

Verbindungen keine einzige existirt, die intensiv grün gefärbt wäre und für sich einen grünen Farbstoff darstellte.

Aber die Möglichkeit einer höchst ausgiebigen Färbung durch äusserst kleine Mengen von Substanz leuchtet ein, wenn man sich die Reaction von Substanzen, wie etwa Quercetin, Gallussäure, Salicylsäure etc., vergegenwärtigt.

XXXV.

Ueber die Elementarzusammensetzung der Gutta-Percha.

Von

E. H. v. Baumhauer.

In den Jahren 1854 und 1855 beschäftigte ich mich mit einer Untersuchung der Gutta-Percha, um die Elementarzusammensetzung der Substanz zu ermitteln. Bekanntlich haben schon Soubeiran, Douglas MacLagan, Kent, Adriani und Payen Untersuchungen über die Gutta-Percha angestellt*), aber diese Untersuchungen hatten vorzüglich den Zweck, die physischen Eigenschaften und das Verhalten der Gutta-Percha zu Reagentien zu bestimmen. Elementaranalysen besitzen wir nur von Soubeiran und Douglas MacLagan. Soubeiran fand in der Gutta-Percha fünf verschiedene Stoffe: reine Gutta-Percha, eine Pflanzensäure, Casein, ein in Aether und Terpentinöl lösliches Harz und ein in Alkohol auflösliches Harz.

Für die Zusammensetzung der reinen Gutta-Percha giebt er folgende Zahlen:

C	83,5
H	11,3
O	5,2
	<hr/> 100,0*)

*) Die Untersuchungen von Arppe, s. dies. Journ. LIII, 171, scheinen dem Herrn Verf. unbekannt geblieben zu sein. D. Red.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. Janvier 1847.

Douglas Maclagan dagegen:

C	86,36
H	12,15
O	1,49
	<hr/> 100,00*)

Adriani**), der viele Elementaranalysen der Gutta-Percha gemacht hat, bekam so differente Resultate, dass er diese nicht veröffentlichen wollte.

Payen hat im Jahre 1852 die Resultate seiner Untersuchungen mitgetheilt***). Er giebt an, dass die Gutta-Percha ausser einer geringen Menge anderer Substanzen (auflösliche und unauflösliche Salze, stickstoffhaltige organische Stoffe, ein Oel, Eisenoxyd) aus drei von einander verschiedenen näheren Bestandtheilen bestehe. Die grösste Menge ist eine Substanz, welche alle Eigenschaften der Gutta-Percha besitzt, und welche er *Gutta* nennt, die zwei anderen Substanzen sind indifferente Harze, von welchen er das eine, eine weisse Krystallmasse, *Cristallane* oder *Albane*, das andere, welches gelb ist, leicht weich wird und bei einer geringen Temperaturerhöhung schmilzt, *Fluavile* nennt. Er giebt noch an, in verschiedenen Gutta-Perchaarten gefunden zu haben:

Gutta	75—82 Th.
Albane	16—14 „
Fluavile	6—4 „

und sagt am Ende seiner Abhandlung, dass er die Elementarzusammensetzung in einer zweiten Abhandlung mittheilen wird, welche zweite Abhandlung, so viel mir bekannt, nie erschienen ist.

Meine Untersuchungen über die Elementarzusammensetzung der Gutta-Percha datiren, wie schon erwähnt, von 1854 und 1855; ich habe sie damals nicht bekannt gemacht, weil ich später die Untersuchung fortzusetzen gedachte. Nur die Hauptresultate theilte ich mit in einer

*) *Jameson's New Edinb. Philos. Journ. Vol. XXXIX, p. 238—40.*

**) *Verhandeling over Gutta-Percha en Caoutchouc door A. Adriani. Utrecht 1850.*

***) *Journ. de Pharm. et de Chim. T. XXII.*

Sections-Versammlung der Provinciellen Utrecht'schen Societät für Künste und Wissenschaften vom 26. Juni 1855*).

