurden. Unsere mit Para und Plantagen-Kautschuk gemachten Erfahrungen sind noch entmutigender und decken sich mit den von C. Beadle und H. P. Stevens mittels ihrer Sedimentierungsmethode erhaltenen Resultaten. Im Falle von Para- oder Plantagenkautschuk ist Zentrifugieren eine zur Trennung des „Löslichen“ vom „Unlöslichen“ unvollkommene und unpraktische Methode.

Tabelle I

| | | |
|----|--|---|
| A. | Ursprünglicher Stickstoffgehalt von Manicoba-Kautschuk. | Im Kautschuk enthaltener Stickstoff nach dem Zentrifugieren der Lösung. |
| | 0,305 Proz. | 0,037 Proz. 0,025 Proz. |
| B. | Stickstoff in dem beim Zentrifugieren ausgeworfenen Rückstand. | Aschengehalt des beim Zentrifugieren ausgeworfenen Rückstandes. |
| | 5,17 Proz. | 28,40 Proz. |
| | 6,31 Proz. | 17,43 Proz. |
| | 5,87 Proz. | |

D. Behandeln von Kautschuk mit siedenden Lösungsmitteln.

Frühere Arbeiten, in denen die Methode der erschöpfenden Extraktion durch Lösungsmittel angewendet wurde, brachten uns auf den Gedanken, daß bei Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln zur Depolymerisation des Kautschuks bessere Resultate erreicht werden könnten. Verschiedene Proben von Manicoba-Kautschuk wurden folgender Behandlung unterworfen:

5 g des Kautschuks wurden während vier Zehnstundentagen in 400 ccm kochendem Toluol digeriert und die Lösung dann abgegossen²⁷⁾. Es wurde nun frisches Toluol beigegeben und das Ganze während 12 weiteren Zehnstundentagen unter täglicher Erneuerung des Toluols gekocht. Die zurückbleibende braune, gallertartige Masse wurde in Alkohol gewaschen und getrocknet. Beim Zusetzen von Alkohol schrumpfte das Produkt zu einer braunen,

²⁷⁾ Filtration war immer noch unmöglich.

faserigen, nicht elastischen Masse zusammen, die nach der Trocknung etwa 7 Proz. des ursprünglichen Kautschuks ausmachte. Das Produkt gab eine deutliche Xanthoprotein- und eine schwache Millon'sche Reaktion.

Tabelle II

| Nummern der Probe. | Stickstoff Proz. | Asche Proz. |
|--------------------|------------------|-------------|
| 1 | 7,36 Proz. | 9,9 Proz. |
| 2 | 6,40 Proz. | 18,8 Proz. |

Wie Tabelle II zeigt, ist hier der N-Wert größer als der mit dem alten Verfahren für Para gefundene. Anders, noch unbefriedigendere Ergebnisse könnten hier angeführt werden. Die Beschwerlichkeit der Methode, verbunden mit den enormen, für die Extraktion auch nur kleiner Kautschukmengen erforderlichen Quantitäten von Lösungsmittel und die an Kautschuk erinnernden physikalischen Eigenschaften des entstehenden Produkts sprechen jedoch u. E. dafür, daß diese Methode als ein schnelles und praktisches Verfahren zur Trennung des „Löslichen“ vom „Unlöslichen“ von Para-Kautschuk nur geringen Wert hat.

E. Behandlung von Rohkautschuk mit Säure.

Im Jahre 1910 wurden hier Versuche ausgeführt, um die Abscheidung der unlöslichen Eiweißbestandteile durch Behandeln des Rohkautschuks mit Säuren herbeizuführen. Die Versuche schlugen jedoch fehl, da uns damals noch nicht bekannt war, daß unter obwaltenden Bedingungen ein Eindringen der Säure in den Kautschuk nicht stattfand.

Tabelle III

| Konzentration der Säurelösung. | Prozent N im behandelten Produkt. Proz. |
|----------------------------------|---|
| Destilliertes Wasser (Kontrolle) | 0,343 |
| 1 Proz. HCl | 0,319 |
| 5 Proz. HCl | 0,326 |
| 10 Proz. HCl | 0,257 |

Methode: Proben von Plantagen-Kautschuk wurden in destilliertes Wasser und in wässrige ein-, fünf-, resp. zehnpromzentige Lösungen von HCl gelegt. Die Proben wurden in diesen verschiedenen Lösungen während 48 Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann während

weiterer 48 Stunden unter dem Rückflußkühler gekocht. Die Proben wurden nach dem Entfernen aus den verschiedenen Lösungen auf den Waschwalzen tüchtig gewaschen und dann getrocknet. Der N-Gehalt wurde nach Kjeldahl bestimmt. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle III wiedergegeben.

F. Behandlung von Kautschuk mit Alkali.

Die Behandlung von Rohkautschuk mit Alkali zum Zwecke der Abscheidung der unlöslichen Eiweißstoffe scheint aussichtsreicher zu sein, wie dies aus Tabelle IV hervorgeht²⁸⁾.

Tabelle IV

| Beschreibung der Probe: | Stickstoff gefunden: Proz. |
|--|----------------------------|
| Nicht behandelte Probe | 0,2180 |
| Nach Extraktion mit Azeton | 0,2224 |
| a) Nach Behandlung mit 1 Proz. KOH aq. | 0,1581 |
| b) Nach Behandlung mit 5 Proz. KOH aq. | 0,1658 |
| c) Nach Behandlung mit 10 Proz. KOH aq. | 0,0954 |
| d) Nach Behandlung mit 5 Proz. alkoholischer KOH | 0,0545 |

Methode: Proben von Plantagen-Kautschuk, die vorher mit Azeton ausgezogen worden waren, um lösliche stickstoffhaltige Substanzen²⁹⁾ und Harze zu entfernen, wurden mit a) 1 Proz.

²⁸⁾ J. Torrey, Lectures on India Rubber, 1909, S. 250, macht die Anregung, den Kautschuk während 48 Stunden in eine 2 Proz. NaOH Lösung einzuweichen, um die Albuminoide zu entfernen. Der Erfolg eines solchen Verfahrens kann am besten aus obigen Resultaten bemessen werden.

