

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XI. Jahrgang 1881.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1881.

~
In Commission bei G. Franz.

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 8. Januar 1881.

Herr A. Vogel trägt vor:

„Beitrag zur Kenntniss des Copal's.“

Bei den so überaus verschiedenen Copalsorten des Handels ist die bisher übliche einfache Bezeichnung „Copal“ thatsächlich viel zu allgemein gefasst.

Schon Berzelius erwähnt in seinem Lehrbuche¹⁾ drei Sorten von Copal. Die eine findet sich nach seiner Angabe in Westindien, eine andere in Ostindien, eine dritte endlich wird auf der Küste von Guinea aus dem Sande gegraben. Später beschreibt Schindler²⁾ unter den im Handel vorkommenden Copalsorten ostindischen, auch afrikanischen oder weichen Copal. Altes Terpentinöl äussert auf denselben geringe Einwirkung, frischeres löst ihn zu gleichen Gewichtstheilen, und rektificirtes oder mit Schwefel digerirtes Terpentiöl kann das doppelte Gewicht davon auflösen. In altem Rosmarinöl quillt dieser Copal nur auf,

1) Bd. VII. S. 53.

2) Le Technologiste, Fevr. 1850. S. 238.

von frischem Rosmarinöl dagegen wird er in jedem Verhältnisse klar gelöst. Der nämliche Autor führt dann westindischen oder amerikanischen, auch harten Copal an. Von letzterem löst selbst absoluter Alkohol nur sehr geringe Mengen auf. Rectificirtes Terpentinöl löst auch nach langer Digestion nur geringe Quantitäten davon auf, selbst frisches Rosmarinöl bringt diese Sorte nur zum Aufquellen, ohne sie zu lösen. Westindischer, auch Insektencopal verhält sich zu Lösungsmitteln wie der harte, ohne aber dessen nützliche Eigenschaften zu besitzen, so dass er kaum brauchbar erscheint.

Auch über Ursprung und Heimath der Copale war man lange Zeit nichtsweniger, als im Klaren. Eine genaue und ausführliche, von grosser Sachkenntniss zeugende Nachricht darüber gibt uns erst C. H. Worlée¹⁾. Er unterscheidet

1. Copal von Zanguebar, ostindischen, Bombay-, Salem-Copal. Letzterer ist der härteste von allen Sorten und liefert den dauerhaftesten Lack, weshalb er in England fast ausschliesslich zur Herstellung des bekannten englischen Wagenlacks benützt wird. Fast ebenso hart wie Bernstein lässt er sich in ähnlicher Weise bearbeiten und findet daher auch zu Schmuck- und Drechslerarbeiten Anwendung.

Diesem an Werth und Eigenschaften sehr nahe stehend, ist der Copal von Benguela, etwas geringer der Copal von Angola und jener von Accra, der den Uebergang zu den weicheren bildet.

2. Westafrikanische Copalsorten. Zu diesen gehört in erster Linie der Kugelcopal, gewöhnlicher westindischer genannt, obgleich er zum grössten Theil von Afrika's Westküste und nur in verhältnissmässig geringer Menge von Westindien, Brasilien und Mittelamerika exportirt wird. Er ist sehr weich, bedarf nicht so grosser Hitze beim

1) Polytechnisches Notizblatt 1864. Nro. 1.

Schmelzen und liefert sehr helle Lacke. Australien erzeugt den Kowrie-Copal, der in grösster Menge im Handel anzutreffen ist. Härter als der vorige gibt er einen sehr brauchbaren Lack.

3. Copal von Manilla in zwei Sorten. Der harte ist sehr ähnlich dem Kowrie-Copal, aber etwas härter und schwerer schmelzbar, als dieser. Der weichste und berüchtigste ist der weiche Manilla-Copal. Diess ist die einzige Sorte, die ohne vorher durch Schmelzen in ihrer chemischen Constitution verändert zu sein, sich in Alkohol lösen lässt. Er gibt übrigens einen glänzenderen und härteren Lack, als Sandarak und ist ausserdem vollkommen farblos.