Ich glaube indessen, dass die Resultate, welche ich damals erhalten habe, genügend sind, um die wahre Zusammensetzung der Gutta-Percha kennen zu lernen. Die ursprünglichen Stoffe der Gutta-Percha besitzen eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoffe, dass das Erhalten einer reinen Substanz von constanter Zusammensetzung eine schwere Aufgabe ist. Die Gutta-Percha, welche ich zu diesen Untersuchungen gebraucht habe, verdanke ich der Güte der Direction der niederländischen Handels-Societät, welche mir dabei die folgende Notiz über die Gewinnung mittheilte:

„Der Baum, Batang-Percha genannt, wird gewöhnlich in den walddreichen Gegenden, welche auf der Hellung der Berge liegen, gefunden. Die Höhe ist von 70 bis 100 rheinl. Fuss, bei einem Durchmesser von 2 bis 5 rheinl. Fuss. Der Stamm ohne Nebenzweige hat einen dicht belaubten Gipfel mit länglichen grünen Blättern, die 11 Centim. lang und 5 Centim. breit sind, und deren Ende an den Spitzen in Gelbbraun übergeht. Die Frucht ist ein kleiner brauner Apfel, welcher die Grösse einer Flintenkugel hat. Die Gewinnung der Gutta-Percha ist zweierlei Art; erstens, dass man um den Baum Futter befestigt von Bambus und darüber Einschnitte macht, woraus das Gummi unter der Rinde ausfliesst als eine weisse und dünne Flüssigkeit, die fortwährend dickflüssiger und braun gefärbt wird: weil aber die Inländer faul und wenig im Klettern erfahren sind, finden sie es bequemer, den Baum umzuhauen und ihn von den Zweigen und Blättern zu befreien, worauf sie einen Einschnitt nahe am Gipfel machen, darnach zerhacken sie den Baum in Stücke und kochen diese in Wasser, wodurch das Gummi sich vom Holze trennt und

*) Diese Mittheilung ist aufgenommen in die *Aanteekeningen van het Verhandelde in de Sectie vergaderingen van het Provinciaal Utrechts Genootschap van Kunsten en Wetenschappen te Utrecht* by C. van der Pork. 1856.

die Unreinheiten im Wasser bleiben; auf diese Weise giebt ein Baum ungefähr 4 Lotties Gutta-Percha *).“

Durch die Güte der Handels-Societät erhielt ich zwei Weinflaschen Gutta-Percha, welche zu Paya Combo gesammelt waren; die Flaschen waren gut verkorkt und mit Harz überzogen. Die Flaschen wurden zerschlagen, und darin fand sich eine schmutzig gelbweisse schwammartige feste Masse, während in den Poren eine gelbe stinkende Flüssigkeit, und auf den Stellen, wo eingeschlossene Luft war, ein grüner Pilz angetroffen wurde. Die Masse liess sich zwischen den Fingern zerdrücken. Auf diese Weise wurde sie in Wasser möglichst fein zertheilt, und das Wasser, nachdem die Gutta-Percha sich oben gesammelt hatte, öfters erneuert, wodurch eine Masse Unreinigkeit, Stücken Holz, Sand u. s. w. entfernt wurde.

Später wurde die Gutta-Percha lange Zeit mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen, welche Kalk, Eisenoxyd und etwas organische Materie aufnahm. Nachdem die Salzsäure wieder durch Wasser entfernt war, wurde die Gutta-Percha erst an der Luft und nachher über Schwefelsäure getrocknet. Durch alle diese Behandlungen war die Gutta-Percha etwas braun geworden, wovon die Ursache in der Anwesenheit einer Gerbsäure liegt, welche durch Sauerstoff in Apothem umgesetzt wird. Ich bemerke dabei, dass ich auch Kautschukmasse in Flaschen von der Handels-Societät bekam, die auch schwammartig war und fast weiss nur etwas rosenroth. Diese Farbe änderte sich an der Luft in eine rothbraune, so dass die eigenthümliche Farbe des Kautschuk eine Folge ist der Umwandlung einer Gerbsäure in Apothem. Zur Erhaltung der reinen Gutta-Percha habe ich sehr verschiedene Auflösungsmittel, wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl u. s. w., gebraucht, doch konnte ich niemals Materien bekommen, die bei der Elementaranalyse übereinstimmende Resultate gaben, bis ich endlich ein Auflösungsmittel fand, welchem ich das

*) Ueber den Baum *Isonandra Gutta*, welcher die Gutta-Percha giebt, und über die Weise der Gewinnung vergleiche man die Abhandlung von Adriani.

nähere Licht über diese Substanz zu danken habe. Behandelt man nämlich die durch Wasser und Salzsäure gereinigte Gutta-Percha mit kochendem Aether, so löst sie sich darin vollkommen, während nur wenige braune Flocken (das Apothem der Gerbsäure) zurückbleiben.

