

**629. F. Willy Hinrichsen und Erich Kindscher:
Zur Frage der Molekulargröße des Kautschuks im Latex.**

[Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1909.)

Die Frage, in welcher Form der Kautschuk im Latex, dem Milchsaft der Kautschuk liefernden Pflanzen, enthalten sei, ist noch immer nicht geklärt. Weber¹⁾ hat die Vermutung ausgesprochen, daß der im Latex vorhandene Kautschuk ein niedrig-molekularer Kohlenwasserstoff etwa der Formel $C_{20}H_{32}$ sei, durch dessen Polymerisation erst das technische Kautschukprodukt gebildet werde. In der Milch sind nämlich, wie die mikroskopische Prüfung lehrt, von äußerst dünnen Hüllen umgebene Kügelchen einer ölartigen Flüssigkeit suspendiert. Weber nimmt an, daß die Hülle der Kügelchen nicht aus Kautschuk, sondern aus Eiweiß besteht. Beim Koagulieren des letzteren soll dann das ausgeschiedene Eiweiß die Kautschukkügelchen mechanisch mitreißen.

Zu einem anderen Ergebnis gelangten de Jong und Tromp de Haas²⁾, welche feststellten, daß vollkommen eiweißfreier Milchsaft die gleichen Koalitionsverhältnisse zeige, wie eiweißhaltiger. Sie konnten ferner nachweisen, daß durch Alkohol niedergeschlagener Kautschuk stickstofffrei ist. Da diejenigen Stoffe, welche am schnellsten Fällung des Kautschuks hervorriefen, gerade durch besonderes Lösungsvermögen für die sogenannten Kautschukharze ausgezeichnet sind, so deuteten sie den Mechanismus der Abscheidung in folgender Weise: »Die Oberflächen der Kautschukkügelchen werden durch das Auflösen der Harze so geändert, daß sie ein größeres Klebvermögen bekommen, wodurch sie, wenn sie gegen einander stoßen, sofort an einander haften. Beim Kochen mit Wasser werden die Harze nicht gelöst, aber der Kautschuk wird klebriger, und so bewirkt Koagulieren des gereinigten Saftes durch Kochen auch ein Aneinanderkleben der Kügelchen, welches durch die Bewegung der Flüssigkeit befördert wird.«

Dieselbe Ansicht, daß die Abscheidung des Kautschuks auf rein physikalischen Ursachen beruhe, daß der Kautschuk also bereits im Latex als solcher vorhanden sei, wurde auch von Harries³⁾, sowie

¹⁾ Diese Berichte **36**, 3108 [1903].

²⁾ ebenda **37**, 3298 [1904]; vergl. auch W. Esch, Chemikerzeitung **29** 267 [1905].

³⁾ Diese Berichte **37**, 3842 [1904]; Ztschr. für angew. Chem. **20**, 1265 [1907].

von Tschirch¹⁾ geteilt. Experimentelle Untersuchungen über die Molekulargröße des Kautschuks im Latex sind jedoch unseres Wissens noch nicht ausgeführt worden.

Um diese Lücke auszufüllen, haben wir die folgenden Versuche angestellt. Für unsere Untersuchungen stand uns Kicksia-Latex zur Verfügung, der etwa ein halbes Jahr vorher in Kamerun gewonnen und ohne jeden Zusatz nach Europa gesandt war. Für die lebenswürdige Überlassung der Probe sind wir dem wissenschaftlichen Laboratorium der Continental Caoutchouc- und Gutta-Percha-Co. zu Hannover zu besonderem Dank verpflichtet.

Die Milch wurde mit trockenem, thiophenfreiem Benzol geschüttelt und so lange zentrifugiert, bis eine annähernd klare, benzolische Lösung erhalten wurde. Letztere wurde zur Entfernung etwa noch vorhandener Trübung filtriert. Bei dieser Behandlungsweise ging eine merkliche Menge des im Latex vorhandenen Kautschuks, sowie der sogenannten Kautschukharze in das Benzol über. Die klare Lösung, die sich übrigens unter dem Ultramikroskop als deutlich kolloidal erwies, wurde unmittelbar zur Gefrierpunktsbestimmung im Beckmannschen Apparate verwendet. Die Lösung wurde zur Ermittlung der Konzentration eingedampft.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

0.4118 g Kautschuk + Harz gaben in 35.1248 g Benzol eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0.028°.

