

ragendem Maße der gewerblichen Anwendung fähig. Durch längeres Erhitzen der sonst unbegrenzt haltbaren Masse auf 80° (zum Schlusse auch höher, bis gegen 200°) geht sie nämlich in ein vollkommen festes, unlösliches, unschmelzbares, gegen Säuren und Alkalien sehr beständiges Produkt über, das eigentliche, reine Resinit. Resinit ist in diesem Zustande rubin- oder purpurrot, oder bei Anwendung von Ammoniumsalzen als Kontaktmittel hellgelb, glasartig durchsichtig oder durchscheinend, hochglänzend und von muscheligen Bruch. Es läßt sich aber mit Anilinfarbstoffen und Pigmenten in der Masse oder auf der Oberfläche färben und ist besonders zu kunstgewerblichen Gegenständen, wie Hutnadelknöpfen, Leuchtern, Schilderfüllungen usw. verwendbar. Es läßt sich auch schleifen, drehen, polieren usw., ist aber aus dem Grunde noch nicht das ideale Produkt, weil es sehr hart und besonders in größeren Stücken noch immer etwas spröde ist. Gibt man aber zu der Resinitmasse Bentsprechende Füllmaterialien, wie Stärke, Kieseluhr, Talkum und viele andere Stoffe, so entsteht ein Produkt, das zwar nun nicht mehr durchsichtig, dafür aber viel elastischer und leichter bearbeitbar ist.

Indessen ist es klar, daß für eine Industrie, welche Massenartikel herstellt, beispielsweise die Knopfindustrie, eine längere Erhitzungsdauer (mindestens 2 Stunden) viel zu lang ist, allein schon wegen der großen Zahl von Formen, die erforderlich wären und das Verfahren ganz erheblich verteuern würden.

Da zeigte es sich, daß sich durch Anwendung von Säure eine bedeutende Beschleunigung erreichen läßt, so daß es heute möglich ist, das Resinit innerhalb von 10 Minuten bis zu einer Viertelstunde zur völligen Erstarrung zu bringen.

Gibt man zu reiner Resinitmasse A oder B etwas Salzsäure, so erfolgt nahezu die gleiche heftige Reaktion, welche bei der Einwirkung der Säure auf ein noch nicht kondensiertes Gemisch von Phenol und Aldehyd stattfindet. Ganz anders wird das Bild, wenn man eine Resinitmasse mit beispielsweise 20—30% Stärkezusatz verwendet. Die Reaktion erfolgt, besonders bei Anwendung verdünnter Säure, erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen, so daß also Zeit ist, die fertig gemischte Masse in Formen zu bringen, auf Platten zu gießen, zu stanzen usw. (Versuche). Die Säure bringt man nach dem Erhärten durch Waschen mit verdünnter Sodalösung leicht wieder fort. Das alsdann entstehende Produkt hat ferner den Vorteil, daß es noch etwas weicher, nicht spröde und daher erheblich leichter zu bearbeiten ist als die nicht durch Säure erhärtete Masse. Sie sehen hier neben fertig gebohrten Handschuhkappen Stücke mit auf der Drehbank geschnittenem Gewinde, dann fertig gegossene Säbelgriffe, Platten, Stangen usw.

Schwierigkeiten hat lange das Färben bereitet, da selbst die echtsten Farbstoffe, wie z. B. die Indanthrenfarben, im Resinit die merkwürdigsten Umwandlungen durchmachten. Immerhin ist es, wie die vorliegenden Zeichnungen von Resinit in Resinit und von Resinit auf Resinit zeigen, mit der Zeit gelungen, eine mannigfaltige Farbenschattierung zu erreichen, in der nur leider das reine Weiß und seine zarteren Abtönungen immer noch fehlen müssen.

Wie gut die flüssige Resinitmasse sämtliche Feinheiten der Gußformen ausfüllt, zeigen die Matrizen und Abgüsse, die zum Teil sogar aus vom Original hergestellten Resinitmatrizen gegossen wurden.

Man kann auch, und das hat besonders B a e k e l a n d getan, einen andern Weg einschlagen, um die Beanspruchung der Formen auf möglichst kurze Zeit zu beschränken.

Wenn Resinitmasse über 80° erhitzt wird, so erstarrt sie nach kurzer Zeit zu einem blasigen, technisch ganz unbrauchbaren Gebilde. Nimmt man dagegen dieses Erhitzen unter einem Druck von vier und mehr Atmosphären vor, so wird selbst bei viel höherer Temperatur die Blasenbildung unterdrückt, und man erhält in kurzer Zeit vollkommen dichte und feste Produkte.