Anknüpfend hieran bespricht Henkel¹⁾ ebenfalls die Copalsorten und einige verwandte Harze Ostindiens.

1. Afrikanischer Copal. Hierher gehört der an der Ostküste von Afrika und Madagaskar gesammelte von *Hymenaea verucosa* und *Trachylobium Petersionum* Klotzsch abgeleitete und fälschlich als ostindischer Copal bezeichnete. Ferner die von der Westküste Afrika's exportirten Sorten, Angola-, Zanzibar-, Sierra-Leone-, Sudan-, Cowara-, Congo-Copal. Daniell behauptet auf Grund eigener Anschauung an Ort und Stelle, dass der sogenannte Benguela-Copal sich der Qualität nach den geringeren Sorten des Sierra Leone-Copal nähere.

2. Amerikanischer Copal. Er umfasst die weicheren und geringeren Copalsorten, wie den mexikanischen, brasilianischen und südamerikanischen Copal.

3. Australischer Copal; er enthält nur eine Sorte, Rowree- oder Cauri-Copal.

4. Ostindischer Copal, unter dem Namen Manilla-Copal, eine Reihe der verschiedensten Harzsorten unbestimmten Ur-

1) Neues Jahrbuch für Pharmacie Bd. 21. S. 193.

sprungs enthaltend. Zu den copalartigen Harzen werden auch die Dammarharze gezählt.

Welwitsch¹⁾ führt an, dass der Copal zum grössten Theile in der Provinz Benguela, südlich vom Cuanzaflusse in sandigen Boden oft bis auf 8' bis 10' Tiefe gegraben werde. Er hält den westafrikanischen Copal für die Ausschwitzung eines fossilen Baumes und ist daher geneigt, alle westafrikanischen Copale als fossile Harze zu bezeichnen. In der That zeigen auch manche Copalsorten bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie ihrer Destillationsprodukte auffallende Aehnlichkeit mit dem fossilen Bernsteinharz. Wegen der grossen Verschiedenheiten aber haben die Copale bei ihrer Verwendung vielfache Klage bezüglich ihrer „Widerspänstigkeit“ veranlasst. So verschiedenen nämlich die Copale in Hinsicht auf Abstammung und Alter bei ihrem wenigstens theilweise fossilen Charakter sind; so verschieden verhalten sie sich auch in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften; deshalb lassen die an der einen Copalsorte festgestellten Beobachtungen keine Verallgemeinerung zu, um so weniger, als die Copale nicht immer rein, sondern auch gemengt und selbst verfälscht im Handel vorkommen.

Die Eigenschaften des Copals, wie solche Berzelius schildert²⁾, haben hiernach keineswegs auf alle Copalsorten Geltung, sondern beziehen sich im Einzelnen nur auf gewisse Copalsorten; aus der Angabe des specifischen Gewichtes, welches nach Berzelius von 1,045 bis 1,139 wechselt, gibt sich schon von vornherein zu erkennen, dass hier von mannichfachen Copalsorten die Rede ist. Die angeführte Erfahrung, dass campherhaltige Alkoholdämpfe sich ganz besonders eignen, Copal in Lösung zu bringen, ist schon

1) Ueber den Ursprung und die geographische Vertheilung des Copal's in Angola. Neues Jahrbuch der Pharmacie B. 26. S. 174.

2) Lehrbuch der Chemie, B. VII. S. 53.

von Bindheim¹⁾ benützt worden, um auf die beste Art Copal in Weingeist zur Gewinnung von Copalfirniss zu lösen. Allein auch diess glückte nur mit einigen Copalsorten; mit allen Arten, sagt Berzelius, „geht es nicht.“ Aehnliche Beobachtungen liegen auch von Anderen vor.

