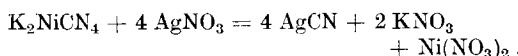


den ganz kurz auf diese Arbeit eingegangen, die allerdings in der vom Verf. vorgeschlagenen Form niemals Resultate à l'abri de toute critique liefern kann.

Sánchez geht aus von der primären gemeinsamen Abscheidung von Kobalt und Nickel von den übrigen Elementen der Schwefelammoniumgruppe, die er mit verdünnter Salzsäure durchführen will. Daß diese Methode aber niemals genaue Werte liefern kann, hat u. a. erst vor einigen Jahren Funk²⁾ gezeigt.

Auf ebenso unsicheren Grundlagen aber ruht in quantitativer Hinsicht die nun folgende gleichzeitige Bestimmung von Kobalt und Nickel, die, als Sesquioxypydrate abgeschieden, beim Glühen nach den Angaben von Sánchez $\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3$ geben sollen. Hierzu muß bemerkt werden, daß die bei starkem Glühen beständigen, nach der angewandten Methode übrigens stets alkalihaltigen Oxyde von Nickel und Kobalt, wie in jedem Lehrbuch der analytischen Chemie zu lesen ist, die Zusammensetzung NiO und Co_3O_4 besitzen. Es erscheint demnach ganz ausgeschlossen, daß Sánchez auf Grundlage einer unrichtig angenommenen Zusammensetzung des Glührückstandes der Oxyde richtige Werte für Nickel oder Kobalt allein erhalten haben kann. Leider sind aber Analysenresultate selbst in der 6 Seiten langen Arbeit überhaupt nicht zu finden.

Den Glührückstand der Oxyde löst der Verf. dann in Salzsäure, dampft ein zur Befreiung von überschüssiger Säure, neutralisiert ev. noch mit NaOH und setzt dann eine abgemessene Menge 10%iger Cyankaliumlösung hinzu, welche er aus einer Bürette tropfen läßt, bis sich der anfangs ausfallende Niederschlag der Cyanide wieder gelöst hat. Zur Oxydation von Kobalto- zu Kobaltcyanid wird dann eingedampft und die Trennung des Nickels vom Kobalt mit überschüssigem Silbernitrat durchgeführt, das sich mit Kaliumkobaltcyanid zu dem entsprechenden Silbersalz umsetzt, während das viel weniger komplexe Kaliumnickelcyanid in folgender Weise reagiert:



d. h. es wird alles Nickel in lösliche Form übergeführt und so von dem unlöslichen Silberkobaltcyanid geschieden. Diese interessante Reaktion erwies sich nun bei einer Nachprüfung durchaus als zu Recht bestehend. Zur Abscheidung des überschüssigen AgNO_3 benutzt der Verf. eine Lösung von KBr, und aus der silberfreien Lösung fällt er schließlich mit Brom und Natronlauge das Nickel, das nach seinen Angaben als „Sesquioxypydrat“ ausfällt und exakt jodometrisch titriert werden kann. Leider aber ist auch diese Angabe, auf der ja die Nickelbestimmung von Sánchez beruht, unzutreffend. Es ist nämlich vor allem durch die schönen Arbeiten von J. Bellucci und Cavarri³⁾ gezeigt worden, daß weder Brom und Kalilauge, noch andere Oxydationsmittel, wie man auch die Versuchsbedingungen wählt, ein bestimmtes Nickelsesquioxyd oder

dessen Hydrat liefern, daß vielmehr stets sauerstoffreichere, oder -ärmere Kalilaugen entstehen, als der Formel Ni_2O_3 entspricht.

Es bleibt somit von der neuen Trennmethode des Nickels und Kobalts nur das fundamentale Prinzip der Scheidung der Silbersalze übrig. Vor den neueren Trennungsmethoden mit Hilfe der Sulfocyanide, des Dimethylglyoxims und des Di-cyandiamidins, die jedenfalls viel schneller zum Ziele führen, kann es in der vorliegenden an Fehlerquellen reichen Form aber jedenfalls nicht den Vorrang beanspruchen.

Bakelit und Resit.