Dieses Verfahren erfordert aber eine komplizierte Apparatur, bestehend aus Drucktrockenschranken nebst dem dazugehörigen Kompressor, der wieder durch einen Motor betrieben werden muß, und es ist daher leicht einzusehen, daß man einem Graveur, der aus Resinit Abgüsse und Schilder, einem Marqueteur, der damit Intarsien macht, und selbst Knopf- und anderen Fabriken nicht gut die Anschaffung derartig komplizierter und kostspieliger Apparaturen zumuten kann. Dagegen genügt bei unserem Säureerhärtungsverfahren im kleinen ein Topf mit heißem Wasser und flachem Deckel, im Großen ein gewöhnlicher Dampf- oder Gastrockenschrank und eine einfache Rührvorrichtung.

So ist also Resinit ein sehr vielseitiges Produkt, das einmal dem Glase und Celluloid, ein andermal der Steinnuß, dem Horn und Hartgummi, in manchen Beziehungen auch dem japanischen Lack ähnelt. Dagegen hat es mit den eigentlichen Natur- und Kunstharzen recht wenig gemein. Ich möchte daher anregen, diese neue Körperklasse nicht mehr unter die Harze im engeren Sinne zu rechnen, und schlage als wissenschaftlichen Gattungsnamen die Bezeichnung „Resite“ vor. Die flüssigen und halbfesten Zwischenstufen könnte man dann, da sie, nach ihrer Alkalilöslichkeit zu schließen, sicher noch freie Hydroxylgruppen enthalten, als „Resole“ bezeichnen.

## Ersatz der Ameisensäure durch ihre Ester, insbesondere in ihrem Verhalten zu Bicarbonatlösungen.

Mitteilung von Dr. O. MAKOWKA.

Eingeg. den 5./7. 1909.

Vor mehr als drei Jahren hatte ich Veranlassung, gelegentlich eines Einspruchsverfahrens gegen eine Patentanmeldung, mich mit der Frage des Ersatzes von Ameisensäure durch Ameisensäureester zur Herstellung von sogen. Kohlensäurebädern zu beschäftigen.

Für diesen Verseifungsprozeß, hauptsächlich mittels Alkalibicarbonata, konnten selbstverständlich nur solche Ester in Betracht kommen, die in wässriger Lösung verhältnismäßig leicht dissoziieren.

Von den einwertigen Alkoholen zeigten sich der Methyl- und besonders der Äthylester bei ihrer geringen Wasserlöslichkeit und Dissozierbarkeit in Bicarbonatlösungen wenig geeignet, zumal erst beim Erhitzen eine geringe Einwirkung stattfindet.

Bessere Wirkungen ergab das Glykolmono- und Diformiat, das nach H e n n i n g e r<sup>1)</sup> aus Glykol und Oxalsäure erhalten werden kann, da es nämlich beim Erwärmen in Lösungen von Carbonaten und Bicarbonaten in seine Komponenten gespalten wird.

Auch das durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure nach L o r i n<sup>2)</sup> erhaltbare Mono- und Diformin und besonders das leicht Ameisensäure abspaltende Triformin wird von Wasser in Gegenwart von Alkalicarbonat und Bicarbonat unter Kohlensäureentwicklung leicht verseift.

Während diese Ester aber Flüssigkeiten darstellen, boten die Ester des vierwertigen Erythrits und des sechswertigen Mannits den für die technische Verwendung wertvollen Vorteil fester Körper.

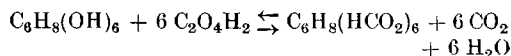
Auch vom Erythrit läßt sich nach dem von H e n n i n g e r<sup>3)</sup> angegebenen Verfahren leicht das Mono- und Diformiat darstellen, während der Einführung weiterer Säuregruppen an der geringen Stabilität dieser Verbindungen und der Abspaltbarkeit der Säure bereits durch das Wasser des Reaktionsgemisches Schwierigkeiten entstehen. Dieses Gemisch von Mono- und Diformiat, das bei Säureüberschuß auch Tri- und Tetraformiat enthalten kann, ist ebenfalls in kaltem und besonders leicht in warmem Wasser löslich und zersetzt infolgedessen gelöste Carbonate und Bicarbonate unter Aufbrausen.