Böttger²⁾ gibt eine Vorschrift zur Bereitung eines sehr leicht und schnell anzufertigenden geistigen Copalfirnisses. Hiezu wird, um den Copal aufzuquellen, campherhaltiger Aether verbraucht, jedoch mit dem Bemerken, dass bekanntlich der zuvor nicht geschmolzene oder längere Zeit der Luft ausgesetzte Copal nur zum Theil in reinem oder campherhaltigem Aether oder in anderen äther- und alkoholhaltigen Flüssigkeiten löslich sei.

Auch die blosse Einwirkung von Alkoholdampf auf Copal hat sich nicht unter allen Umständen bewährt. Von Maas³⁾ gibt an, von dem holländischen Glasarbeiter Demmenie ein Verfahren kennen gelernt zu haben, Copal unmittelbar in Weingeist und Terpentinöl aufzulösen und zwar durch Einwirkung von Alkoholdämpfen auf Copalstücke. Vogelsang⁴⁾ glaubt durch seine Versuche zu dem nämlichen Resultat gelangt zu sein; aber Trommsdorf selbst bemerkt in einer Notiz zu dieser Abhandlung, dass ihm die angegebene Methode ebensowenig wie Anderen gelungen. Offenbar hängt diess mit dem Umstande zusammen, dass mit verschiedenen Copalsorten gearbeitet wurde. Eine wichtige und interessante Beobachtung rührt von Kastner⁵⁾ her. Wird nämlich zu einer mit Aether aufgequollenen syrupdicken Copalmasse erwärmter Alkohol in kleinen Portionen allmählig zugegeben, so löst sich der Copal vollständig auf und

1) Rhapsodien der philosophischen Pharmakologie 1785 B. VIII. S. 61.

2) Neues Jahrbuch für Pharmacie. B. XXVIII. S. 225.

3) Trommsdorf Journal der Pharmacie. B. XI. S. 294.

4) Trommsdorf Journal der Pharmacie. II. 17. S. 103.

5) Trommsdorf Journal der Pharmacie. XIII. 1. S. 49.

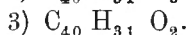
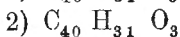
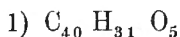
kann durch Alkoholzusatz beliebig verdünnt werden. Setzt man aber kalten Alkohol auf einmal zu, so gerinnt der gelöste Copal, ohne sich, mit Ausnahme von erwärmten campherhaltigen Aether, wieder zu lösen.

Dieselbe Erfahrung erwähnt Unverdorben (a. a. O.). Seine überaus zahlreichen Versuche beziehen sich vorzugsweise auf das Verhalten des Copal's zu Ammoniak und den Alkalien. Er fand, dass man besonders bei gelinder Wärme behutsam geschmolzenen Copal in allmählig zugesetztem und vorher erwärmtem Terpentinöl leicht lösen kann, dass aber auch hier, wenn das Lösungsmittel auf einmal zur Anwendung kömmt, der Copal coagulirt und sich nicht mehr löst. Die Coagulation ist überhaupt ein Hinderniss der Lösung. Dieses Hinderniss der Lösung wurde auch von Hennebutte¹⁾ beobachtet. Bei Angabe eines Verfahrens der Reinigung des Copal's zur Firnissbereitung bezeichnet er als die Bestandtheile des Copal's zwei Harze, ein auflösliches und ein unauflösliches. Durch Destillation oder Erhitzen im Wasserbade mittelst überhitzten Wasserdampfes wird nach seiner Meinung der unauflösliche Theil verflüchtigt. Er fügt bei, dass nach den bisherigen Erfahrungen hauptsächlich der ostindische Copal bei der Behandlung mit Weingeist, Aether und Terpentinöl eine unauflösliche gallertartige Masse liefere, während der westindische Copal sich ganz oder grösstentheils in diesen Lösungsmitteln auflöst. Während Hennebutte (a. a. O.) von zwei Harzen spricht, betrachtet Unverdorben den afrikanischen Copal nach seinen Versuchen aus fünf Harzen bestehend und erwähnt, dass nach seiner Erfahrung die in Alkohol, Aether und Oelen unlöslichen Harze bei längerem Aufbewahren in einer nicht vollgefüllten Flasche unter wasserfreien oder mit etwas Aether vermischem Alkohol Sauerstoff absorbiren und in die lös-

