

Werk

Titel: Neuere Untersuchungen von Harries über Kautschuk und Guttapercha

Autor: Hartmann, Ernst

Ort: Braunschweig

Jahr: 1906

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021 | LOG_0209

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

wurden damals diese beiden Gestirne nicht weiter verfolgt. Ein schon am 28. Novbr. und dann am 1. und 17. Dezbr. 1891 photographierter Planet konnte wenigstens genähert berechnet und bei seiner nächsten Wiederkehr, wo er durch Herrn Charlois in Nizza photographisch gefunden wurde, leicht wieder erkannt werden; er trägt seitdem die Nummer 363.

Ungewöhnliche Bahnen sind unter den vorigjährigen nicht enthalten. Auffälligere Bahnähnlichkeiten liegen in folgenden Fällen vor:

Planet	ω	Ω	i	e	a	
I.	554	124,3°	295,7°	2,9°	0,155	2,375
	142	290,0	292,0	2,2	0,135	2,418
II.	562	257,3°	71,6°	11,1°	0,094	3,017
	529	336,6	65,8	11,1	0,100	3,019
	423	193,8	70,3	11,3	0,034	3,067
III.	563	333,5°	84,9°	10,4°	0,241	2,718
	237	196,4	84,7	9,8	0,070	2,764
	197	243,5	82,2	8,8	0,160	2,739
IV.	555	350,9°	130,9°	2,6°	0,154	3,185
	526	355,9	138,0	2,1	0,142	3,128
	515	288,7	122,0	2,0	0,175	3,115
	431	209,4	117,2	1,8	0,169	3,125
	316	307,5	124,7	2,3	0,139	3,173
	268	58,9	121,8	2,4	0,135	3,093
V.	62	273,3	126,1	2,2	0,176	3,124
	561	302,2°	160,5°	1,5°	0,151	3,184
	461	301,5	156,7	1,4	0,206	3,184

Die Gruppe IV fällt mit den Gruppen XIV vom Jahre 1903 und III von 1904 zusammen; sie enthält jetzt sieben ungefähr in der Bahn des seit 1886 nicht mehr gesehenen Planeten 62 Erato laufende Glieder.

Außer den neuen wurden im Jahre 1905 zu Heidelberg noch etwa 120 der älteren Planeten photographisch aufgenommen, darunter der äußerst kleine und nur selten in den Bereich selbst großer Fernrohre gelangende Planet 228 Agathe, ferner zum ersten Male seit der längere Zeit zurückliegenden Entdeckung die Planeten 355 und 427.

Die meisten der neuen Planetoiden wurden, wie es die Regel ist, im sonnennäheren Teile ihrer Bahn entdeckt. Eine Ausnahme macht der in ziemlich stark exzentrischer Bahn laufende Planet 563 (QK), der sich im Vorjahre fast im größten Abstände von der Sonne befand und der in der Sonnennähe, wenn er im November in Opposition zur Sonne gelangt, 9,5. Größe werden kann bei recht günstiger Stellung. Daß er bei solchen Gelegenheiten, die sich fast genau alle neun Jahre wiederholen — die letzte hat im Herbst 1902 stattgefunden —, bis jetzt der Entdeckung entgangen ist, ist recht merkwürdig.

Es sei hier noch gesagt, daß in dem vom Pariser Bureau des Longitudes herausgegebenen „Annuaire“, das sich durch die Reichhaltigkeit seiner kalendarischen, astronomischen, statistischen, physikalischen und chemischen Angaben und durch wertvolle wissenschaftliche Aufsätze von Fachleuten auszeichnet und trotzdem sehr billig ist, eine ausführliche Tabelle der Bahnelemente und Entdeckungsdaten der Planetoiden enthalten ist. Die Tabelle ist von Herrn L. Schulhof in Paris aufgestellt, der durch seine außergewöhnliche rechnerische Tätigkeit eine große Anzahl von Planetoiden, wie auch von höchst interessanten periodischen

Kometen gesichert hat. Namentlich war Herr Schulhof im siebenten und achten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts bemüht, Herrn Palisa in Pola und dann in Wien die Aufsuchung der Planetoiden zu erleichtern, wobei er namentlich die schwierigeren Aufgaben mit Erfolg zu lösen wußte. Nur ein kleiner Planet, auf dessen Bahnbestimmung Herr Schulhof viel Mühe verwendet hat, ist bis jetzt nicht wiedergefunden worden, es ist dies die im November 1875 von Herrn Palisa entdeckte Scylla (155), die überhaupt nur fünfmal in 14 Tagen beobachtet war. Immerhin würden jene Rechnungen bei einer zufälligen Wiederentdeckung dieses Gestirns die Identität sehr leicht erkennen lassen. Hoffentlich kann bald die Auffindung dieses hinsichtlich seiner Bahn nicht uninteressanten Planeten gemeldet werden.