Eine neue Menge der Kautschuklösung wurde eingedampft und der Rückstand mehrfach mit Aceton ausgekocht. Auf diese Weise wurden die Harze entfernt. Hierauf haben wir die Acetonlösung eingedampft, um die Menge der in Lösung gegangenen Anteile zu ermitteln, den aus der Acetonlösung verbleibenden Rückstand in Benzol gelöst und die so erhaltene benzolische Lösung der Harze allein wiederum im Beckmannschen Apparat untersucht. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen: 2.7410 g Kautschuk + Harz gaben 0.2182 g acetonlösliche Bestandteile = etwa 8%. Diese wurden in 23.9418 g Benzol gelöst und gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.107°. Aus dieser Zahl berechnet sich das Molekulargewicht der Harze nach der Formel $M = 5000 \frac{0.2182}{0.107 \times 23.9418} = 426$.

Aus den obigen Zahlen berechnet sich der Harzgehalt des zur Molekulargewichtsbestimmung verwendeten Kautschuks zu 0.0328 g. Diese geben eine Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = \frac{5000 \cdot 0.0328}{426 \cdot 35.1248} = 0.011^\circ$. Durch Abzug dieses Wertes von der ursprünglichen Zahl ergibt sich

¹⁾ »Die Harze und die Harzbelälter«, 2. Aufl., Band I (1906), S. 890 ff.

die durch den Kautschuk bewirkte Depression zu 0.017°. Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht des Kautschuks zu

$$M = 5000 \frac{0.3790}{0.017 \cdot 35.1248} = \mathbf{3173}.$$

Der so erhaltene Wert für das Molekulargewicht des Kautschuks stellt nur eine untere Grenze dar, da es immerhin möglich wäre, daß im Latex noch irgend welche benzollösliche, acetonunlösliche Bestandteile vorhanden sein könnten, welche ebenfalls den Gefrierpunkt erniedrigen würden. In gleichem Sinne würde auch die etwaige Auflösung geringer Mengen des Kautschuks durch das Aceton wirken. In beiden Fällen wäre demnach die gefundene Gefrierpunktserniedrigung des Kautschuks zu groß, das tatsächliche Molekulargewicht des Kautschuks also noch größer als der oben angegebene Wert. Hieraus folgt, daß die Annahme der Polymerisation eines niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffes nach Weber unwahrscheinlich ist. Vielmehr deuten die beschriebenen Ergebnisse darauf hin, daß der ursprüngliche Kautschuk, für den eine durchgreifende Veränderung durch das bloße Ausschütteln mit Benzol bei Zimmerwärme doch wohl nicht anzunehmen ist, von vornherein ein sehr hohes Molekulargewicht besitzt.

Hervorzuheben ist noch, daß in jüngster Zeit Eduardoff¹⁾ über mehrere Beobachtungen berichtet hat, welche eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen der Kautschuk-Koaliesierung und der Krystallisation aus übersättigten Lösungen beweisen. Eduardoff glaubt diese Ergebnisse im Sinne der Polymerisationstheorie deuten zu müssen, da auch beim Krystallisieren eines Stoffes aus seiner Lösung Polymerisation eintrete. Diese Auffassung ist jedoch irrig, da alles, was wir über die Molekulargrößen fester Körper wissen, die Annahme wahrscheinlich macht, daß zwischen der Molekulargröße im flüssigen und festen Zustande keine wesentlichen Unterschiede bestehen²⁾.

¹⁾ Gummi-Ztg. **23**, 809 [1909].

²⁾ Siehe z. B. Bruni, »Über feste Lösungen«, übersetzt von E. E. Basch, Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. VI, Heft 12. Stuttgart, (Enke) 1901, S. 16 u. 17.