²⁹⁾ Wir möchten hier einen Punkt niederlegen, der offenbar von andern Forschern in der Untersuchung des azetonlöslichen Extraktes von Rohkautschuk nie beobachtet und in Betracht gezogen worden ist. Es ist dies der Umstand, daß der von Para-Kautschuk herrührende Extrakt eine ganz bedeutende Menge Stickstoff enthält, welche die Ursache gewisser ganz bestimmter Eigenschaften dieses Extraktes und des Kautschuks ist. Ob nun der stickstoffhaltige Bestandteil des Azeton-Extraktes auch noch für andere Eigenschaften der sogenannten azetonlöslichen Beimengungen von Para-Kautschuk verantwortlich zu machen ist als für diejenigen, die von uns vor einigen Jahren schon als dessen direkte Folge erkannt worden sind (nämlich erstens einmal dessen präservative Funktion gegen das Verderben des Kohlenwasserstoffes und zweitens dessen katalytische Funktion in der Vulkanisation), kann nur durch Anerkennung seines Daseins im Kautschuk und durch sorgfältige Untersuchung seiner anderen Eigenschaften entschieden werden.

wässriger KOH; b) 5 Proz. wässriger KOH; c) 10 Proz. wässriger KOH; d) 5 Proz. alkoholischer KOH während mehrerer Tage in der Kälte und endlich bei Siedetemperatur extrahiert. (Siehe E.) Der Kautschuk wurde hiernach auf der Waschmaschine tüchtig gewaschen, bis er auf die Phenol-Phthalein-Reaktion nicht mehr alkalisch reagierte und dann getrocknet. Der Stickstoff wurde in jedem Falle nach Kjeldahl bestimmt.

Ziemlich gute Resultate werden mit dieser Methode bei Verwendung von 5 Proz. alkoholischer NaOH-Lösung erhalten, wie dies aus unseren Ergebnissen ersichtlich ist. Beinahe 75 Proz. der stickstoffhaltigen Substanz, aus der azetonextrahierten Probe berechnet, konnten durch dieses Verfahren entfernt werden. Die geringe Wirksamkeit wässriger Alkalilösungen in der Extraktion des unlöslichen Bestandteils muß auf deren geringe Eindringungskraft gegenüber Kautschuk zurückgeführt werden.

G. Extraktion von Kautschuk mittels alkoholischer NaOH-Lösung in Gegenwart von Kautschuklösungsmitteln.

Wie unter F) bereits hervorgehoben wurde, glauben wir die Ursache der unvollkommenen Entfernung der unlöslichen Eiweißbestandteile von Rohkautschuk mittels Alkali in der Undurchdringlichkeit des Kautschuks gegenüber alkalischen Lösungen suchen zu müssen⁹⁰⁾. Es schien uns deshalb, daß ein durch Lösungsmittel gequollener Kautschuk sich besser zur Extraktion eignen müsse, als unbehandelter Rohkautschuk. Die im nachfolgenden beschriebenen Arbeiten haben diese Ansicht teilweise bestätigt. Das in den nachfolgenden Versuchen innegehaltene Mengenverhältnis zwischen alkoholischer NaOH-Lösung und Quellungsmittel ist nach einer Reihe von vorherigen Versuchen bestimmt worden.

Methode: Versuch 1. Kamerun-Kautschuk. Der gewaschene und getrocknete Kautschuk wurde während 24 Stunden in einer Lösung von ein Volumen Naphtha in zwei Volumen einer 5 Proz. alkoholischen Natronlauge unter dem Rückflußkühler im Wasserbad digeriert. Der Kautschuk quoll in dieser Lösung ohne in Lösung zu gehen. Die Lösung wurde hierauf vom Kautschuk abgossen, der Kautschuk eine Stunde mit 95 Proz. Alkohol ausgekocht und dann auf der Waschwalze voll-

ständig von Alkali gereinigt. Dieser ganze Prozeß wurde wiederholt. Nach Auswaschen des Alkalis auf den Waschwalzen wurde der Kautschuk endlich in Felle ausgewalzt und mit Azeton extrahiert. Die so behandelten Felle wurden schnell im Vakuum getrocknet und dann den Kjeldahl-Bestimmungen unterzogen. Versuch 2. Kamerun-Kautschuk. Hier wurde der Kautschuk zuerst in Naphtha gelöst. Kleine Mengen einer 5 Proz. alkoholischen NaOH-Lösung wurden dann von Zeit zu Zeit hinzugegeben, bis der Ausfällungspunkt erreicht war. Ein Ueberschuß von alkoholischer Soda-Lösung wurde hierauf hinzugegeben, um den Kautschuk auszufällen, und die Lösung davon abgossen. Der Kautschuk wurde hierauf wieder in Naphtha gelöst und mit steigenden Mengen von alkoholischer NaOH-Lösung geschüttelt bis der Ausfällungspunkt erreicht war. Die auf diese Weise erhaltene Kautschukemulsion wurde nun während zehn Stunden auf dem Dampfbad unter dem Rückflußkühler digeriert, der Kautschuk hierauf durch einen Ueberschuß von Alkohol zur Ausfällung gebracht, dann von Alkali frei gewaschen, getrocknet und der Kjeldahl-Analyse unterzogen wie im vorhergehenden Versuch. Versuch 3. Plantagen-Para. Das unter Versuch 1, Kamerun-Kautschuk beschriebene Verfahren wurde mit Plantagen-Kautschuk wiederholt. Die Wirkung der zweiten Extraktion kommt hier zum Vorschein, da in diesem Falle vor und nach der Behandlung eine Analyse ausgeführt wurde. Die analytischen Ergebnisse der obigen Untersuchung finden sich in Tabelle V zusammengestellt. Die zweite dort gegebene Probe von Plantagen-Kautschuk repräsentiert eine in großem Maßstab ausgeführte Extraktion.

Aus Tabelle V ist ersichtlich, daß durch Extraktion mit Alkali unter gleichzeitiger Quellung des Kautschuks eine ziemlich vollkommene Abscheidung der unlöslichen Eiweißstoffe aus Rohkautschuk erzielt wird. Das Verfahren ist jedoch beschwerlich und bewirkt nicht bloß einen fast vollständigen Verlust der unlöslichen Bestandteile, sondern ergibt auch einen Kautschuk, der schnell verdirbt und immer noch Spuren von Alkali enthält, die offenbar auch durch die beste Arbeitsweise nicht entfernt werden können.

II. Neue Methode zur Isolierung des unlöslichen Bestandteils von Kautschuk.

Wenn eine Lösung von Kautschuk in einem der gewöhnlichen Kautschuk-Lösungsmittel mit

⁹⁰⁾ Eine Schlußfolgerung, zu der wir nach eingehenden Untersuchungen in dieser Hinsicht gelangt sind.