Neuere Untersuchungen von Harries über Kautschuk und Guttapercha.

Bisher war über die chemische Konstitution des Kautschuks und der Guttapercha nur sehr wenig bekannt. Man wußte, daß beiden Körpern in reinem Zustande die Formel $[C_{10}H_{16}]_x$ zukam, aber über die Größe des Molekulargewichtes und die Bindungsverhältnisse der Atome war man im Unklaren. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Kautschuk erhielten Weber¹⁾ und später Harries²⁾ Nitrosite, die aber ihrem weiteren Abbau große Schwierigkeiten entgegensetzten, so daß auch sie für die nähere Konstitution keine Anhaltspunkte geben konnten. Herr Harries³⁾ versuchte nun, durch Oxydation mit Permanganat Abbauprodukte des Parakautschuks zu erhalten. Er bekam als Reaktionsprodukt einen Körper, der die Löslichkeitsverhältnisse des Kautschuks nicht mehr zeigte, dessen Analyse aber noch zu der Formel $C_{10}H_{16}$ führte. Wahrscheinlich hatte sich durch die Behandlung mit Permanganat nur die Molekulargröße geändert, der Kautschuk war depolymerisiert worden.

Herr Harries kam nun im Laufe seiner Untersuchungen über die Oxydationswirkungen des Ozons, bei denen er auch die Ozonide entdeckte⁴⁾, dazu, die Einwirkung des Ozons auf Parakautschuk zu studieren. Er benutzte für seine Versuche ein Präparat, welches durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol und nachfolgende Extraktion mit Aceton auf das sorgfältigste gereinigt worden war. Dieser Kautschuk wurde nun in Chloroformlösung mit Ozon behandelt. Herr Harries erhielt ein farbloses, explosives Öl, welches die Eigenschaften der Ozonide zeigte und sich durch Lösen in Essigester und Fällen mit Petroläther reinigen ließ. Die Elementaranalyse des Ozonids führte zu der Formel $C_{10}H_{16}O_6$, es waren also zwei Moleküle Ozon angelagert worden, was auf das Vorhandensein von zwei Doppelbindungen in dem Atomkomplex $C_{10}H_{16}$ deutete. Die Molekulargewichts-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1947 (1902).

²⁾ Ibid. 35, 3256, 4429 (1902); 36, 1937 (1903).

³⁾ Ibid. 37, 2708 (1904).

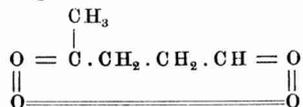
⁴⁾ Rdsch. XXI, 93.

bestimmung des Ozonids führte zu der Formel $C_{10}H_{16}O_6$.

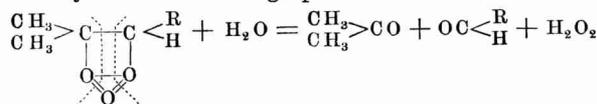
Wichtig für die Erkennung der näheren Struktur des Ozonids war sein Verhalten gegen Wasser. Wird es mit diesem erhitzt, so spaltet es sich in einen Aldehyd, den Herr Harries als Lävulinaldehyd



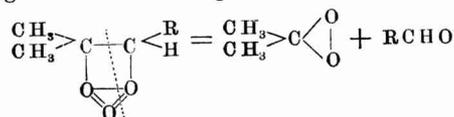
erkannte, und einen sauren Körper, den er anfangs für eine Säure der Bernsteinsäurereihe ansah, aber bald als eine Art Peroxyd des Lävulinaldehyds erkannte, dem folgende Konstitution zukam:



Außerdem fand sich in dem Reaktionsprodukt noch Lävulinsäure, welche augenscheinlich durch Oxydation aus dem Aldehyd entstanden war; andere Produkte waren nicht nachweisbar. Herr Harries hatte bereits früher¹⁾ gezeigt, daß die Ozonide mit Wasser in Aldehyde bzw. Ketone gespalten werden, z. B.:

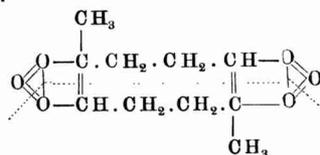


Um die Bildung obigen Peroxyds erklären zu können, muß man annehmen, daß die Spaltung auch in folgender Weise erfolgen kann:



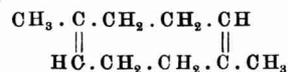
Das Peroxyd selbst zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Lävulinsäure und Wasserstoffsperoxyd.

