

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 Colophonums, den künstlichen Harzen, worauf zum Schluss noch kurz eingegangen werden möge. Die Harzsäuren des Colophonums 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 angegebene<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1899, 873, 897.

das Metakresol genau drei Bromatome aufnimmt. Kennt man nun das Gewicht des verwendeten Kresolgemisches und die aufgenommene Brommenge, so lässt sich die Menge des in diesem Falle fraglichen Metakresols, sowie auch die Summe von Ortho- und Parakresol berechnen.

Behufs Ausführung der Methode wird ungefähr 1 g des wasserfreien Kresolgemisches abgewogen, in Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Natronlauge, gelöst und die Lösung auf 250 ccm gebracht. Von dieser Lösung bringt man je 25 ccm in zwei gut verschliessbare Stöpselflaschen, versetzt dieselben mit einer genügenden Menge der nach Koppeschaar bereiteten und gestellten Bromid-Bromatlösung, setzt hierauf 10 ccm Salzsäure (1 : 1) zu, schüttelt genau eine Minute und fügt nun ca. 20 ccm einer bereit gehaltenen (5 proc.) Lösung von Jodkalium zu. Nach einstündigem Stehenlassen wird das ausgeschiedene Jod mittels Thiosulfat zurücktitriert und aus der verbrauchten Anzahl ccm Thiosulfat auf die aufgenommene Menge Brom geschlossen.

Bezeichnen wir mit  $x$  die Menge Metakresol, mit  $y$  die Summe von Ortho- und Parakresol, mit  $a$  das Gewicht der Gesamtkresole und mit  $b$  das Gewicht des aufgenommenen Broms, so ergiebt sich aus den zwei Gleichungen

$$x + y = a$$

und

$$\frac{3 \text{ Br } x + 2 \text{ Br } y}{108,08} = b$$

die Menge des Metakresols

$$x = a - y = a - \frac{2,2195 a - b}{0,7397} = \frac{b - 1,4798 a}{0,7397}$$

Wie aus dem in der citirten Arbeit angegebenen Beispiele, bei welchem ein selbstherstelltes Gemisch der reinen Kresole von bekannter Zusammensetzung nach diesem Verfahren untersucht wurde, ist die hierbei erzielte Genauigkeit 0,5 Proc.

Enthalten die Kresole geringe Mengen von Wasser, so lässt sich dieses entweder durch Erhitzen im Trockenschränke, rascher und vortheilhafter aber auf die Weise entfernen, dass man in einem kleinen Fraktionskolben 5—10 g des Kresolgemisches erhitzt und die Temperatur 2—3 mal auf fast 180° steigert. Nach der Entfernung des Wassers jagt man dann durch weiteres Erhitzen die Kresole über und fängt sie in einem trockenen kleinen Kölbchen auf. Um eine Verflüchtigung während der selbstverständlich sehr genau erforderlichen Wägung zu vermeiden, ist dieses Kölbchen durch einen Korkstöpsel verschliessbar, durch welchen ein unten etwas ausgezogenes Glasröhren bis in die even-

tuell früher geschmolzenen Phenole reicht; das Glasröhren ist oben durch eine Kautschukkappe verschliessbar. Nachdem das Kölbchen sammt Inhalt gewogen ist, lässt man die nach der Tropfenzahl schon bei läufig bestimmmbare Menge in den 250 ccm-Kolben und wählt nach dem Aufsetzen der Kautschukkappe zurück.

Das Verfahren von Raschig hat den unleugbaren Vortheil, dass man durch direkte Bestimmung die Menge des Metakresols erhält, und dass das Verfahren nach Angabe des Verfassers auch bei geringem Phenolgehalte anwendbar ist. Bei stark phenolhaltigen Kresolgemischen ist es ebenfalls nicht anwendbar, ebenso nicht bei Anwesenheit von Xylenolen.

Liegen also reine Kresolgemische vor, aber auch nur dann, so wird es sich wohl empfehlen, das von mir angegebene Verfahren anzuwenden, das bei mindestens gleicher Genauigkeit rascher und bequemer durchgeführt werden kann. Inbegriffen der eventuell erforderlichen Entfernung des Wassers und der Wartezeit von 1 Stunde lässt sich die Bestimmung in der Zeit von 2 Stunden durchführen; während der einstündigen Einwirkungsdauer des Jodkaliums lassen sich natürlich wieder eine Anzahl von Proben ansetzen. Die einmal hergestellten, richtig bereiteten und ihrem Wirkungswerthe nach bestimmten Maassflüssigkeiten erhalten lange Zeit unverändert ihren Titer.

Das von Raschig angegebene Verfahren ist aber für mich noch in der Hinsicht von Interesse, als dasselbe bei Vorhandensein von bis zu 10 Proc. Phenol im Kresolgemische trotzdem noch genau den Gehalt an Metakresol ermitteln lässt. Nach dem von mir und Cedivoda angegebenen Verfahren ist es neben der Bestimmung der drei Kresole nebeneinander auch möglich, in einem Gemische aus Phenol und Ortho- und Parakresol das erstere und die Summe der beiden letzteren genau zu bestimmen; es war uns aber nicht möglich, in einem Gemische, welches neben Phenol sämmtliche drei isomeren Kresole enthält, die einzelnen Bestandtheile zu ermitteln, da die zwar geringen Versuchsfehler bei der Berechnung aus drei Gleichungen<sup>2)</sup> zu sehr ins Gewicht fallen. Da nun nach dem Verfahren von Raschig bei einem geringen Phenolgehalte die Menge des Metakresols sich direct genau ermitteln