1) Dingler's polytechnisches Journal B. 138. S. 155.

lichen Modificationen übergehen. Ich werde später meine eigenen Versuche über die Annahme einer Sauerstoffabsorption und dadurch bedingten grösseren Löslichkeit anzuführen Gelegenheit nehmen. Unverdorben gelangt hiernach zu dem natürlichen Schluss, dass der frische erst ausgeflossene Copal nicht schon von vornherein alle die verschiedenen Harze fertig gebildet enthalte, sondern dass dieselben vielmehr durch den Einfluss der Luft erzeugt worden sind. Als Beweis für den Oxydationsvorgang des Copal's wird auch die auffallende Wirkung der Campheröle wie Cajeputöl, einige Brandöle u. a. als vorzügliche Lösungsmittel für Copal erwähnt. Die Campheröle besitzen, wie man weiss, nach Schönbein's Untersuchungen das Vermögen, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren und sich mit Ozon zu vereinigen, wodurch sie zu kräftigen oxydirenden Agentien werden ¹⁾).

Im Allgemeinen ist die Ansicht vorherrschend, dass die Löslichkeit des Copal's durch ein Mehr von Sauerstoff bedingt werde. Schlossberger erwähnt drei verschiedene Harze aus dem Copal und bezeichnet ihre prozentige Zusammensetzung wie folgt:



Was nun die Löslichkeitsverhältnisse dieser drei Harze betrifft, so ist Nro. 1 in absolutem Alkohol vollkommen löslich, Nro. 2 in Alkohol und Aether unlöslich, Nro. 3 unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln für organische Körper. Hiernach stünde offenbar die Löslichkeit des Copal's in einem gewissen Zusammenhange mit seinem Sauerstoffgehalte, d. h. je mehr ein Copalharz Sauerstoff enthält, um so bedeutender ist seine Löslichkeit in Alkohol und umgekehrt.

1) Beiträge zur näheren Kenntniss des Sauerstoffs. Neues Jahrb. der Pharm. B. 12. S. 139.

Schon vor Jahren habe ich eine Versuchsreihe über Copal veröffentlicht¹⁾, zunächst mit mehr technischer Tendenz, welche auch die elementare Zusammensetzung des Copal's in Betracht gezogen. Diese Versuche sind seitdem allerdings mit Unterbrechungen vielfach erweitert und ausgedehnt fortgesetzt worden. Die Theilnahme und Unterstützung, welche mein Freund Professor Dr. L. Raab der Arbeit zugewendet, verpflichtet mich zu besonderem Danke.

Die Behandlung einer käuflichen Copalsorte mit absolutem Alkohol, bis dass der Alkohol nichts mehr daraus aufnahm, ergab dessen Zusammensetzung aus

62 Proc. unlöslichen Harzes und
38 Proc. löslichen Harzes.

Die Behandlung einer zweiten Sorte aus einer anderen Quelle bezogenen Copal's

zu 60 Proc. unlöslichen und
40 Proc. löslichen Harzes.

Mehrere durch Verbrennen mit Kupferoxyd ausgeführte Elementaranalysen dieser beiden, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol scharf abgegränzten Bestandtheile des Copal's geben folgendes Resultat:

I. Unlösliches Harz.

C 78,55
H 10,12
O 11,33

II. Lösliches Harz.

C 77,22
H 10,80
O 11,38.