Tabelle V

| Nummern der Probe | Ursprünglicher Stickstoff | Stickstoff nach der ersten Behandlung | Stickstoff nach der zweiten Behandlung | N entfernt in Prozenten |
|------------------------|---------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------|
| Kamerun I | 0,555 Proz. | 0,045 Proz. | | 91,9 |
| Kamerun II | 0,555 Proz. | 0,120 Proz. | | 78,4 |
| Plantagen-Kautschuk I | 0,296 Proz. | 0,066 Proz. | 0,041 Proz. | 1 Ex. 77,7 2 Ex. 86,2 |
| Plantagen-Kautschuk II | 0,296 Proz. | 0,058 Proz. | | 80,4 |

kleinen Mengen von Säure behandelt wird, so findet eine schnelle Erniedrigung der Viskosität dieser Lösung statt. Sonnenlicht und Wärme begünstigen die Veränderung; der Hauptfaktor ist jedoch der Säurewert der angewendeten Säure. Diese Entdeckung ist die Grundlage unserer neuen Methode zur Abscheidung und Isolation der unlöslichen Bestandteile. Sogar wenn mit einer 10 Proz. Kautschuklösung gearbeitet wird, die unter gewöhnlichen Bedingungen etwa die Konsistenz von Zement hat, ist es möglich, durch diese Behandlung die Viskosität der Lösung fast auf die des Lösungsmittels selbst zu erniedrigen. Aus dieser Lösung scheiden sich die feinen Teilchen der unlöslichen Substanz schnell aus. Diese Teilchen sind mit bloßem Auge sichtbar und sammeln sich durch die ganze klare Lösung in kleinen Klümpchen. Wenn Benzol als Lösungsmittel verwendet wird, so sammeln sich die Teilchen der unlöslichen Substanz schließlich am Boden der Lösung, wodurch die überliegende Lösung vollständig durchsichtig, aber von etwas rötlich-brauner Farbe, zurückgelassen wird.

Methode: 100 g gewaschener und getrockneter, in Streifen geschnittener oder in ein Fell ausgewalzter Kautschuk werden in 1 Liter Benzol gebracht, der 0,3—0,5 Proz. reine Trichloressigsäure enthielt. Der Kautschuk kann direkt zur Verwendung kommen, oder er kann zuerst teilweise auf den Walzen mechanisch bearbeitet werden, in welchem letzteren Falle die Lösung schneller vor sich geht. Die Lösung

³¹⁾ Die Menge der zur Verwendung kommenden Säure ist nicht auf die angegebenen Quantitäten beschränkt; wir haben es in der Tat für Hard Cure Para-Kautschuk vorteilhaft gefunden, mit Lösungen zu arbeiten, die 0,6—0,8 Proz. Säure enthalten. Andere organische und mineralische Säuren zeigen ein ähnliches Verhalten. Geringe Spuren von Schwefelsäure in dem Lösungsmittel bedingen große Veränderungen in der Viskosität einer davon hergestellten Kautschuklösung.

sollte wenn möglich dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, oder sie kann in der gewöhnlichen Weise gelinde auf dem Wasserbad erwärmt werden. Im allgemeinen genügen etwa 48 Stunden Stehenlassen im Sonnenlicht, unterstützt durch von Zeit zu Zeit wiederholtes kräftiges Schütteln, um mit der angegebenen Säure³¹⁾ vollständige Lösung und Desintegration des Kautschuks herbeizuführen. Die Lösung ist jetzt klar und die unlösliche Substanz zeigt sich in der Form von feinen Teilchen, die sich zusammenballen³²⁾ und eventuell auf den Boden des Gefäßes fallen. Häufiges Schütteln der Lösung in diesem Stadium trägt viel zum Zerfall der Klumpen von suspendierter Substanz bei. Zur Ausführung blosser Abscheidungen großer Mengen unlöslicher Bestandteile haben wir es unnötig gefunden, die unlösliche Substanz durch Zentrifugieren oder Filtration zu trennen. Die unlösliche Substanz fällt beim Stehen von selbst aus und der größte Teil der überliegenden klaren Mutterlauge kann ohne Schwierigkeiten abgossen werden³³⁾. Der un-

³²⁾ Es scheint als ob die Säure nicht nur eine gewaltige Erniedrigung in der Viskosität der Kautschuklösung herbeiführte, sondern auch auf die suspendierten Protein-Teilchen eine Art koagulierende Wirkung ausübte.

³³⁾ Wenn auf diese Weise mit einer 10prozentigen Plantagen-Kautschuklösung gearbeitet wird, so kann ohne Filtration eine fast vollkommene Ausscheidung der unlöslichen Eiweißstoffe erzielt werden. Eine Probe von Plantagen-Para z. B., die ursprünglich 0,39 Proz. N enthielt, zeigte nach der Behandlung einen N-Gehalt von nur noch 0,040 Proz. Wo jedoch quantitative Trennung des „Löslichen“ vom „Unlöslichen“ gewünscht wird, empfehlen wir Zentrifugieren und Filtration. In einem solchen Falle würden wir jedoch vorziehen, mit Kautschuklösungen von niedrigerer Konzentration als 10 Proz. zu arbeiten. Wenn z. B. mit einer ursprünglich 2 Proz. Plantagen-Kautschuklösung gearbeitet wird, so kann die Viskosität derselben in kurzer Zeit auf die einer molekular dispersen Lösung reduziert werden. Von einer solchen Lösung kann der unlösliche Bestandteil durch Filtration quantitativ ausgeschieden werden. Ein solches Verfahren scheint die Grundlage der ersten einfachen

lösliche Rückstand, so lange er noch feucht ist, hat ein etwas gummiähnliches Aussehen. Um Spuren von etwa noch anhaftendem Kautschuk zu entfernen, wird dieser Rückstand zweimal, je mehrstündlich, in frischem, säurehaltigem Lösungsmittel (500 ccm) extrahiert. Nach Beendigung der zweiten Extraktion wird die feine, gelatineähnliche Masse der unlöslichen Substanz abfiltriert, mit reinem Benzol gewaschen und getrocknet. Die entstehende harte, unelastische Masse wird dann in einem Mörser zu feinem Pulver zerrieben und mit frischem Lösungsmittel ausgezogen bis keine Spuren von Kautschuk mehr extrahiert werden. Das Pulver wird nun in Alkohol gewaschen und getrocknet.

Die soeben beschriebene Methode hat sich hier als ein einfaches und wirksames³⁴⁾ Verfahren zur Isolation großer Quantitäten von unlöslichen Bestandteilen von Kautschuk zum Zwecke der Untersuchung bewährt. Mit den älteren Methoden ist sie kaum zu vergleichen, da sie im Gegensatz zu diesen praktisch, sowie gleichzeitig schnell und einfach ist. Abänderungen und Ergänzungen, die etwa in der Behandlung gewisser Proben gemacht wurden, haben bloß nebensächliche Bedeutung und sind nur zum Zwecke der Beweiserbringung gemacht worden, daß vollkommene Trennung des „Löslichen“ vom „Unlöslichen“ erreicht worden war. In den nachfolgenden Seiten geben wir eine Beschreibung der Anwendung dieser Methode zur Isolierung der unlöslichen Bestandteile von Hard Cure Para und von Plantagen-Kautschuk.