<sup>2)</sup> Die dritte Gleichung ergab sich aus der bei Anwendung eines grösseren Bromüberschusses wieder unter ganz bestimmten Bedingungen erfolgten Bromaufnahme, bei welcher Ortho- und Parakresol je drei, Metakresol und Phenol je vier Bromatome aufzunehmen.

lässt, so ist es nicht ausgeschlossen, dass durch Combination der beiden Verfahren das Problem lösbar ist. Es ist bierbei nur noch der Fall in Betracht zu ziehen, dass die Menge an Phenol mehr als 10 Proc. beträgt, in welchem Falle das Verfahren von Raschig nicht mehr angewendet werden kann. Es dürfte sich dann empfehlen, entweder eine bestimmte Menge reines Metakresol, oder eine genügende Menge eines Kresolgemisches, das frei von Metakresol ist (event. aus den Toluidinen hergestellt) vorher zuzusetzen, in welch letzterem Falle die Menge des Zusatzes nicht bekannt sein muss, oder endlich eine bestimmte Menge eines Kresolgemisches, dessen Gehalt an Metakresol bekannt ist, hinzuzufügen, bis der Gehalt an Phenol unter 10 Proc. herabgedrückt ist. Die für die Nitrirung eventuell erforderliche vollständige Homogenität des Gemisches könnte man durch bei schwachem Erwärmen eintretende Schmelzung erreichen.

Auf diese Weise würde es meiner Meinung nach auch möglich sein, das Verfahren von Raschig auch in jenen selten vorkommenden Fällen anzuwenden, wo die Menge des im ursprünglichen Gemische vorhandenen Phenols so beträchtlich ist, dass das Verfahren derzeit nicht anwendbar erscheint.

Interessant in mehrfacher Hinsicht ist auch die von Raschig gemachte Angabe, dass das vorhandene Ortho- und Parakresol bei der Nitrirung in der Siedehitze und bei Gegenwart von Salpetersäureüberschuss vollständig zu Oxalsäure verbrennen. Es ist hierbei aber nicht angegeben, ob die Oxydation zu Oxalsäure tatsächlich quantitativ verläuft, woraus sich wieder sowohl in theoretischer wie in praktischer Hinsicht eine Anzahl von Schlüssen ziehen liesse.

#### Bericht über die 72. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Aachen.

##### IV.

###### Abtheilung: Chemie.

Sitzung am Dienstag den 18. September.  
Vorsitzender J. H. van't Hoff. — Professor Abegg (Breslau) sprach

###### Ueber das Ammoniak und seine Complexe.

Vortragender hat vor Kurzem in Gemeinschaft mit Bodländer den Begriff der Elektroaffinität definiert und damit ein neues Prinzip der chemischen Systematik geschaffen, welches in vielen Fällen gestattet, Affinitätsgrössen zahlenmässig festzulegen. Nach Le Blanc schreibt man den Ionen eines in verdünnter wässriger Lösung befindlichen,

also dissociirten Elektrolyten eine gewisse, für jedes Ion individuelle Haftintensität zu, also einen Widerstand gegen ihre elektrische Entladung bez. einer Fähigkeit, ihre elektrische Ladung festzuhalten. Zur Überwindung dieser Haftintensität ist eine für jeden Fall typische elektromotorische Kraft erforderlich. Die Zersetzungsspannung eines Elektrolyten entspricht dieser Haftintensität. — Abegg und Bodländer denken sich die freien Ionen als Verbindungen, deren einer Bestandtheil als Ersatz für das bei der Dissociation abgetrennte Ion das Elektron  $(+)\text{ oder }(-)$  bildet, wobei zwischen  $(+)$  und  $(-)$  kein wesentlicher, sondern nur ein gradueller Unterschied anzunehmen ist, so dass man die relative Neigung zur Ionenbildung auch als Grad der Verwandtschaft zum Elektron bezeichnen kann. Die freie Energie der Verbindungen der Ionen mit dem Elektron gestattet, da sie ein Maass der jeweiligen Haftintensität ist, eine zahlenmässige Angabe. Bei der Messung der Haftintensität ist  $\text{H} = \text{O}$  und es bedarf nur der Feststellung der Zersetzungspunkte der einzelnen Ionen, um die jeweilige Elektroaffinität zu erfahren. Da sich der numerischen Bestimmung der Zersetzungsspannungen oft Schwierigkeiten entgegenstellen, so haben Abegg und Bodländer nach anderen Methoden zur Messung der Elektroaffinität gesucht und eine solche ausser der Löslichkeit und dem Dissociationsgrad auch in der Neigung zur Complexbildung gefunden. Die chemische Energie metallischer Elemente steigt mit dem Atomvolumen, das bei den Alkalimetallen am grössten, kleiner bei den Erdalkalimetallen und am geringsten bei den Edelmetallen ist, woraus Abegg schliesst, „dass die elektrischen Ladungen an den grossen Atomvolumen der unedlen, also stark elektroaffinen Metalle viel besser haften als an den kleinen der edleren Metalle, da sie auf letzteren ein höheres Potential erhalten“. Erst wenn durch Aufnahme eines neutralen Bestandtheils, also durch Complexbildung, das geringe Atomvolumen der Edelmetalle eine Vergrösserung erfährt, kann es eine bedeutendere Menge Elektron binden. So wird die Neigung zur Complexbildung zu einem Maass der Elektroaffinität eines Radicals. Zu solchen Messungen eignen sich die complexen Ammoniumsalze. Es kommt hier darauf an, den Grad der Neigung der Kationen zur Ammoniakaddition zu bestimmen, was ausgeführt werden kann, indem zu Lösungen von bekanntem Ammoniakpartialdruck die betreffenden Metallsalze zugegeben und jedesmal der nunmehrige Ammoniakpartialdruck gemessen wird. Die