Die Vergleichung der beiden Zusammensetzungen zeigt, dass zwar in dem löslichen Harze eine etwas grössere Sauerstoffmenge vorhanden war, aber doch keineswegs von solcher Bedeutung, dass der mächtige Unterschied dieser beiden Harze im Verhalten zum Alkohol hieraus erklärt werden könnte. Nach meinem Dafürhalten kann hiernach von einem Einflusse der Sauerstoffaufnahme auf die Löslichkeitsverhält-

1) Chemisch-technische Beiträge, 1860, S. 8.

nisse kaum die Rede sein. Ich erwähne hier noch die Analysenresultate zweier aus verschiedenen Quellen bezogenen Copalsorten.

A.	B.
C 78,43	76,12
H 10,16	11,11
O 11,41	12,77

Es dürfte daher wohl anzunehmen sein, dass die Harze, welche man überhaupt aus dem Copal einzeln dargestellt, je nach der Copalsorte, die man dazu verwendet, sehr mannichfach in ihrer Zusammensetzung differiren dürften.

Nach zahlreichen Versuchen beträgt der Gewichtsverlust durch Erwärmen und Schmelzen des Copal's 3 bis 9 Proc. je nach der Intensität und Dauer der erhöhten Temperaturanwendung. Bei Eintritt des höheren Procentverlustes war stets schon eine starke Bräunung der geschmolzenen Masse wahrnehmbar. Es ist somit wahrscheinlich, dass die flüssigen Destillationsprodukte, welche ich einer spätern Untersuchung vorbehalten muss, sauerstoffhaltig sind und dass daher die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse in einer durch Temperaturerhöhung bedingten Anordnung der Moleküle begründet sind.

Der Aschengehalt der von mir untersuchten Copalsorten ist im Allgemeinen ein geringer, übersteigt nach meinen bisherigen Erfahrungen nie 0,5 Proc., beträgt in den meisten Fällen nur 0,3 Proc., so dass der Copal überhaupt als ein besonders aschenfreier Körper zu betrachten ist und demnach auf Aschenunterschiede kaum ein Unterscheidungsmerkmal gegründet werden könnte.

Dass die Beimengung mechanisch wirkender Substanzen vortheilhaft auf die Löslichkeit des Copal's einwirken könne, war seit längerer Zeit schon nicht unbekannt, indem man mit Nutzen Glaspulver zusetzte und mitunter bei Firniss-

bereitungen davon Anwendung machte. Tremlich¹⁾ mischt zu gleichem Zwecke dem mit kochendem Wasser präparirten und wieder getrockneten Copal gleiche Theile gepulverten Asbest bei. Durch solchen Zusatz soll das Zusammenkleben der gallertartig aufquellenden Harzmasse verhindert und so eine unausgesetzte innige Berührung des Lösungsmittels mit den Harzen bis zur Lösung bewirkt werden.

In Betreff des Zusatzes mechanisch wirkender Substanzen, um die Löslichkeit des Copal's zu vermehren, schien mir die Angabe Horst's²⁾ von Interesse. Derselbe sagt wörtlich: „Eine besondere Aufmerksamkeit verdient die Wirkung des rohen schwarzen Schwefelspiessglanzes auf den trockenen Copal; denn man kann vermittelst desselben und recht wasserfreien Weingeists fast gleiche Theile in Auflösung bringen, ohne dass das Spiessglanz etwas an Gewicht verliere, noch in seiner Mischung verändert werde, also bloss mechanisch einwirkt. Schon gewöhnlicher entwässerter Alkohol nimmt auf diese Art bedeutend viel Copal in sich.“

Diese Bemerkung gab Veranlassung zu zahlreichen Versuchen, deren Hauptresultate im Folgenden zusammengefasst sind. Zunächst musste es auffallend erscheinen, dass von einem so wichtigen Kunstgriff in der Technik keine Nutzanwendung gemacht wurde. In der That findet sich nach bisherigen Forschungen in der Literatur nirgends die Spur einer Andeutung des mitgetheilten Verhaltens. Unwillkürlich führt solches Stillschweigen zu der Annahme, dass sich jene Mittheilung in der Folge nicht bestätigt hat, diess um so mehr, als Horst ja selbst mehrere Versuche anstellte, um Copal sicher in Lösung zu bringen, da doch die erwähnte Eigenschaft des Schwefelantimons aller dieser Bemühungen überhoben haben musste. Vorläufige Versuche in dieser Richtung angestellt gaben verschiedene Resultate,

1) Buchner's Repertorium. B. 24. S. 428.