Erwiderung auf Dr. H. Lebachs Veröffentlichung über Resinit.

In dem theoretischen Teil seiner Abhandlung teilt Dr. Lebach mit, daß es ihm nicht gelungen ist, sein Material zu reinigen, und daß er eine Elementaranalyse nicht versucht hat. Es wirft sich hier sogleich die Frage auf, ob sein Resinit nicht noch freies Phenol oder freien Formaldehyd enthielt, oder ob er nicht eine Mischung verschiedener chemischer Körper ist.

Ich habe meine nach verschiedenen Methoden erhaltenen Produkte gereinigt; mehrfach gebrauchte ich absichtlich einen Überschuß von Formaldehyd oder Phenol, und in jedem Falle gelangte ich zu einem Endkörper, der ungefähr dieselbe Zusammensetzung aufwies. Sollte es daraufhin nicht gewagt sein, Resinit mit Bakelit C zu identifizieren und meine Ergebnisse mit Bakelit C nach denjenigen mit Resinit zu beurteilen?

Nach meinen eigenen Versuchen darf ich sagen, daß der nach den von Dr. L. beschriebenen Verfahren gewonnene Resinit nur eine Mischung mehrerer Substanzen, die aus der unvollständigen chemischen Umsetzung hervorgeht, und nicht wie Bakelit C ein Endprodukt der Polymerisation darstellt. Die großen von Dr. L. angewandten Mengen an Alkali oder Natriumsulfat führen nämlich sogleich zu den Metallderivaten der Phenolalkohole oder ihrer partiellen Anhydride, und die Anwendung von Säuren liefert Mischungen verschiedener Salirettinkörper.

Ich bin so fest überzeugt von der technischen Wertlosigkeit dieser Körper, namentlich wenn sie bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen hergestellt sind, daß ich mich in meinen Patentschriften sehr bemüht habe, diese Tatsache zu betonen und meine Ansprüche demgemäß zu beschränken, obgleich ich betreffs der Verwendung von Alkalien wohl das Recht für weitergehende Ansprüche gehabt hätte. Aus diesen habe ich indessen alles ferngehalten, was die Praxis mir als unwesentlich oder nutzlos erwiesen hat.

Ich weiß sehr genau und habe das betreffende Verfahren durch einige meiner Patentansprüche geschützt, daß die Anwendung von Basen bei gewissen Temperaturen eine Art Härtung gestattet, ohne daß man absolut gezwungen ist, gleichzeitig erhöhten Druck anzuwenden. Ich weiß aber aus Erfahrung, daß viel bessere, härtere, festere, chemisch und phy-

²⁾ Z. anal. Chem. 1906, 562.

³⁾ Atti [5] 14, II, 234, und Gaz. chim. ital. 36, I, 58.

sikalisch widerstandsfähigere Produkte erhalten werden, wenn man sich des Druckes und der hohen Temperaturen gleichzeitig bedient.

Wenn große Mengen von Alkalien (oder deren Äquivalent an Natriumsulfit) angewendet werden, so halten die Produkte hartnäckig viel Wasser zurück. Dieses macht das Produkt weich und unbrauchbar für elektrische, sowie für viele andere Zwecke; ferner geht dieses Wasser langsam fort und verursacht ganz unvermeidlich eine Monate und Jahre lang dauernde Schwindung, die zu Rissen, Sprüngen und Verziehungen führt. Eine derartige Masse wird durch Alkalien oder Aceton angegriffen, ihre Eigenschaften sind mit anderen Worten denen eines Materials weit unterlegen, das durch die Verwendung g e r i n g e r Basenmengen und Polymerisation unter gemeinsamer Wirkung von Hitze und Druck erhalten wird.

