

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 42.

Ueber Säure- und Verseifungszahlen einiger Copale.

Von W. Lippert und H. Reissiger.

Aus dem in diesem Jahre erschienenen Werke K. Dieterich's „Analyse der Harze, Verlag J. Springer, Berlin“ ist es ersichtlich, dass für eine ganze Reihe von Copalen, die in der Technik (besonders für die Lackfabrikation) Verwendung finden, analytische Zahlen wie z. B. Säure-, Verseifungszahlen etc. noch nicht oder nur theilweise veröffentlicht sind. So scheint z. B. von dem werthvollen und in grossen Mengen verarbeiteten Cowrycopal kein eingehendes Analysenmaterial vorzuliegen, ebenso von dem Brasilcopal; und von dem gleichfalls sehr wichtigen Manilacopal, der wohl am meisten in der Lacktechnik verwendet wird, sind nur dürftige Notizen vorhanden. Eine ganze Reihe von Zahlen sind ferner unter dem Collectivnamen Copal veröffentlicht worden ohne jegliche nähere Bezeichnung des betr. Copals. Dass derartige Zahlen ohne jeden Werth sind, liegt auf der Hand, und mit Recht weist A. Tschirch in seinem soeben erschienenen Werke „Die Harze und Harzbehälter, Leipzig, Gebr. Bornträger“ pag. 287 darauf hin, „dass dadurch die an und für sich schon grosse Confusion nur noch vermehrt wird“. Ferner sind sämmtliche Vorschriften und Recepte in den Fachbüchern der Lack- und Firnißfabrication so gut wie werthlos, wenn die betreffende Sorte Copal nicht genau definiert ist. Zu was für verschiedenen Producten man durch derartige Recepte unter Umständen gelangen kann, darüber hat der Eine¹⁾ von uns bereits berichtet. Irgend welche Bestimmungen ohne nähere Angabe des Copals sind daher absolut bedeutungslos.

Zur Bestimmung der Säurezahl wählten wir den Weg der directen Bestimmung. Ähnlich verfahren, wie bereits bekannt: Kremel, Williams, v. Schmidt und Erban, E. und K. Dieterich²⁾ etc. Als ziemlich allgemeines Lösungsmittel verwandten wir Alkohol-Chloroform und Äther-Alkohol.

¹⁾ Lippert, Chem. Revue 1898, 233.

²⁾ Analyse der Harze, 123. Dort ist die ganze Litteratur zusammengestellt.

1 g³⁾) des äusserst fein gepulverten Copals wird zunächst mit 10 ccm Chloroform oder 25 ccm Äther übergossen. Nach einigen Stunden können dann 25 ccm Alkohol (ein grösserer Zusatz bewirkt oft Ausscheidung) zugesetzt und gelinde auf dem Wasserbade erwärmt werden. Tritt keine Lösung ein, so ist auf Löslichkeit in Äther zu prüfen und gegebenenfalls in gleichen Theilen Alkohol und Äther zu lösen. Man achte darauf, dass der Copal wirklich gelöst ist und lasse sich nicht durch die Eigenschaft, in manchen Flüssigkeiten nur aufzuquellen, täuschen, wodurch die feinen Partikelchen so gut wie farblos werden und somit der Beachtung entgehen. Das von Flemming⁴⁾ als allgemeines Lösungsmittel für Harze vorgeschlagene Dichlorhydrin liess sich nicht verwenden, da die meisten Copale, wie bereits Valenta⁵⁾ berichtete, sich erst beim Erhitzen unter starker Braunfärbung darin lösen. War zum Lösen des Copals ein gelindes Erwärmen nötig, so lasse man vor dem Titirien erst wieder erkalten, da sonst die bekannte Zersetzung des Chloroforms durch das Alkali zu Ameisensäure eintreten würde. Als Titirflüssigkeit benutzten wir $\frac{1}{2}$ N.-alkohol. Kalilauge mit Phenolphthalein.

Bei der Bestimmung der Verseifungszahl war die Verwendung von Chloroform ausgeschlossen. Wir mussten uns daher mit der Lösung resp. theilweisen Lösung in Alkohol und Äther begnügen, wozu dann 25 ccm alkohol. Kali gesetzt und dann in der üblichen Weise auf dem Wasserbade ca. $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt wurde.