III. Der unlösliche Bestandteil von Plantagen-Para.

Probe Nr. 1. Die unlöslichen stickstoffhaltigen Bestandteile dieser Probe wurden nach unserem allgemeinen Verfahren isoliert, und das Produkt dann einmal mit frischem Lösungsmittel extrahiert. Der in der Probe enthaltene Stickstoff wurde nach Kjeldahl als 9,83 Proz. bestimmt.

und genauen Methode zur Bestimmung der unlöslichen Bestandteile und die Analyse des Rohkautschuks zu bilden, und wir möchten uns hier die Bearbeitung der in dieser Richtung liegenden Möglichkeiten einweisen vorbehalten.

³⁴⁾ Der Kautschuk, der nach dem Abscheiden des unlöslichen Bestandteils in der Mutterlauge vorhanden ist, hat eine sirupartige Konsistenz, und besitzt den Charakter einer sehr minderwertigen und leimigen Kautschuksubstanz. Er kann jedoch in ein zähes, elastisches, in Lösungsmitteln für Kautschuk schwer lösliches Produkt umgewandelt werden durch Behandeln mit metallischem Natrium oder dessen alkalischen Derivaten. (Siehe Engl. Pat. 17667/1912. Fr. Pat. 448974.)

Probe Nr. 2. Eine Probe des obigen Rohmaterials, getrocknet und zu feinem Pulver zerrieben, wurde im Sonnenlicht einer nochmaligen mehrstündigen Extraktion mit Benzol unterworfen, unterstützt von gelegentlichem Schütteln. Sie wurde dann filtriert, getrocknet, und im Mörser wieder zerrieben. Dieses Verfahren wurde mehrere Male wiederholt. Das nach dem letzten Vermahlen erhaltene Pulver wurde mit 300 ccm Benzol während 5 Stunden unter dem Rückflußkühler ausgekocht. Das Produkt wurde dann filtriert, gewaschen, zu feinem Pulver zerrieben und im Vakuum über H_2SO_4 bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Die in diesem Produkt gefundene N-Menge betrug 12,08 Proz. und zeigte einen Aschengehalt von bloß 2,06 Proz.

Probe Nr. 3. Diese Probe wurde kürzlich von der vorhergehenden hergestellt, nachdem uns die Schmitz'sche Arbeit bekannt geworden war. Das von Probe Nr. 2 erhaltene Produkt wurde während 6 Stunden mit 60 ccm Pentachloraethan auf $90^{\circ} C$ erhitzt. Die Mischung wurde mit 100 ccm Chloroform verdünnt und dann filtriert. Der auf dem Filterpapier verbleibende Rückstand wurde tüchtig mit Chloroform gewaschen, um ihn vollständig von Pentachloraethan zu reinigen. Der N-Gehalt des gewaschenen und getrockneten Produktes betrug 11,58 Proz., sodaß also eine Nachbehandlung der Probe Nr. 2 mit dem Schmitz'schen Lösungsmittel keine Erhöhung des N-Gehaltes ergab.

Probe Nr. 4. Die von der Probe Nr. 2 herrührenden unlöslichen Bestandteile wurden in 100 ccm einer 1prozentigen NaOH-Lösung unter gelindem Erwärmen³⁵⁾ gelöst. Eine dunkelbraune Lösung wurde erhalten, die durch Hinzugeben von Essigsäure (1:4) gerade noch sauer gemacht wurde. Der sich ergebende schwere, braun-graue Niederschlag wurde während 24 Stunden stehen gelassen, dann abfiltriert, bis zur Säurefreiheit gewaschen und getrocknet. Der im unlöslichen Bestandteil nach Lösung in Alkali und Ausfällung durch Säure gefundene N-Wert betrug 10,9 Proz.

Probe Nr. 5. Unter Verwendung von 2,5 g des gleichen Kautschuks wie der unter Nr. 1 gebrauchte wiederholten wir das Schmitz'sche Verfahren in allen Einzelheiten. 0,0831 g unlöslicher Substanz wurden abfiltriert und zusammen mit dem Filterpapier der

³⁵⁾ Vollständige Lösung wurde in wenigen Minuten erreicht mit Ausnahme einer blossen Spur einer Substanz von hauptsächlich anorganischer Natur.

Kjeldahl-Bestimmung unterzogen. Der auf diese Weise gefundene N-Wert des Produkts war 10,11 Proz.

Alle von uns von Plantagen-Para-Kautschuk isolierten unlöslichen Bestandteile wurden auf

Protein- und Kohlenhydrat-Reaktionen geprüft, wobei die folgenden bemerkenswerten Resultate, die wir der Kürze halber in tabellarischer Form (Tabelle VI) zusammengestellt haben, erhalten wurden.

Tabelle VI

Tabelle, die von den unlöslichen Bestandteilen von Plantagen-Kautschuk erhaltenen Farben und andere Reaktionen zeigt.

| Angewendete Reaktion. | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 |
|---|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| Stickstoff Proz. | 9,83 Proz. | 12,08 Proz. | 11,58 Proz. | 10,90 Proz. |
| Löslichkeit | Leicht löslich in 1 Proz. NaOH unter gelinder Erwärmung. Unlöslich in 2 Proz. Na ₂ CO ₃ , unlöslich in H ₂ O oder verdünnter Säure. | Gleich wie Nr. 1. | Gleich wie Nr. 1. | Gleich wie Nr. 1. |
| Fällbarkeit. | Durch verd. CH ₃ COOH, HCl, Gerbsäure aus neutr. Lösung, Ferrozyanid-Essigsäure-Mischung; langsam durch Alkohol. | Gleich wie Nr. 1. | Gleich wie Nr. 1. | Gleich wie Nr. 1. |
| Xanthoprotein-Reaktion. | + | + | + | + |
| Heller-Reaktion. | + | + | + | + |
| Biuret-Reaktion. | + | + | + | + |
| Millons-Reaktion. | + | + | + | + |
| Adamkiewicz-Reaktion. | + | + | + | + |
| Liebermann-Reaktion. | + | + | + | + |
| Molisch-Reaktion. (Direkt auf die alkalische Lösung angewendet). | + | + | + | + |
| Molisch-Reaktion. (Nach längerer Hydrolyse mit 20 Proz. H ₂ SO ₄) | + | + | + | + |
| Reduktion der Fehling'schen Lösung. (Direkt auf die alkalische Lösung angewendet). | + | + | + | + |
| Reduktion der Fehling'schen Lösung. (Nach längerer Hydrolyse mit 20 Proz. H ₂ SO ₄) | + | + | + | + |
| Phlorogluzin-HCl-Reaktion für Pentosen. | + | + | + | + |