Was die Anwendung freier Säure oder saurer Salze zum Zwecke der Härtung betrifft, wie sie Dr. L. beschreibt, indem die Säure dem Produkt zugefügt werden soll, so würde es unüberwindliche Schwierigkeiten bereiten, die störende Säure zu entfernen, nachdem die Gegenstände geformt und gehärtet worden sind. Die Gegenwart dieser großen Mengen an freier Säure muß sicherlich das Material für viele, insbesondere für elektrische Zwecke, in seinem Werte sehr herabsetzen. Ein Waschen mit Wasser oder alkalischen Lösungen oder eine Behandlung mit gasförmigem Ammoniak wird sicherlich freie Säure aus dem Innern einer harten Masse nicht entfernen können, welche doch wasserfest und nicht porös sein soll.

Ob das von Dr. L. beschriebene Verfahren technische Anwendungen von Bedeutung finden wird, das wird die Praxis später zeigen. Ob aber der Bakelitprozeß technischen Wert hat, das ist bereits durch seine erfolgreiche Anwendung für viele praktische Zwecke erwiesen worden.

Soweit ich beurteilen kann, ähnelt Resinit der von Kleeberg 1891 erhaltenen Masse, die in der Hauptsache verschiedene unlösliche und unschmelzbare Saliretinderivate enthielt, möglicherweise auch etwas Bakelit B und C, gemischt mit Alkalien, Salzen oder freien Säuren, je nach der Darstellungsweise, und alles dies zusammen mit einer beträchtlichen und sehr störenden Menge Wasser.

Dr. L. legt speziellen Wert darauf, daß er ohne meinen „komplizierten Apparat“ für die Anwendung von Hitze und Druck auskommt. Wenn er sorgfältige Versuche anstellen will, so wird er finden, daß sein Resinit dem Bakelit „etwas“ ähnliche Eigenschaften erlangt, sobald er weniger Sulfit benutzt und Hitze und Druck anwendet. Bezuglich der Kompliziertheit der Apparatur brauche ich nur darauf hinzuweisen, daß dem praktischen Fabrikanten von plastischen Massen die heiße Pressung als eine sehr wirtschaftliche und bequeme Art für schnelle und genaue Formung bekannt ist.

Dr. L. erhebt den Anspruch, daß der Resinit vor dem Bakelit in die Welt gesetzt wurde. Ich stimme von Herzen mit ihm überein, wenn er unter dem Namen Resinit irgend welche bekannten unlöslichen, unschmelzbaren Kondensationsprodukte von Phenolen und Formaldehyd begreift. In der Tat kann er dann viele Jahre zurückgehen und die

Arbeiten von Baeyer, Kleeberg, Luft und Story und anderen anführen, wie ich es in meiner ersten Veröffentlichung getan habe.

Aber die ganze Angelegenheit ruht nicht lediglich in der Frage, einen gewissen chemischen Körper darzustellen. Der Gegenstand ist viel verwickelter, denn es handelt sich darum, ein Produkt in solcher Weise zu bilden und zu bearbeiten, daß es praktisch mit Sicherheit für ganz bestimmte technische Zwecke zu verwenden ist. Das Bestehen der Kautschukindustrie schreibt sich nicht seit der Entdeckung der Kautschukpflanze her, sondern seit der Erfindung des Vulkaniserverfahrens. Ich glaube, daß sich mit der Zeit herausstellen wird, daß man, um technische Effekte von wirklicher Bedeutung zu erhalten, meine verschiedenen Bakelitpatente nicht entbehren kann.

Die Frage der Priorität dieser Patente schließlich wäre müßig zu behandeln, solange erst ganz wenig meiner zahlreichen Patente veröffentlicht worden sind.

Dr. L. H. Bakeland
Yonkers-on-Hudson (U. S. A.)

Nachschrift.

Ich habe in meinem Vortrage allerdings angegeben, daß eine Elementaranalyse von Resinit nicht versucht wurde, da eine noch so gründliche Reinigung dieses amorphen Polymerisationsprodukts keine Garantie für das Vorliegen eines einheitlichen chemischen Körpers gab, und die Analysenergebnisse bei einem so hochmolekularen Körper die verschiedensten Deutungen zulassen würden. Dagegen habe ich deutlich darauf hingewiesen, daß unter wechselnden Versuchsbedingungen durch Feststellung eines Phenol- oder Formaldehydüberschusses im Destillat nachgewiesen werden konnte, daß die Verbindungsverhältnisse von Phenol und Formaldehyd im Resinitverfahren immer die gleichen sind.