Die von Henriques⁶⁾ vorgeschlagene „kalte Verseifung“, die sich in der Analyse der Fette so gut bewährt hat, gab für die Copale keine brauchbaren Resultate. Besonders störte bei der Rücktitration die Bildung fester Harzkuchen den Umschlag. Während diese Kuchen sich bei den Fetten durch Erwärmen leicht wieder lösen lassen,

³⁾ Henriques, Chem. Rev. 1897, Heft 10, schlägt für Fette 2–4 g vor. Für Copale genügt jedoch vollkommen 1 g.

⁴⁾ D. R. P. 84 146.

⁵⁾ Analyse der Harze, 24.

⁶⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1895 Heft 24, 1896 Heft 8, 14, 1897 Heft 12, 13; Chem. Rev. 1897 Heft 10.

ist hier meistens anhaltendes Erhitzen bis zum Sieden nötig, wodurch der Vortheil, den die kalte Verseifung bietet, wieder verloren geht.

Leider konnten wir nur für einen Theil von den hier zur Untersuchung vorliegenden Copale die V. Z. bestimmen, da wir an der Fortsetzung der Versuche gehindert wurden.

Angolacopal. Für den weissen Copal stimmt die S. Z. 59—61 mit der von Williams ermittelten 57 überein, während wir für den rothen eine bedeutend höhere 90 fanden. Die V. Z. 148—152 steht in Übereinstimmung mit der von v. Schmidt und Erban, die ebenfalls 148 angeben, während Williams einen niedrigeren Werth gefunden hat.

Angosturacopal. Prachtvolle, glasige gelbe Stücke, ähnlich wie Zanzibar, doch ohne „Gänsehautbildung“. S. Z. 48.

Benguelacopal. Die „elect“ bezeichnete Handelssorte bildet gelbe, klare, kugelige Stücke, während die gewöhnliche durch Schmutztheile verunreinigt ist. Letztere gereinigt geben eine höhere S. Z. als erstere. Die V. Z. wurde bei 111—126 gefunden.

Brasilcopal. Prachtvolle, glasige, schwach gelb gefärbte Kugeln. Die geringeren Sorten sind röthlicher gefärbt, oft mit Schmutz versetzt und von unregelmässiger Form. S. Z. und V. Z. stimmen überein, so dass der Brasilcopal als esterfrei gelten kann.

Camerooncopal. Eingehend darüber berichtete E. Gilg, Chem. Rev. 1898, 155, 172. Leicht löslich in Alkohol, sowie in Alkohol-Chloroform. In beiden Lösungen wurden übereinstimmende S. Z. 106—109 gefunden.

Cowrycopal. Nie kommen ganz klare weisse Stücke vor. Selbst die glasigsten hellsten Sorten sind getrübt. Diese haben eine etwas höhere S. Z. 81, während die gewöhnlich im Handel vorkommenden Sorten, welche durchweg stark getrübt sind, niedrigere Werthe, und zwar unter einander gut übereinstimmende Zahlen bei 64 geben. Die von Williams⁷⁾ angegebene V. Z. 64,2 deckt sich mit unserer S. Z. Selbst ein dunkler, chocoladenfarbener Cowrycopal, der sich durch grosse Härte auszeichnet und für eine besondere Art angesehen wird, gab annähernd gleiche S. Z. 65—70. Die V. Z. fanden wir bei 95—109.

Dammarharz. Nach K. Dieterich⁸⁾ soll die directe Titration oft zu niedrige

Werthe geben. Wir fanden jedoch bei sehr scharfem Umschlag in Lösungen von Äther-Alkohol bei vielen Sorten gut übereinstimmende Zahlen, die sogar über 30 lagen. Nach den Untersuchungen von Graf, Tschirch und Glimann⁹⁾ ist Dammar esterfrei und enthält ca. 23 Proc. Dammarolsäure $C_{56}H_{80}O_8$, wonach sich die theoretische S. Z. zu etwa 30 berechnen würde; jedoch dürfte nach unseren Ermittlungen der Grenzwerth bis zu 35 gerückt werden müssen. Bekanntlich hat, wie K. Dieterich hervorhebt, die Bestimmung der S. Z. beim Einkauf von Dammarpulver praktischen Werth, da dieses vielfach mit Colophonium (besonders weisses Windowglassharz) verfälscht wird und somit die S. Z. je nach der Menge der Verfälschung in die Höhe gerückt wird. Bei der Verarbeitung zu Lacken dagegen wird der Dammar nicht, wie K. Dieterich berichtet, wie die Copale geschmolzen, sondern er wird direct in Terpentinöl in der Wärme bei 145—150° gelöst. Dabei muss er sich vollkommen und klar mit möglichst wasserheller Farbe auflösen, und sind die in diesem Sinne gemachten Proben für seine Werthbestimmung maassgebend. Am meisten geschätzt wird im Handel der Batavia-Dammar, da er die hellsten und durchsichtigsten Lösungen giebt, während Padang-Dammar bei sonstiger weisser Farbe meistens milchig getrübte Lösungen liefert.