Wie aus Tabelle VI ersichtlich ist, sind die für die Prüfung auf Protein und Kohlenhydrat angewendeten Reaktionen alle so gleichmäßig positiv ausgefallen, daß in bezug auf den Glykoprotein-Charakter des Produkts kein Zweifel bestehen kann. Was die Hydrolyse des Produkts mit Säure anbelangt, so haben wir hier einige Reaktionen erhalten, die ebenfalls von Interesse sein dürften. Bei der Hydrolyse der Proben Nr. 1, 2 und 3 fanden wir, daß sich nach zehnstündigem Kochen mit verdünnter HCl nur eine geringe Reduktion der Fehling'schen Lösung ergab, während mit 20. Proz. H₂SO₄ nach dem Kochen eine

ganz bedeutende Reduktion stattfand. Lösungen der Produkte in Alkali reduzierten Fehling'sche Lösung ebenfalls direkt. Dies sind alles bekannte charakteristische Eigenschaften der Muzine.

IV. Der unlösliche Bestandteil von Hard Cure Para-Kautschuk.

Es liegt offenbar etwas ganz Besonderes vor in der Beziehung zwischen „Löslichem“ und „Unlöslichem“ in Hard Cure Para⁸⁶⁾. Die

⁸⁶⁾ Wir sind immer noch der Ansicht, daß unsere frühere in dieser Hinsicht aufgestellte Theorie durch wirkliche Tatsachen gestützt wird.

vollständige Trennung der beiden Bestandteile ist hier bei weitem nicht so leicht wie bei Plantagen-Kautschuk. Wie weiter oben bereits beschrieben worden ist, wurden mehrere Proben des unlöslichen Bestandteils unter verschiedenen Bedingungen isoliert, damit über die Wirksamkeit der Extraktion keine Zweifel aufkommen konnten.

Probe Nr. 1. Diese Probe wurde nach dem allgemeinen Verfahren hergestellt. Es wurde jedoch vorteilhaft gefunden, den Säuregehalt des Lösungsmittels auf 0,6 Proz. zu erhöhen. Vollkommene Lösung des Kautschuks wurde in 48 Stunden erreicht und zur vollständigen Ausfällung des Proteins war 30stündiges Stehenlassen in der Sonne erforderlich. Wir fanden es ferner vorteilhaft, den unlöslichen, noch feuchten Rückstand jedesmal vor erneuter Extraktion mit frischem Lösungsmittel im Mörser, unter Hinzugeben von etwas frischem Lösungsmittel zu zerreiben. Nach dem Zerreiben wurde der Inhalt des Mörsers in einen Kolben gebracht, mehr Lösungsmittel zugefügt, und dann während mehreren Stunden im Sonnenlicht stehen gelassen und geschüttelt. Das Verfahren wurde mehrere Male wiederholt, das Endprodukt mit Alkohol gewaschen, zu feinerem Pulver zerrieben und getrocknet. Im trockenen Zustand stellte das Produkt eine dunkelbraune amorphe Masse dar, die sehr hart und zäh war und in den gewöhnlichen Kautschuklösungsmitteln nicht aufquillt. Die Analyse dieses Produktes ergab 7,75 Proz. N und 6,5 Proz. Asche.

Probe Nr. 2. Da wir glaubten, daß das von Nr. 1 erhaltene Produkt immer noch bis zu einem gewissen Grad mit Beimengungen verunreinigt war, brachten wir dasselbe unter gelindem Erwärmen in eine 1 Proz. NaOH-Lösung. Er löste sich ziemlich leicht und ergab eine kirschrote Lösung. Der kleine, sich in Alkali nicht lösen wollende Rückstand wurde abfiltriert und zum größten Teil als anorganisches Material identifiziert. Die klare, rote Lösung der unlöslichen Bestandteile in verdünntem Alkali wurde mit verdünnter Essigsäure (1:4) ausgefällt. Der sich beim Ansäuern der Lösung bildende schwere Niederschlag wurde während 24 Stunden stehen gelassen, abfiltriert, mit Wasser gewaschen bis er säurefrei war und dann im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Im trockenen Zustande konnte dieser alkalilösliche Rückstand zu einem feinen braunen Pulver vermahlen werden, das keine der Charakteristiken des Kautschuks besaß. Der

in diesem Produkt gefundene Stickstoff betrug 10,5 Proz.

Probe Nr. 3. Die gleiche Probe von Para-Kautschuk wie die in Nr. 1 gebrauchte kam hier zur Verwendung. In diesem Falle wurde jedoch die Säurekonzentration auf 0,8 Proz. erhöht, während sich die Stärke der Kautschuklösung gleich blieb (10 Proz.). Der nach unserem allgemeinen Verfahren isolierte unlösliche Rückstand wurde hier einer weiteren, vierstündigen Extraktion mittels Pentachloräthans unterzogen bei einer Temperatur von $90^\circ C$, und da auch das die letzten Spuren von löslichem Material nicht entfernt zu haben schien, wurde die Masse weiter während 48 Stunden im Soxhlet-Apparat mit kochendem Chloroform extrahiert³⁷⁾. Der verbleibende braun-schwarze Rückstand war äußerst zäh und schwer zu einem feinen Pulver zu zerreiben, auch wenn vollkommen trocken. Der Stickstoffwert wurde nach der gewöhnlichen Methode als 9,6 Proz. bestimmt.

Es wurde also gezeigt, daß der vollständig von fremden Verunreinigungen befreite unlösliche Bestandteil von Hard Cure Para praktisch den gleichen Stickstoffgehalt aufweist, wie das von Plantagen-Kautschuk isolierte Produkt. Dieser Stickstoffgehalt entspricht nicht dem für Proteine erforderlichen Betrag, kommt jedoch dem für Glykoprotein erforderlichen Wert sehr nahe. Der von Para-Kautschuk isolierte unlösliche Bestandteil war weder im Wasser noch in verdünnter Säure löslich, löste sich jedoch fast vollständig und leicht in warmem Alkali und wurde beim Ansäuern dieser Lösung ausgeschieden. Im Gegensatz zu dem Plantagenprodukt ergaben keine der von Hard Cure Para isolierten Proben von „Unlöslichem“ direkt die für Proteine und Kohlenhydrate charakteristischen Reaktionen, mit Ausnahme der Xanthoprotein-Reaktion, die jedoch nicht charakteristisch genannt werden kann. Nicht einmal nach langer Hydrolyse der verschiedenen Proben mit 20 Proz. H_2SO_4 konnte ein Nachweis für Kohlenhydrate erhalten werden. Das „Unlösliche“ von Para zeichnete sich durch außerordentliche Stabilität und Indifferenz gegenüber den Reagentien aus. Nur für Probe Nr. 2, die in Alkali gelöst und ausgefällt worden war, konnten wir mit der sich ergebenden Mutterlauge positive Millons- und Molisch-Reaktionen erhalten. Obschon nun das schein-