Aus der kochenden ätherischen Solution setzt sich die Gutta-Percha als eine weisse etwas krystallinische Materie ab, so dass die ganze Solution ein dicker Brei wird. Durch Ausspressung kann der Aether, welcher andere Materien aufgelöst hat, entfernt werden. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens, bis der kalte Aether nichts mehr in Auflösung behält, kann man die Gutta-Percha rein erhalten, in Gestalt eines weissen feinen Pulvers. Aber in diesem Zustande ist die Gutta-Percha so veränderlich, dass sie nach einiger Zeit wieder ganz in kaltem Aether auflöslich wird. Die Ursache davon ist ihre starke Oxydabilität, wodurch auch die Schwierigkeit, eine Substanz von constanter Zusammensetzung zu erhalten, entsteht. Wie gesagt, habe ich die Gutta-Percha erst mittelst Chloroform in Auflösung gebracht, später aber mittelst Aether; obwohl die Behandlung mit Chloroform keine guten Resultate geliefert hat, glaube ich doch einige derselben mittheilen zu müssen. Die Gutta-Percha, nachdem sie mittelst Wasser und Salzsäure gereinigt und erst an der Luft und nachher neben Schwefelsäure getrocknet war, wurde in einem Mörser feingerieben und das feine Pulver durch ein feines seidenes Sieb abgesondert, dieses feine Pulver wurde mehrere Wochen mit kaltem Alkohol ausgezogen und darnach in Chloroform aufgelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat in Alkohol gelassen, wodurch die Gutta-Percha sich in weisse zusammenhängende Flocken verwandelte. Aus diesen wurde der Alkohol ausgepresst und die Gutta-Percha aufs Neue in Chloroform aufgelöst und wieder durch Alkohol präcipitirt. Diese Behandlung wurde einige Male wiederholt und das letzte Mal schied sich die Gutta-Percha ab, zum Theil als zusammenhängende Flocken, die zusammen ballten, zum Theil als feines Pulver. Dieses feine Pulver wurde mit kaltem Alkohol ausgezogen und

nachher unter der Luftpumpe getrocknet. 0,2175 hinterliessen beim Verbrennen 0,0005 Asche.

0,2645 gaben 0,6655 CO_2 und 0,224 HO.

0,244 gaben 0,615 CO_2 und 0,208 HO.

Die procentische Zusammensetzung ist:

C	68,75	68,87
H	9,43	9,49
O	21,82	21,64

Die zusammengeballte Masse wurde mit Alkohol ebenfalls ausgezogen, unter der Luftpumpe getrocknet, in einem Mörser fein gerieben und wieder unter der Luftpumpe getrocknet,

0,250 hinterliessen beim Verbrennen 0,0005 Asche.

0,267 gaben 0,6635 CO_2 und 0,222 HO.

0,284 gaben 0,7045 CO_2 und 0,233 HO.

Die procentische Zusammensetzung ist:

C	67,77	67,65
H	9,23	9,12
O	23,00	23,23

Der Alkohol, womit die Gutta-Percha ausgezogen war, wurde abdestillirt, es blieb eine harzige hellbraune Substanz übrig, die wieder in kochendem Alkohol aufgelöst wurde, woraus sie sich beim Erkalten wieder harzig absetzte. Diese Masse war in viel kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Solution wurde ohne Anwendung von Hitze verdampft; aus der gelben Lösung setzte sich eine fast weisse, etwas krystallinische Masse ab, die von Neuem aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Dieselbe hinterliess keine Asche. 0,2475 gaben 0,755 CO_2 und 0,2305 HO.

C	83,19
H	10,34
O	6,47

Statt in Chloroform wurde das durch kalten Alkohol ausgezogene Pulver von Gutta-Percha in kochendem Aether gelöst und diese Lösung kochend filtrirt, was sehr viel Schwierigkeit darbietet, da beim Verdampfen des Aethers die Gutta-Percha sich in Häuten absetzt, die das Filter immer verstopfen. Wie gesagt setzt sich beim Erkalten die Gutta-Percha in weissen Flocken ab, meistens wird

die ganze Solution ein dicker Brei. Dieser auf einem Filter gesammelt, erst mit kaltem Aether und nachher mit kaltem Alkohol ausgewaschen, trocknete an der Luft zu einem weissen feinen Pulver. Es wurde noch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Pulver aber war nach dem Trocknen fast ganz in kaltem Aether löslich. Es hinterliess beim Verbrennen keine Asche.

0,256 gaben 0,785 CO_2 und 0,260 HO.

0,307 gaben 0,939 CO_2 und 0,3105 HO.

C	83,58	83,41
H	11,28	11,23
O	5,14	5,36

Die Resultate stimmen gut überein mit:

C	20	83,33
H	16	11,11
O	1	5,56

Der zur Ausziehung dieser Substanz gebrauchte Aether und Alkohol wurde zusammen destillirt, es blieb eine gelbweisse trübe Masse zurück, welche mit kochendem Aether behandelt eine weisse Masse unaufgelöst liess, die in kaltem Alkohol auflöslich war. Diese Substanz, die auch aschenfrei war, gab bei der Analyse die folgenden Resultate, nachdem sie in Luftleere über Schwefelsäure getrocknet war:

0,268 gab 0,599 CO_2 und 0,229 HO.