2) Trommsdorf Journal der Pharmacie B. 22. I. S. 72.

ein Beweis, dass die Vorschrift wohl nicht genau angegeben und das Gelingen vielleicht noch von anderen Umständen abhängig war.

Die zu den Versuchen verwendeten Copale stammten aus der pharmakologischen Sammlung einer Grosshandlung und waren folgende: Copal Benzuela, Copal elect. ostindic., von *Hymenaea verucosa*. Eine andere Sorte, Copal naturale, bezeichnet, stimmte in ihren Merkmalen genau mit dem von Worlée geschilderten Copal von Zanguebar überein, so dass die drei genannten Sorten den afrikanischen, somit den härtesten Copalsorten beizuzählen sind. Ausser diesen Sorten wurde noch Manilla-Copal zu den Versuchen verwendet. Der im Handel vorkommende sogenannte ordinäre Copal ist eine ganz unbestimmte, dem Ansehen nach sehr gemengte Sorte, wesshalb sie unberücksichtigt geblieben.

Als Lösungsmittel kam der absolute Alkohol des Handels zur Verwendung; derselbe hatte ein Volumgewicht von $0,810 = 96$ Proc. Vorläufige Versuche lehrten, dass wenn gepulverter Copal für sich oder nach Beimischung vorher gepulverten Flussspathes oder Schwefelantimon's mit kaltem Alkohol übergossen und dann bis zum Sieden erhitzt wurde, letzterer nur wenige Procente von seinem Gewichte aufnahm. Der Procentgehalt der Lösung steigerte sich etwas, wenn sogleich siedender Alkohol verwendet wurde; dieser enthielt dann bisweilen 5 Proc. von seinem Gewichte gelösten Copales. Vergleichungsweise wurde an Stelle von Glaspulver Flussspath wegen der leichteren Handhabung genommen und das Verfahren dahin abgeändert, dass man die oben erwähnten bemerkenswerthen Erfahrungen Kastner's und Unverdorben's benützte. Gepulverter Copal wurde mit Stückchen Flussspathes oder Schwefelantimon's zu zartem Pulver im Verhältniss von 1 : 7 ungefähr zusammengerieben, das Gemeng mit gleichen Mengen kochenden Alkohols angerührt und unter Erwärmen über dem Wasserbade all-

Copalsorte und Gewicht	Beimengung und deren Gewicht	Gesamt- menge des Alkohols	Unter- suchte Lösung	Darin gelöstes Harz	Totalgewicht des gelösten Harzes	Procente vom Gewichte des Copals	Procente vom Gewichte des Alkohols
Copal naturale (Zanzibar) 2,170 gr	Flussspath 13,640 gr	gr 13,700	gr 6,550	gr 0,590	gr 1,350	62,2	10
Copal naturale (Zanzibar) 2,420 gr	Schwefel- antimon 14,240 gr	gr 10,850	gr 5,260	gr 0,650	gr 1,530	63,2	14
Copal von Hymenae veruc. Ostindien 2,890 gr	Flussspath 15,440 gr	gr 13,680	gr 5,680	gr 0,380	gr 0,98	34	7,2
Copal ostind. 1,540 gr	—	gr 6,820	gr 4,000	gr 0,320	gr 0,590	38	8,7
Copal ostind. 1,50 gr Auf einmal mit der ganzen Quantität Alkohols behandelt	—	gr 16,980	gr 14,630	gr 0,470	gr 0,560	37	3,3