³⁷⁾ Geringe Mengen einer kautschukähnlichen Substanz wurden bei dieser weiteren Extraktionen ausgezogen.

bare Ausbleiben der charakterischen Reaktionen, wenn direkt auf das Material angewendet, auf Unterschiede hin deutet, die weiterer Aufklärung bedürfen, so zeigt doch die Summe des Beweismaterials, daß der unlösliche Bestandteil von Para dem vom Plantagen-Kautschuk isolierten Produkt ähnlich ist, und daß er wenigstens nicht den Charakter einfacher Proteine besitzt.

V. Das Protein des Milchsafte.

In Verbindung mit unseren Untersuchungen der Proteine von Kautschuk dürften auch einige von uns in bezug auf das Protein von *Funtumia elastica* Latex erhaltenen Resultate interessant und wertvoll sein. Diese bis jetzt nicht veröffentlichten Resultate wurden im Jahre 1908 bei der Untersuchung von drei Proben erhalten, die kollektiv nach unserer Anleitung gesammelt und uns vom Assistent Conservator of Forests, S. Nigeria, dem wir auch hier unseren Dank aussprechen wollen, zugesandt wurden.

Latex I. Dieses Material bestand aus dem unverdünnten Milchsafte, dem Toluol als Präservativmittel und Ammoniumoxalat als ein Agens

zur Entfernung der Kalziumsalze beigegeben worden waren. Es kam hier unkoaguliert an und reagierte schwach sauer.

Milchsafte II. Das gleiche Material wie oben, durch Beigegeben von Ammoniak alkalisch gemacht, war bei seiner Ankunft hier unkoaguliert und reagierte alkalisch.

Milchsafte III. Dies war eine Probe des unverdünnten Materials, dem keine Konservierungsmittel oder Chemikalien beigegeben worden waren. Es kam hier unkoaguliert an und reagierte sehr stark sauer.

Die drei Proben gelangten einen Monat nach dem Einsammeln (26. 2. 08) zur Untersuchung. Die Proben wurden nach Verdünnen mit Wasser³⁸⁾ abgerahmt (nach vorherigem Ansäuern im Falle der Proben I und 2). Das Protein wurde von dem wässrigen Serum, das praktisch alle Eiweißstoffe des Milchsafte enthielt³⁹⁾, durch Sättigung mit schwefelsaurem Ammonium abgeschieden. Die sich abscheidende gummiartige Masse wurde abfiltriert, in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und während dreier

³⁸⁾ Biochem. Journ. 3, 176 (1908.)

³⁹⁾ Das Kautschukklümpchen aus Probe III war schneeweiß und enthielt nur 0,07 Proz. N.

Tabelle VII
Protein von *Funtumia Elastica* Milchsafte.

| Angewendete Reaktion. | Milchsafte Nr. 1 | Milchsafte Nr. 2 | Milchsafte Nr. 3 |
|---|---|-------------------|---|
| Stickstoff (Proz.) Asche (Proz.) | 11,5 Proz. | 9,5 Proz. | 15,05 Proz. 11,6 Proz. |
| Löslichkeit des Produkts. | Löslich in verdünnter NaOH. Niederschlag löst sich langsam in kaltem H ₂ O; jedoch nicht wenn gekocht. | Gleich wie Nr. 1. | Sehr langsam in H ₂ O. Löslich in verdünnter NaOH. |
| Koagulierbarkeit. | Koaguliert beim Kochen mit verschiedenen Mengen von CH ₃ COOH. Verdünnte H ₂ SO ₄ gab beim Kochen keine Koagulation. Koaguliert mit Alkohol. | Gleich wie Nr. 1. | Gleich wie Nr. 1. |
| Fällbarkeit oder Fällungserscheinungen. | Deutliche Peroxydase-Reaktion. Keine Oxydase-Reaktion. Weisser Niederschlag mit Kaliferrozyanid-Essigsäure-Mischung. | | Weisser Niederschlag mit Kaliferrozyanid-Essigsäure-Mischung, mit AgNO ₃ , Gerbsäure, Bleiazetat; Blassblauer Niederschlag mit CuSO ₄ . |
| Heller's Reaktion. | | | (+) |
| Xanthoprotein-Reaktion. | (+) | | (+) |
| Millon's Reaktion. | (+) | | (+) |
| Biuret-Reaktion. | (+) | | (+) |
| Adamkiewicz-Reaktion. | (+) | | (+) |
| Molisch-Reaktion. | (+) | | (+) |
| Schwefel-Reaktion. | | | (+) |

Tagen in laufendem Wasser dialysiert. Der dialysierte Extrakt wurde dann durch Hinzugeben von drei Volumen absoluten Alkohols ausgefällt, der sich reichlich bildende weiße Niederschlag abfiltriert, mit 80 Proz. Alkohol gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Produkt stellte in jedem Falle eine dunkelbraune glasige Masse dar. Für jedes der drei Produkte wurde der Stickstoffgehalt bestimmt und auf die Koagulation- und verschiedenen Farbenreaktionen für Proteine geprüft. Die erhaltenen Resultate sind in zusammenfassender Form in Tabelle VII wiedergegeben.

Hier sowohl wie im Falle der unlöslichen stickstoffhaltigen Bestandteile von Plantagen-Kautschuk wurden jedesmal deutliche Protein- und Kohlenhydrat-Reaktionen erhalten und die in den Proben 1 und 2 gefundenen N-Werte stimmten gut mit den für das Para-Kautschuk Protein erhaltenen überein. Der für die Milch-

saft-Probe 3 gefundene N-Wert hat u. E. nichts Außerordentliches an sich, wenn der intensive Säuregrad dieses Latex in Betracht gezogen wird. Dieser Probe waren keine Konservierungsmittel beigegeben worden und wahrscheinlich fand nun während des Transports eine Zerstörung des größten Teils des Zuckerkomplexes durch die anwesenden Enzyme statt, die vielleicht noch von einem Abbau des Proteins selbst begleitet war.

VI. Der unlösliche Bestandteil von Balata.

Die verhältnismäßig niedrige Viskosität von Balata oder Gutta-Lösungen wurde früh erkannt und man hat sich das schon seit den Anfängen der Industrie zu Nutze gemacht, um diese Rohmaterialien zu reinigen⁴⁰⁾. Die Roh-Balata

⁴⁰⁾ E. Obach, „Die Guttapercha“ (Dresden 1899), 52.