Madagaskar- und Zanzibarcopal. Nach Gilg (a. a. O.) steht der Madagaskarcopal dem werthvollen Zanzibar am nächsten. In Härte und Farbe kommt er diesem fast gleich. Unterschieden kann er von diesem dadurch werden, dass ihm die dem Zanzibar charakteristische Gänsehaut fehlt. Ferner ist er in kurzer Zeit in Alkohol-Chloroform fast vollkommen löslich, während Zanzibar in den meisten Lösungsmitteln nur theilweise löslich ist. Es haben aber Tschirch¹⁰⁾ und Stephan gezeigt, dass mit der Zeit auch der Zanzibar selbst in Alkohol völlig löslich wird, indem sie ihn damit etwa 8 Wochen stehen liessen. Die von uns für Madagaskar ermittelte S. Z. 60 stimmt mit der von K. Dieterich¹¹⁾ für Zanzibar auf kaltem Wege S. Z. ind. 60—65 ermittelten überein, so dass man auch dadurch auf die Ähnlichkeit beider Copale schliessen könnte. Da aber nach Tschirch und Stephan der Zanzibarcopal esterfrei ist und ungefähr ca. 80 Proc. Trachylolsäure $C_{56}H_{88}O_8$ und ca.

⁷⁾ Chem. Rev. 1899, 21.
⁸⁾ Analyse der Harze 127.

⁹⁾ Harze und Harzbehälter 259 resp. Arch. d. Pharm. 1896, 587.

¹⁰⁾ Harze und Harzbehälter 286, resp. Arch. d. Pharm. 1896, 553.

¹¹⁾ Analyse der Harze 123.

4 Proc. Isotrachylolsäure enthält, so würde sich die theoretische S. Z. auf 100—105 stellen und der von K. Dieterich ermittelte Werth zu niedrig sein. Bei der warmen Verseifung des Zanzibarcopals erhielten wir dagegen Zahlen 88—102, die sich mit der theoretischen S. Z. decken. Ebenso erhielten v. Schmidt und Erban die V. Z. 92, während Kremel bei der directen Bestimmung der S. Z. die hohe Zahl von 80—85 erreichte. Die S. Z. für Zanzibarcopal dürfte demnach durch die warme Verseifung zu ermitteln sein.

zu bemerken, dass jeder Manilacopal, selbst die härteren, glasigen Stücke in Alkohol leicht löslich sind. Die S. Z. wurde bei den verschiedenen hellen Sorten zwischen 103 bis 111 gefunden, während weichere Sorten S. Z. von 144—148 ergaben, also bedeutend höher ausfielen und mit William's ermittelten Werthen übereinstimmen. Die von Kremel ermittelte niedrige S. Z. 15,4 für weisses Dammar¹²⁾, das bekanntlich identisch mit Manilacopal von *Vateria indica* sein soll, dürfte demnach auf einer Verwechslung beruhen. Die V. Z. ermittelten wir zu 147—152.

Säurezahlen.

t. l. = theilweise löslich. f. l. = fast löslich. v. l. = vollkommen löslich. w. l. = wenig löslich.