Copal ostind. 2,115 gr	Schwefel- antimon 16,225 gr	gr 10,360	gr 4,500	gr 0,400	gr 1,010	47,7	10
Copal Benzuela 2,5 gr	Flussspath 16,770 gr	gr 18,650	gr 10,210	gr 0,650	gr 1,200	48	7
Copal Benzuela 3,270 gr	—	gr 8,400	gr 5,430	gr 0,650	gr 1,000	31	13
Copal Benzuela 3,650 gr	Schwefel- antimon 23,860 gr	gr 14,400	gr 4,780	gr 0,550	gr 1,650	45,2	13
Copal Manilla 2,870 gr	Flussspath 17,140 gr	gr 12,750	gr 4,960	gr 1,010	gr 2,8	100	25,7
Succin. alb. 3 gr	Flussspath 19,410 gr	gr 15,450	gr 3,250	gr 0,150	gr 0,713	24	5
Succin. alb. 1,950 gr	—	gr 12,460	gr 7,020	gr 0,070	gr 0,130	6,6	1
Bernstein 2,5 gr	Schwefel- antimon 16,7 gr	gr 13,0	gr 5,47	gr 0,150	gr 0,350	14	3

mäßig mehr siedender Alkohol zugegeben. Bei Befolgung dieses Verfahrens bemerkt man, dass der Copal sofort aufquillt und mit dem Alkohol eine innige, zähe, klebrige Masse bildet, die sich, bei darauffolgender Verdünnung mit Alkohol in zwei Schichten trennt. Copalpulver für sich ebenso behandelt zeigt diese Erscheinung nicht. Hieraus ergibt sich offenbar eine Einwirkung des Zusatzes auf die Löslichkeitsverhältnisse des Copal's.

Auf vorhergehenden Seiten p. 156 u. 157 finden sich die bisher gewonnenen Zahlenresultate tabellarisch zusammengestellt.

Wird statt des Flussspathes das Stibium crudum hungaricum des Handels als Beimengung verwendet und in Stücken mit Copalpulver zusammengerieben, so wird bei sonst gleicher Behandlung das Aufquellen noch mehr befördert. Aber auch nur auf die angegebene Weise war wirklicher Nutzen bemerkbar. Der hiedurch erzielte Vortheil gibt sich als rein mechanische Einwirkung zu erkennen. Durch das Zusammenreiben der viel härteren Substanzen mit dem schon gepulverten Copal wird während der mechanischen Zertheilung derselben eine viel weiter gehende Verkleinerung des dazwischen liegenden Copalpulvers bewirkt, wie solche beim Pulvern des Copals für sich allein nicht hervorgebracht werden kann. Man erhält in dieser Weise Copal auf mechanischem Wege in seiner höchst möglichen Vertheilung; daher auch das sofortige Aufquellen des Copal's beim Uebergiessen mit Alkohol, wie solches sonst nur Aether, Campher u. dgl. bewirken können. Zugleich aber halten die beigemengten Substanzen die Copaltheilchen getrennt, weshalb eine intensivere Einwirkung des Lösungsmittels stattfindet. Es ist nicht zu bezweifeln, dass, wenn man nur so viel heissen Alkohol zusetzt, als zur Entstehung der gleichmässigen klebrigen Masse nöthig ist und diese längere Zeit digeriren lässt, auf späteren Zusatz von

einer grösseren Menge heissen Alkohols sich leicht eine vollständige Lösung bewirken lasse. Die bei den beschriebenen Versuchen zur Lösung verwendete Zeit war eine sehr kurze; es sollte ja nur gezeigt werden, ob die angeführte Behandlungsweise einen Einfluss ausübe und zwar bei allen Copalsorten, also auch bei den sogenannten „widerständigen.“

Die erhaltenen Lösungen waren völlig klar und ungetrübt, von schwachgelber Färbung. Auf Glasflächen trocknete die Lösung unter Zurücklassen einer festen, völlig durchsichtigen, fast ungefärbten Firnissschichte, die von kaltem Alkohol und Aether fast gar nicht, leichter von heissem Alkohol gelöst werden konnte. Ueber der Flamme erhitzt verbreiteten sich angenehm riechende Dämpfe. Einige Versuche mit frischem Terpentinöl zeigten ähnliches Verhalten des Copals wie mit Alkohol.