Tabelle VIII

Tabelle, die charakteristischen Reaktionen des unlöslichen Bestandteils der Balata zeigend.

| Angewendete Reaktion. | Nr. 1 Nur mit Benzol extrahiert. | Nr. 2 In Alkali gelöst; mit Säure ausgefällt. |
|--|---|--|
| Proz. Stickstoff. | 5,48 Proz. | 5,75 Proz. |
| Proz. Asche. | 5,18 Proz. | 2,23 Proz. |
| Löslichkeit. | Löslich in 1 Proz. NaOH in der Kälte; löslich in H ₂ O beim Kochen. Unlöslich in verdünnter Säure. | Gleich wie Nr. 1. |
| Fällbarkeit. | Wird aus alkalischen Lösungen mittels verdünnter HCl, CH ₃ COOH usw. ausgefällt und ist offenbar in einem Ueberschuß von Säure löslich. Aus wässriger Lösung durch Alkohol ausgefällt. | Gleich wie Nr. 1. |
| Xanthoprotein-Reaktion. | + | + |
| Heller-Reaktion. | + | + |
| Biuret-Reaktion. | — | — |
| Millon's Reaktion. | Sehr deutliche Reaktion. | Sehr deutliche Reaktion. |
| Adamkiewicz-Reaktion. | — | — |
| Molisch-Reaktion. (Direkt auf alkalische oder äqu. Lösung angewendet.) | + | + |
| Molisch-Reaktion. (Nach längerer Hydrolyse mit 20 Proz. H ₂ SO ₄ .) | + | + |
| Reduktion der Fehling'schen Lösung. (Direkt auf alkalische oder äqu. Lösung angewendet.) | Gute Reduktion. | Gute Reduktion. |
| Reduktion der Fehling'schen Lösung. (Nach längerer Hydrolyse mit 20 Proz. H ₂ SO ₄ .) | Starke Reduktion. | Starke Reduktion. |
| Phlorogluzin-HCl-Reaktion auf Pentosen. | + | + |

wird in ein geeignetes Lösungsmittel gebracht und das unlösliche Material aus dieser, gewöhnlich gelinde erwärmten Lösung durch Sedimentieren oder eine ähnliche Methode entfernt. Das in der Technik als „Balata Schmutz“ bekannte Produkt, das sich beim Stehen aus den Lösungen abscheidet, ist nach unseren Befunden stickstoffreich. Obschon dieses Produkt noch durch anhaftende Spuren von Balata, und hier und da durch Sand, Rinde und andere unlösliche Beimengungen, die während der Aufbereitung in das Rohmaterial gelangt sind, verunreinigt ist, so stellt es doch zum größten Teil den unlöslichen, stickstoffhaltigen Bestandteil der Balata dar⁴¹⁾. Wenn das Verfahren richtig ausgeführt wird, so kann auf diese Weise praktisch aller Stickstoff aus der Balata entfernt werden. Da leicht größere Quantitäten dieses Materials erhältlich sind, so bildet es ein sehr bequemes Produkt zur Untersuchung. Die weitere Reinigung wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Probe Nr. 1. 100 kg des durch Sedimentieren erhaltenen Produkts wurde während 48 Stunden in 1000 Liter warmem Benzol unter ständigem Schüttelein extrahiert. Der nach der Extraktion verbleibende unlösliche Rückstand war eher körnig als gelatineartig. Der Rückstand wurde abgeschieden und zu feinem Pulver vermahlen. Das gepulverte Material wurde wiederholte Male mit Benzol extrahiert und als keine weiteren Mengen von Balata mehr extrahiert werden konnten, wurde der verbleibende Rückstand von Benzol rein gewaschen und getrocknet. 100 kg Rohmaterial ergaben 64 kg vollständig extrahierten Materials. Kjeldahlbestimmungen ergaben für dieses Material einen N-Wert von 5,48 Proz. (Aschengehalt 5,18 Proz.). Das Material war ein hellbraunes Pulver.

Probe Nr. 2. Um jede Möglichkeit einer Verunreinigung durch noch anhaftende Balata auszuschalten, wurde diese Probe in Alkali gelöst. 25 g des aus Probe 1 erhaltenen Produkts wurden unter gelindem Erwärmen in 1 Proz. NaOH-Lösung gelöst. Eine kleine Menge unlöslichen Materials von hauptsächlich anorganischer Natur, wurde abfiltriert und die filtrierte Lösung dann durch Ansäuern mit HCl ausgefällt. Der sich reichlich abscheidende

Niederschlag wurde stehen gelassen, dann abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Der in dem auf diese Weise gereinigten Produkt gefundene Stickstoff betrug 5,75 Proz., die Asche 2,23 Proz. Es wurde auf die für Protein und Kohlenhydrate charakteristischen Reaktionen geprüft; die Ergebnisse sind in Tabelle VIII wiedergegeben.

Der unlösliche stickstoffhaltige Bestandteil der Balata löst sich langsam in Wasser bei lange anhaltendem Kochen; in Gegenwart kleiner Mengen von Alkali löst er sich schnell. Er wurde durch Alkohol und durch Ansäuern mittels Essigsäure oder Salzsäure aus wässriger Lösung ausgefällt. Es wurde augenscheinlich eine unvollständige Ausfällung erreicht beim Hinzugeben eines Ueberschusses irgend einer der Säuren. Das Produkt ergab starke Reduktion der Fehling'schen Lösung und deutliche Molisch- und Phlorogluzin-Reaktionen ohne vorherige Hydrolyse mittels Säure. Die im Falle des Balata-Proteins negativ ausfallende Biuret-Reaktion ist bemerkenswert.

Die für das Balata-Protein gefundenen niedrigen N-Werte können unmöglicherweise der Gegenwart von noch anhaftender Balata oder Mineralsubstanz zugeschrieben werden⁴²⁾. Eine Erklärung ist eher in den mit diesem Produkt verbundenen großen Mengen von Kohlenhydrat zu suchen⁴³⁾. Ob dieses Kohlenhydrat chemisch mit dem Protein verbunden ist oder sich bloß in einem Gemenge befindet, kann zurzeit nicht gesagt werden. Die Tatsache, daß durch Ausfällung des unlöslichen Bestandteils aus wässriger Lösung durch Alkohol und aus alkalischer Lösung durch Säure ein Produkt von fast konstantem Stickstoffgehalt erhalten wird, scheint eher auf die erstere Annahme schließen zu lassen. Andererseits wieder ist es uns gelungen, durch Hinzugeben einer 5 Proz. geringe Mengen Essigsäure enthaltenden Gerbsäurelösung zu einer durch NaOH schwach alkalisch gemachten

⁴²⁾ Berechnung des Stickstoffs auf einer aschfreien Basis ergibt, daß unsere zwei Produkte praktisch identisch sind.