Copale	Lösungsmittel			Nach Kremel	Nach Williams	Nach v. Schmidt u. Erban
	Alkohol	Aether-Alkohol	Chloroform- Alkohol			
Angola weiss . . .	—	59—61 t. l.	—	—	57	Angola-
Angola roth . . .	—	81—82 t. l.	90 f. l.	—	60	u. Zanzibarcopal
Angostura	—	28—35 w. l.	48 f. l.	—	—	wurden in ge- schmolzenem
Benguela elect . . .	25—30 w. l.	61—62 t. l.	—	—	—	Zustande unter- sucht.
Benguela gew. . . .	—	84—87 t. l.	—	—	—	—
Brasil elect	—	t. l.	153—158	—	—	—
Cammeroon	106—109 heiss v. l.	—	106 v. l.	—	—	—
Cowry elect	—	81 v. l.	—	—	—	—
Cowry hell gew. . . .	—	64 v. l.	63 v. l.	—	—	—
Cowry dunkel	—	66,5—70 v. l.	68—70 v. l.	—	—	—
Dammar	—	33—35 v. l.	—	31—34	22—26	33
Madagaskar	—	25—30 w. l.	60 v. l.	—	—	—
Manila elect	103 v. l.	105—111 v. l.	103—108 v. l.	—	136	—
Manila spritlöslich .	144—148 v. l.	—	Wiederg. S. Z. 102—108	—	Borneo 144	—
Sierra Leone	—	78—82 v. l.	—	—	84	—

Verseifungs- und Ätherzahlen.

Copale	V.-Z.	V.-Z. nach Williams	V.-Z. nach v. Schmidt u. Erban	Aether- zahl
Angola roth . .	148—152	136	148	58—62
Benguela elect	111—126	—	—	50—64
Brasil elect . .	148—157	—	—	1—5?
Cowry hell gew.	95—109	64,2	—	32—39
Manila elect . .	147—152	179—188	—	44—50
Zanzibar	88—102	—	92	—

Manilacopal. Diesen Copal haben wir etwas näher untersucht. Er unterscheidet sich von dem Cowrycopal, neben dem er einer der wichtigsten Copale für die Lackindustrie ist, durch klarere, hellere, fast weisse Sorten, die aber auch im Kern stets etwas getrübt sind. In Bezug auf Härte steht er ihm jedoch weit nach, auch kommt der Copal in sehr verschiedenen Qualitäten in den Handel. Dunkelbraune, glasige Stücke werden oft als „Borneocopal“, während kleinstückige mit Schmutz versetzte, weiche Waare, die schon durch die Sonnenhitze zusammenbackt, im Handel als „spritlöslicher Manilacopal“ bezeichnet wird. Hierbei ist jedoch

Nach K. Dieterich¹³⁾ und Tschirch¹⁴⁾ gehört der Manilacopal zu den Dipterocarpenharzen und nehmen diese Forscher daher an, dass er analog den Dammarsorten esterfrei sein dürfte. Wir haben daher, wie Henriques¹⁵⁾ für Colophonium, die „Wiedergefundene S. Z.“ bestimmt.

Da das durch Salzsäure ausgeschiedene Harz hartnäckig Mineralsäure zurückhält, wurde ein Überschuss von Salzsäure möglichst vermieden. Die nach der Bestimmung der V. Z. neutralisierte Lösung wurde mit Wasser verdünnt, Alkohol und Äther auf dem Wasserbade abdestillirt und vorsichtig tropfenweise mit Salzsäure so lange versetzt, bis das Filtrat keinen Niederschlag mehr gab. Die Niederschläge wurden dann auf einem Filter vereinigt und sorgfältig ausgewaschen. Da es sich herausstellte, dass die wieder ausgeschiedenen Säuren nur schwierig sich in Ätheralkohol lösten, dagegen leicht

¹²⁾ Analyse der Harze 126.

¹³⁾ Analyse der Harze 119.

¹⁴⁾ Harze und Harzbehälter 264.

¹⁵⁾ Chem. Rev. 1899, 106.

bei Zusatz von Chloroform, so wurde das regenerirte Harz in Alkoholchloroform gelöst. Die W. S. Z. 102—108 stimmt mit der eigentlichen sehr gut überein, so dass der Manilacopal sich thatsächlich als esterfrei erweist. Die erhaltene Ätherzahl 44—50 verdankt wahrscheinlich ihre Existenz analog dem Colophonium, wie Henriques gefunden hat, lactonartiger Bindung.

Sierra Leone copal. Kleine, helle kugelige Stücke. Die geringeren Sorten durch Verunreinigungen dunkel, resp. schwarz gefärbt. S. Z. 78—82. Diese Zahl stimmt mit der von Williams ermittelten überein.