C	60,95
H	9,41
O	29,64

Die ätherische Solution hinterliess beim Verdampfen eine gelbweisse Masse, welche in kochendem Alkohol löslich war, aus welcher Lösung bei der Abkühlung ein grosser Theil sich abschied als ein gelbweisses Pulver, das im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wurde und aschenfrei war.

0,2685 gab 0,779 CO_2 und 0,252 HO.

C	79,12
H	10,42
O	10,46

Diese Resultate stimmen überein mit der Formel:

C ₂₀	78,96
H ₁₆	10,52
O ₂	10,52

Der Umstand, dass die Materie, die aus dem kochenden Aether sich absetzt, beim Trocknen an der Luft in fein pulvrigen Zustande wieder in Aether löslich wird, brachte mich auf den Gedanken, dass die ursprüngliche Materie der Gutta-Percha durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werde. Darum wurde die durch Wasser und Salzsäure ausgezogene Gutta-Percha in kochendem Aether gelöst; das beim Erkalten Abgeschiedene schnell ausgepresst, wieder in kochendem Aether gelöst, das Abgeschiedene auf einem Filter mit kaltem Aether und nachher mit kaltem Alkohol ausgezogen, wodurch die Masse gallertartig wurde. Diese gallertartige Masse im Wasserbade erhitzt coagulirte; das Coagulum wurde bei 100° C. getrocknet und zeigte sich alsdann als eine durchsichtige, etwas gelbe, fast farblose aschenfreie Masse, die bei der Analyse gab: 0,200 gab 0,6365 CO₂ und 0,211 HO.

C	86,80
H	11,72
O	1,48

Diese Analyse gab mir die Ueberzeugung, dass die ursprüngliche Materie der Gutta-Percha sauerstofffrei ist. Um mich davon zu überzeugen, wurde die nämliche Operation mit dem Unterschiede ausgeführt, dass die Gutta-Percha 5 Mal in kochendem Aether gelöst und jedesmal das beim Abkühlen Abgeschiedene schnell ausgepresst wurde, das letzte Mal wurde das Ausgepresste gleich auf 100° erhitzt, wodurch es zu einer durchsichtigen, farblosen, aschenfreien Masse schmilzt, welche in diesem Zustande viel weniger als in fein pulvrigen Zustande der Oxydation unterworfen ist. Die Resultate der Analysen waren:

0,192 gaben 0,619 CO₂ und 0,204 HO.

		Berechnet.	
C	88,02	20	88,23
H	11,80	16	11,77
O	0,18		

Ich bemerke hierzu, dass die Elementaranalysen mit Ausnahme der zwei letzten mit geglühtem und nachher im trocknen Raume abgekühltem Kupferoxyd gemacht worden sind. Die pulverförmige Substanz wurde in der Röhre mittelst des bekannten korkzieherartigen Kupferdrahtes gemischt. Bei den zwei letzten Analysen wurde die Masse in zwei kleine Stücke zerschnitten und auf einem Platinschiffchen zwischen zwei Lagen warmes Kupferoxyd eingebracht. Die Verbrennung geschah unter fortwährender Durchströmung von Sauerstoff aus einem Gasbehälter.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass in der Gutta-Percha eine sauerstofffreie Substanz vorkommt mit der wahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{16}$, und daneben mehrere Oxydationsstufen dieser Substanz, von welchen meine Untersuchungen mit Bestimmtheit zwei, $C_{20}H_{16}O$ und $C_{20}H_{16}O_2$ gezeigt haben. Ich glaube aber, dass in der Flüssigkeit, die aus dem Baume fliesst, nur der Stoff $C_{20}H_{16}$, für welchen wir den Namen Gutta von Payen beibehalten wollen, und deren Zusammensetzung mit der von Terpeninöl und den isomeren Oelen übereinstimmt, vorkommt, und dass die anderen $C_{20}H_{16}O$ und $C_{20}H_{16}O_2$, und wahrscheinlich eine ganze Reihe solcher Oxydationsstufen durch die Einwirkung der Luft entstehen, unter ihnen die Ameisensäure; denn eine Flasche mit fein gepulverter Gutta-Percha, die seit mehreren Jahren aufbewahrt ist, hat einen sehr starken Ameisensäuregeruch, und das Wasser, womit dieses Pulver ausgezogen worden ist, hat sich durch seine Reactionen als Ameisensäure enthaltend gezeigt. Dieser starken Oxydirbarkeit der Gutta-Percha ist die Aenderung zuzuschreiben, welche die aus Gutta-Percha gefertigten Sachen erleiden. Jedermann weiss, dass Gutta-Perchasachen, wenn sie nicht mit einem guten Firniss überzogen sind, welche Kunst man in England besser versteht, als auf dem Continent, sie mit der Zeit brüchig werden.