⁴³⁾ Wir machten einen Versuch, um die ungefähre Beziehung der Mengen, der in dem Plantagen-Kautschuk-Protein und der Balata enthaltenen Kohlenhydrate zueinander zu bestimmen. Teile von jedem Produkt wurden während 6 Stunden mit 20 Proz. H_2SO_4 hydrolysiert, und dann die Reduktion mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Das von Balata herkommende Produkt lieferte ungefähr vier Mal soviel CuO als das von Plantagen-Kautschuk herführende Protein.

⁴¹⁾ E. Obach, (Die Guttapercha [Dresden 1899] 64) gibt in seinem Werk über Gutta-Percha an, daß der Schmutz hauptsächlich aus einem Farbstoff, Phlobaphene, besteht. Die Phlobaphene sind in alkalischen Lösungen löslich und werden durch Säure ausgefällt.

Lösung des unlöslichen Bestandteils wenigstens eine teilweise Trennung des Kohlenhydratkomplexes von dem stickstoffhaltigen Bestandteil zu erreichen. Das auf diese Weise mittels Gerbsäure ausgefallte Produkt enthält Stickstoff und gibt die Million-, Molisch- und alle anderen mit dem ursprünglichen Material erhaltenen Reaktionen, die Mutterlauge dagegen enthält eine stark reduzierende Substanz, die in Wasser löslich, durch absoluten Alkohol ausfällbar ist und die Molisch- und andere für Zucker charakteristische, jedoch keine der Protein-Reaktionen gibt und praktisch keinen Stickstoff enthält. Ob diese letztere Substanz ein Gummi ist, der bloß mit dem Protein vermischt ist, können wir noch nicht definitiv sagen. Eine vollkommene Trennung des Kohlenhydrates vom Protein ist noch nicht geglückt und so deutet einstweilen das Beweismaterial darauf hin, daß sogar das Protein von Balata mehr den Charakter eines Glykoproteins besitzt. Auf jeden Fall besteht der unlösliche Bestandteil von Balata, gleichwie das Produkt von Rohkautschuk, aus Protein und Kohlenhydrat und gleicht deshalb nicht einfachen Proteinen.

Um nun die Resultate der vorliegenden Arbeit in zusammenfassender Weise zu geben, so glauben wir uns zu den folgenden Schlussfolgerungen berechtigt:

1. Der sogenannte unlösliche Bestandteil von Fine Para- und Plantagen-Para-Kautschuk enthält im Durchschnitt nur ungefähr 10 Proz. N, hat also nicht den für normale Proteine vegetabilischen Ursprunges erforderlichen N-Gehalt, wie dies kürzlich vorgebracht worden ist.

2. Der unlösliche Bestandteil dieser Kautschukarten gibt nicht nur die für Proteine charakteristischen Reaktionen, sondern auch noch alle Reaktionen für Kohlenhydrate, gleicht deshalb am wahrscheinlichsten Glykoproteinen;

auf alle Fälle besitzt er nicht den für normale Proteine erforderlichen Charakter, wie dies kürzlich behauptet worden ist.

3. Der unlösliche Bestandteil von wahren Para ist in seinen Eigenschaften demjenigen von Plantagen-Para sehr ähnlich (ist jedoch in gewissen Beziehungen von diesem verschieden). Ob der unlösliche Bestandteil von Kautschukarten anderer botanischer Herkunft gleich ist wie der von Para- und Plantagen-Kautschuk ist eine noch offene Frage.

4. Der jetzt allgemein angewendete Faktor 6,25 zur Berechnung der in einem Kautschuk gegenwärtigen Menge von unlöslichem Bestandteil aus dem darin enthaltenen N ist unrichtig, wenigstens soweit die untersuchten Kautschukarten in Betracht kommen. Ein Faktor von ungefähr 10 wird den wirklichen Tatsachen, wenigstens im Falle von Para- und Plantagen-Kautschuk, besser gerecht.

5. Das von *Kickxia elastica* Milchsafft abgeschiedene Protein ist dem von Plantagen-Kautschuk abgeschiedenen unlöslichen Bestandteil sehr ähnlich; wenn unzersetzt enthält es die gleiche Menge Stickstoff und gibt die gleichen charakteristischen Reaktionen für Protein und Kohlenhydrat. Der Kohlenhydratkomplex wird offenbar während der Selbstzersetzung des frischen Milchsafftes abgespalten und zerstört.

6. Der unlösliche Bestandteil der Balata ist kein einfaches Protein, sondern enthält nebenbei, wie der unlösliche Bestandteil des Kautschuks, einen großen Kohlenhydratkomplex. Die im unlöslichen Bestandteil von Balata gegenwärtige Menge von Kohlenhydrat ist verhältnismäßig viel größer als die im unlöslichen Bestandteil des Para-Kautschuks enthaltene. Das Kohlenhydrat kann teils frei, teils gebunden als „prothetische“ Gruppe eines Glykoproteins vorkommen.

Referate.

Arbeiten allgemeinen Inhalts.

Scarpa, O., Ist die Viskosität oder die Fluidität eine additive Eigenschaft? (Soc. chim. ital. Rend. [2] 5, 363, 1913.)

Verf. diskutiert die Bingham'sche Hypothese, daß nicht die Viskosität, sondern die Fluidität bei den homogenen Flüssigkeiten eine additive Eigenschaft sei, welche Hypothese mit den experimentell bewährten Tatsachen nicht im Einklang sein soll und infolgedessen nicht annehmbar sei. Dies geht auch aus der Anwendung des von A. Einstein gegebenen Gesetzes für den Fall einer homogenen Flüssigkeit

hervor. Daraus soll sich nämlich durch Verdünnungsuntersuchungen ergeben, daß die Viskosität der verdünnten Lösungen eine additive Eigenschaft in bezug auf die Viskosität der konzentrierten Lösungen und des Lösungsmittels ist; ebenfalls können sich dadurch die Abweichungen erklären lassen, welche die wahren Lösungen im allgemeinen hinsichtlich dieser additiven Gesetze zeigen. Von den Dissoziations- und Assoziationserscheinungen usw. abgesehen, ergibt sich tatsächlich aus jener Beziehung, daß die Viskosität der verdünnten Flüssigkeit geringer als die nach dem additiven Gesetz berechnete sein muß, wenn die Verdünnung von Volumkontraktion der Lösung und