Da nun Lävulinaldehyd das direkte einzige Spaltungsprodukt des Kautschukozoneids ist, muß der Kohlenwasserstoff selbst aus einem Kohlenstoffring und nicht, wie man bisher annahm, aus einer offenen Kette bestehen. Für das Ozonid kommt nach den aus Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmung und Spaltung erhaltenen Ergebnissen nur folgende Formel in Betracht:



Die Spaltung mit Wasser würde dann in der durch die punktierte Linie angedeuteten Weise erfolgen.

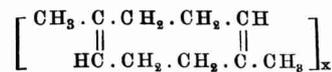
Hieraus muß man schließen, daß im Kautschukkohlenwasserstoff selbst ein hydrierter Achtring vorhanden ist, dem folgende Struktur zugeschrieben werden muß:



Da nun aber die Löslichkeitsverhältnisse und alle Eigenschaften des Kautschuks darauf hindeuten, daß er ein hohes Molekulargewicht hat, so muß man an-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 839, 842, 845 (1904); Rdsch. XXI, 93.

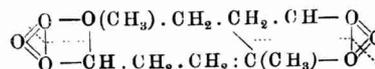
nehmen, daß er ein Polymerisationsprodukt obigen Ringes ist, also



Dieses Formelbild steht im Einklang mit den chemischen Eigenschaften des Parakautschuks. Es sind zwei Doppelbindungen vorhanden, woraus sich die Bildung des Diozoneids, sowie das Verhalten gegen Halogene und Halogenwasserstoff erklärt. Da kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist, muß der Parakautschuk optisch inaktiv sein; bisher ist auch weder bei dem Kohlenwasserstoff selbst, noch bei seinen Derivaten eine Drehung des polarisierten Lichtes beobachtet worden.

Herr Harries stellt auf Grund dieser Untersuchungen eine Theorie auf über die Bildung der Kautschukarten in den Pflanzen. Er nimmt an, daß die Zuckerarten, namentlich die Pentosen, in den Pflanzen zunächst zu dem Rest (C_5H_8) reduziert und dann zu $(C_{10}H_{16})_x$ polymerisiert werden, ähnlich wie Cellulose und Stärke Multianhydride des Traubenzuckers sind. Die Spaltung des Kautschukozoneids in Lävulinaldehyd weist ebenfalls auf die nahe Verwandtschaft zu den Zuckerarten hin, denn die Lävulinsäure hat ja den Namen bekommen, weil sie aus einer Zuckerart, der Lävulose, dargestellt wird.

Herr Harries¹⁾ dehnte seine Untersuchungen nun auch auf die Guttapercha aus, die mit dem Kautschuk große Ähnlichkeit hat. Durch Behandeln mit Ozon erhielt er ebenfalls ein Ozonid von der Formel $C_{10}H_{16}O_6$, dessen Eigenschaften und Molekulargewicht mit dem des Parakautschuks übereinstimmen, und welches mit Wasser dieselben Spaltungsprodukte gab, nämlich Lävulinaldehyd, Lävulinsäure und Lävulinaldehyddiperoxyd. Aber die Mengenverhältnisse waren andere. Während man aus 5 g Kautschukozoneid 2,3 g Aldehyd und 1 bis 1,5 g Säure bekam, erhielt man aus 5 g Guttaperchaozoneid 1,3 g Aldehyd und 2,9 g Säure, das Verhältnis war also gerade umgekehrt. Kautschuk und Guttapercha können demnach auf dieselbe Grundsubstanz, den bereits oben erwähnten hydrierten Achtring, das 1,5-Dimethylcyclooctadien-(1,5), zurückgeführt werden. Das verschiedene Verhalten bei der Spaltung muß seinen Grund in der Konstitution der Ozonide haben. Beide sind verschieden, und zwar wahrscheinlich stereoisomer. Die Spaltung erfolgt diesmal wahrscheinlich in folgendem Sinne:



Bei den Ozoniden kann man sich zwei stereoisomere Formen denken, denn die Ozonid- und Methylgruppen können cis oder trans zur Ringebene stehen, der Kohlenwasserstoff selbst ist aber durchaus symmetrisch. Die Bildung stereoisomerer Formen muß also durch die Art des Zusammentritts der Moleküle bei der Polymerisation bedingt sein.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 3985 (1905).