Von besonderem Interesse aber ist das Mannitmono- und -diformiat nicht allein, weil es, nach den Angaben von K n o p<sup>4)</sup> durch Zusammenschmelzen von Mannit und Oxalsäure leicht zugänglich, als ein kompakter, fester und beständiger Körper zu erhalten ist, sondern auch, weil die Einführbarkeit mehrerer Säuregruppen in das Molekül zu erwarten stand.

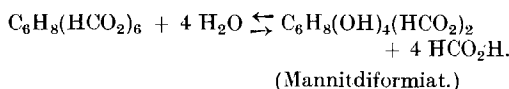
Diese Annahme hat sich jedoch in der erwarteten Weise nicht erfüllt, indem es auch bei Anwendung überschüssiger, wasserfreier Säure, sowie bei Anwendung der gebräuchlichen Kondensationsmittel immer nur zur Bildung eines beständigen Komplexes von Mono- und Diformiat kommt, eines sehr wenig beständigen von Tri- und Tetraformiat,

und nur unter Annahme sehr unbeständiger Adsorptionsverbindungen zur Bildung eines Penta- und Hexaformiats, so daß es den Anschein hat, daß die Stabilität des Molekülkomplexes an der Einführung zweier Säuregruppen ihre Grenze hat.

Bei einem Überschuß von mehr als zwei Molekülen Säure wird der Prozeß rückläufig, wobei bereits durch das Reaktionswasser die Verseifung bewirkt wird, so daß durch Zusatz weiterer Mengen Oxalsäure aus einer konstanten Menge Mannit große Mengen Ameisensäure, namentlich durch Destillation unter vermindertem Druck in konzentrierter, krystallisationsfähiger Form erhalten werden können:



und:



In Gegenwart von Kondensationsmitteln tritt leicht ein Verlust an Ameisensäure ein, wobei letztere in Kohlenoxyd und Wasser zersetzt wird. Zweckmäßiger hat sich indessen für die praktische Darstellung der Ester die Durchleitung trockener Luft oder eines indifferenten Gasstromes durch das Reaktionsgemisch von Mannit und Oxalsäure während 5—6 Stunden bei 100—110° erwiesen. Wird namentlich das wasserfreie Gemisch einer zu langen und zu hohen Erhitzung ausgesetzt, so tritt Anhydrierung des Mannits ein unter Bildung von Mannitan, das sich nicht mehr in Mannit umbildet.

Für die Darstellung und Verwendung der Ameisensäure aber ist diese Bildung von Mannitan nicht hinderlich, da das Anhydrid durch die Einwirkung der reinen Säure ebenfalls in den Ameisensäureester übergeführt wird.

Diese festen Ester sind in Wasser außerordentlich löslich und leicht dissoziierbar, was sie befähigt, wie ich seinerzeit dargetan habe, Bicarbonate unter lebhafter Kohlensäureentwicklung zu zersetzen, wobei ameisen-saures Salz und Mannit in Lösung gehen<sup>5)</sup>.

In entsprechender Weise erscheint ihre Anwendung in der Therapie und Technik an Stelle reiner Ameisensäure oder deren Salze angezeigt und vorteilhaft.

## Referate.

### I. 6. Physiologische Chemie.

**M. Dominikiewicz. Filtrierstandgefäße für mikroskopische Farbstoffe und sterile Lösungen.**  
(Chem.-Ztg. 33, 670 u. 671. 19./7. 1909.)

Das Aufbewahren und Filtrieren von Farbstofflösungen, wie sie bei bakteriologischen und mikroskopischen Untersuchungen im Gebrauch sind,

unterliegt, in üblicher Weise vorgenommen, mannigfachen Mißständen. Leicht wird die Konzentration der Farbstofflösungen geändert, leicht auch werden

<sup>5)</sup> Ein nachträglich auf dieses Verfahren von einem Nichtfachmanne, übrigens unberechtigt, entnommenes amerikanisches Patent (Nr. 897 546) (vgl. Chemiker-Ztg. 1908, Rep. 550) enthält im Widerspruch zu dieser Darstellung mehrere unwahre und unrichtige Behauptungen, die für jeden Sachkenner leicht ersichtlich sind, so daß es sich erübrigen dürfte, an dieser Stelle weiter darauf einzugehen.

1) Berl. Berichte 7, 263.

2) Bll. Soc. chim. 22, 104.

3) Ann. chim. [6] 7, 211.

4) Liebigs Ann. 74, 348.