Die Bedeutung des möglichst feinen Vertheilens des Copal's auf dessen Anwendbarkeit als Firniss ergibt sich noch aus einem von mir schon früher angestellten Versuche. Ich habe nämlich den in absolutem Alkohol völlig unlöslichen Rückstand einer Copalsorte, fein gepulvert und geschlämmt mit Aether, worin er sich ebenfalls nicht löst, auf Metalloberflächen aufgetragen. Man erhält dadurch eine gefirnisste Fläche, welche durch Waschen mit absolutem Alkohol durchaus nicht angegriffen wird. Leider aber ist diese Unlöslichkeit nicht stabiler Natur, indem nach einigen Monaten das Harz in diesen dünnen Schichten durch die Berührung mit der atmosphärischen Luft in die lösliche Modification übergeführt wird.

Für die technische Verwendung der Copale im Allgemeinen sind die gewonnenen Resultate nicht ohne Interesse. Bei grossentheils gleichzeitiger Mitverwendung anderer Harze wird unter den angegebenen Verhältnissen die raschere Löslichkeit vervollständigt und weil die Copale bei dieser Be-

handlungsweise vorher keiner solchen Veränderung unterliegen, wie sie durch Rösten oder Schmelzen stets eintritt, oder weil keine Substanzen zur Verwendung kommen müssen, die beim nachfolgenden Gebrauche sich nachtheilig erweisen, so werden die erhaltenen Produkte um so werthvoller.

Endlich ist hier der Ort, noch einige vorläufige Versuche zu erwähnen, welche bezweckten, bisher nicht angewendete Substanzen als Lösungsmittel für Copal in Betracht zu ziehen. Als besonders günstiges Lösungsmittel hat sich zunächst der Amylalkohol ergeben. Copalpulver in der Wärme mit Amyloxyhydrat behandelt zeigt alsbald Aufquellen und bei weiterer Erhitzung bis zum Kochen tritt vollständige Lösung ein. Da der Kochpunkt des Amylalkohols bei 132° C. liegt, so ergibt sich schon durch die Möglichkeit der Anwendung einer höheren Temperatur der wesentlich geförderte Einfluss auf das Löslichkeitsverhältniss. Die klare Lösung des Copal's in Amylalkohol auf Glasflächen oder polirte Metallgegenstände ausgebreitet zeigt eine fast farblose Schichte eines durchsichtigen Firnisses. Die Amylalkohollösung des Copal's wird durch Zusatz von absoluten Alkohol theilweise praecipitirt. Der Niederschlag wird durch weiteren Zusatz von Amylalkohol wieder gelöst. Eine Copalsorte, die mit absolutem Alkohol gekocht nur geringfügig in Lösung übergeht, kann durch Zusatz von Amylalkohol zum absoluten Alkohol in viel grösserer Menge gelöst werden, jedenfalls trägt dieser Zusatz zur Lösbarkeit in absolutem Alkohol sehr wesentlich bei und man erhält auf solche Weise eine wasserhelle durch Amylalkohol vermittelte weingeistige Copallösung. Vermengt man Copalpulver mit Chloralhydrat und kocht nun mit absolutem Alkohol, so erscheint auch hiedurch die Löslichkeit des Copals bedeutend vermehrt. In Chloroform scheint die Löslichkeit ähnlich wie in absolutem Alkohol zu sein.