Wenn wir noch einmal einen Blick auf die Werthbeurtheilung der Copale werfen und besonders ihre Verwendung zur Lackfabrikation dabei im Auge behalten wollen, so wird man finden, dass die quantitativen Reactionen, so wichtig sie auch sind, doch erst in zweiter Linie in Betracht kommen und der praktischen Schmelzprobe der Vorrang gebührt. Da die Copale fast sämmtlich behufs ihrer Lösung in fetten und ätherischen Ölen zu Lacken erst einen Schmelzprocess durchmachen müssen, den wir chemisch als eine „Brenzreaction“ auffassen können, und je nach der Art des Schmelzens und der Qualität des Copals ein mehr oder weniger verschiedenes Product resultirt, so ist es ersichtlich, dass die Schmelzprobe ausschlaggebend ist. Über den Vorgang des Schmelzens und über die Stoffe, die dabei gebildet werden, ist so gut wie nichts gearbeitet worden. In zweiter Linie kämen dann die quantitativen Reactionen des Rohproductes in Betracht, die zur Identificirung und zur Aufdeckung von Verfälschungen, hauptsächlich bei Copalstaub dienen würden. Besonders werden diese Zahlen dann von Wichtigkeit sein, wenn auch die chemische Constitution der meisten gebräuchlichen Copale erforscht ist, so dass man sicher ist, dass die ermittelten Zahlen wirklich ihre Entstehung dem verdanken, was sie vorstellen.

Von praktischer Bedeutung, und zwar schon jetzt, ist ferner die Bestimmung der S. Z. bei den Estern des Colophoniums, den künstlichen Harzen, worauf zum Schluss noch kurz eingegangen werden möge. Die Harzsäuren des Colophoniums lassen sich bei höherer Temperatur leicht mit alkoholartigen Körpern, besonders Glycerin verestern, am vortheilhaftesten im Vacuum (D.R.P. Dr. E. Schaal). Diese Harzester haben copalartigen Charakter und werden wegen ihrer „Neutralität“ vielfach in der Lackfabrikation zur Herstellung säurefreier Lacke für Metallüberzüge verwandt. Je heller die Farbe, je grösser die Härte und je geringer die S. Z.,

desto besser die Qualität. Es hat sich gezeigt, dass fast sämmtliche Ester, die uns zur Untersuchung vorlagen, nie wirklich ganz neutral waren und S. Z. von 17—45 erhalten wurden. Da die Harzester sich nur äusserst schwierig (selbst durch alkoholische Kalilauge nicht) wieder verseifen lassen, so genügt es, zur Bestimmung der S. Z. ca. 1 g des Esters mit ca. 50 ccm neutralem Alkohol auf dem Wasserbade bis zum Sieden zu erwärmen, wobei der Ester schmilzt und die ungebundenen Säuren gelöst werden. Die Titration geschieht dann weiter auf übliche bekannte Weise. Von einem guten Ester ist zu verlangen, dass er eine möglichst geringe S. Z. besitzt und die Zahl 20 nicht überschreitet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Lackfabrik F. A. Lippert in Halle a. S. begonnen und im chemischen Laboratorium des technischen Instituts in Cöthen zu Ende geführt.

Zur Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen. Von Hugo Ditz.

Ein Verfahren, um Metakresol in Kresolgemischen zu bestimmen, das bezüglich der Verwendung der letzteren zur Herstellung von „Cresylit“ von technischer Bedeutung ist, hat Dr. F. Raschig in dieser Zeitschrift Heft 31 S. 759 beschrieben. Der Umstand, dass dasselbe zu seiner Durchführung bei einiger Übung nach Angabe des Verfassers immerhin 5 Stunden in Anspruch nimmt und eine Anzahl von Operationen ausgeführt werden müssen, veranlasst mich, auf das vor ca. einem Jahre von mir und F. Cedivoda angegebene¹⁾ diesbezügliche Verfahren hinzuweisen. Dasselbe beruht auf dem verschiedenen Bromaufnahmevermögen der isomeren Kresole und gestattet u. A. auch, in einem Gemische der drei isomeren Kresole das Metakresol einerseits, die Summe von Ortho- und Parakresol andererseits quantitativ zu bestimmen. Das Verfahren ist nur anwendbar bei reinen Kresolgemischen, also nur bei vollständiger Abwesenheit von Phenol und Xylenolen. Ist letztere Bedingung erfüllt, so giebt das Verfahren bei rascher Ausführung sehr genaue Resultate. Bei Einhaltung bestimmter, im Folgenden angegebener Verhältnisse nehmen das Ortho- und Parakresol je zwei Bromatome auf, verbrauchen bez. zwei Moleküle Brom, während

¹⁾ Diese Zeitschrift 1899, 873, 897.