Die Eigenschaften der Gutta sind folgende: Als feines Pulver ist sie ganz weiss, fliesst unter 100° C. zusammen und wird durchsichtig; beim Erkalten trübt sie sich etwas

die Trübung wird bei längerem Stehen stärker. Bei 150° C. fängt sie an zu schmelzen und wird eine zähe Masse, bei 180° C. beginnt die Destillation einer öligen Flüssigkeit. Bei 210° ist die ganze Masse mit Dampfblasen gefüllt, die wegen der Zähigkeit der Flüssigkeit schwer entweichen; bei 280° C. fängt ein starkes Schäumen an. Die Gutta-Percha wird durch activen Sauerstoff stark angegriffen, so dass Röhren dadurch sehr schnell durchlöchert werden, was auch der Fall ist mit vulkanisirtem Kautschuk. Ebenso wird die Gutta-Percha durch salzsaures Gas stark angegriffen, sie wird dadurch braunschwarz, schrumpft zusammen und scheint oberflächlich geschmolzen.

Durch Wasser und Salzsäure ausgezogene Gutta-Percha wurde in einer Röhre trockner Salzsäure ausgesetzt. Die braune Masse wurde in Aether gekocht, worin sie zum grössten Theil gelöst wurde, das Ungelöste war eine braune gallertartige Masse, die keine Asche hinterliess und bei 110° C. getrocknet die folgenden Resultate gab:

0,275 gab 0,736 CO_2 und 0,224 HO und 0,301 gab 0,047 ClAg.

C	72,98
H	9,05
O	14,11
Cl	3,86

Der ätherische Auszug wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen, der dadurch braun wurde und beim Verdampfen eine schwarze harzige Substanz hinterliess, die in kaltem Alkohol unlöslich, aber in kochendem Alkohol löslich war. Beim Erkalten schied sich eine klebrige Masse ab, die bei 100° C. getrocknet weich, elastisch und braun erschien.

0,1828 davon im Platinschiffchen verbrannt gaben 0,559 CO_2 und 0,189 HO. 0,7425 gab 0,559 ClAg.

C	83,54
H	11,49
Cl	5,26

welche Resultate ziemlich gut übereinstimmen mit

C	100	83,74
H	81	11,30
Cl	1	4,96

Die letzten Versuche wurden angestellt, um, wo möglich das Aequivalent der Gutta zu ermitteln. Obgleich aber die Resultate der letzten Analyse für die Formel $C_{100}H_{80} + ClH$ sprechen, so kann ich doch dieser einzigen Analyse nicht genug Werth beilegen, um der Gutta statt der Formel $C_{20}H_{16}$ den fünffachen Werth $= C_{100}H_{80}$ zu geben.

XXXVI.

Einige Bemerkungen in Betreff der Theorie der Färberei.

Von

O. L. Erdmann.

Unter dem Titel: „Kritische und experimentelle Beiträge zur Theorie der Färberei, Zürich 1859“, hat Herr Prof. Bolley zu Zürich eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er die verschiedenen Ansichten über die Vorgänge beim Färben einer ausführlichen Kritik unterwirft und die Resultate eigener Versuche über den Gegenstand mittheilt. Dieser verdienstlichen Arbeit folgt eine „Nachschrift“, welche folgendermaassen lautet:

„„Es sind mir heute, nachdem der grössere Theil der vorstehenden Abhandlung schon gedruckt war, das 7. und 8. Heft 1859 des Journ. für prakt. Chem. von O. L. Erdmann u. Werther zugekommen. Aus erstem dieser beiden Hefte erhielt ich Kenntniss von einer Mittheilung von Prof. Erdmann „über die Wirkungsweise der Beizmittel, namentlich des Alauns, beim Färben der Baumwolle“. Ich bin — wäre es auch nur um der Vollständigkeit willen — genöthigt, über die Arbeit, welche der geehrte Herausgeber dieser Zeitschrift mit einem seiner Praktikanten, Mittenzwey, ausführte, hier kurz zu berichten und die folgenden Bemerkungen zu derselben zu machen.

1) Wenn darin gesagt wird: „so sind die Vorgänge beim Färben der Zeuge kaum jemals Gegenstand einer