Aus der Erwiderung Dr. Bakelands geht deutlich hervor, daß Dr. Bakeland reines Resinit nicht in Händen gehabt hat, sonst könnte er nicht einen Unterschied zwischen diesem und Bakelit C konstruieren, einen Unterschied, der schon deshalb nicht bestehen kann, weil die Darstellungsweise beider „Resite“ absolut identisch ist. Denn das Erhitzen unter Druck bei Dr. B. beweist ja nur eine Beschleunigung der Polymerisationsreaktion, die aber im übrigen bei beiden chemisch gleichen Massen (Bakelit A und B und Resinit m a s s e A und B) und bei Erhitzung bis zum gleichen Punkte (etwa 200°) das gleiche Endprodukt geben muß.

Daß physikalisch keine Unterschiede bestehen, habe ich in Gemeinschaft mit einwandfreien Zeugen an Bakelit, der von Dr. B. selbst herstammte, feststellen können. Bezuglich der Menge von Kontaktsubstanz hat sich aber Herr Dr. B. verrechnet, sonst hätte er erkennen müssen, daß beim Resinitverfahren höchstens die gleichen Mengen zur Anwendung gelangen wie beim Bakelitverfahren. In Wirklichkeit sind sie sogar so gering, wie mir Dr. B. empfiehlt, sie anzuwenden, denn in dem Beispiel des englischen Patentes 28 009/1907, nach dem voraussichtlich Dr. B. gearbeitet hat, ist zufällig eine verhältnismäßig große Menge kryst. Natrium-

sulfits (7 aq!) genommen, deren Alkaliwirkung aber nach der von Dr. B. (Chem.-Ztg. 1909, 328) selbst angeführten Formel berechnet, noch nicht den Betrag erreicht, den Dr. B. (ebenda) als die obere Grenze bei seinem Verfahren bezeichnet. Im übrigen benutzt Dr. B. dieselben Kontaktmittel wie ich.

Durch diese Feststellungen werden die Behauptungen Dr. B.'s, daß Resinit eine Mischung verschiedener Substanzen, Bakelit aber ein einheitlicher chemischer Körper sei, hinfällig. Im Gegenteil habe ich schon in meiner Veröffentlichung darauf hingewiesen, daß die Analysenergebnisse Dr. B.'s, wie das bei so hochmolekularen Körpern leicht begreiflich ist, eine ganze Reihe anderer Deutungen zulassen, als sie Dr. B. gibt, daß also damit eine einheitliche Konstitution des Bakelits nicht zu beweisen ist. Seine an sich sehr bestechenden Ableitungen leiden jedenfalls auch unter meiner Feststellung, daß bei Gegenwart des von ihm hauptsächlich angewandten Kontaktmittels, des Ammoniaks, die Reaktion von Anfang an anders verläuft, als er vermutete, indem nämlich nicht Phenolat und aus diesem Phenolalkohol entsteht, sondern daß sich zunächst Hexamethylentetramin bildet, welches sich sofort mit dem Phenol zu dem gut krystallisierenden Hexamethylentetramintriphenol vereinigt. Eine ungezwungene Ableitung der von Dr. B. angenommenen Phenolalkoholmethylenglykoläther aus diesem Körper dürfte aber nicht leicht möglich sein.

Ich habe, wie erwähnt, Originalbakelit C in Händen gehabt und mich dabei überzeugt, daß er sich in gar nichts von reinem Resinit unterscheidet. Deshalb können seiner technischen Verwertbarkeit

nicht gut andere Gründe entgegenstehen, als beim Bakelit auch.

Anders liegen allerdings die Verhältnisse bei dem mit Säure erhärteten Resinit. Das ist in der Tat, und zwar sicher auch chemisch, ein anderer Körper, als das reine Resinit und das Bakelit C. Er hat daher auch andere Eigenschaften und eignet sich, wenn auch nicht für elektrische Zwecke, so doch infolge seiner besonders schnellen Herstellbarkeit und erheblich größeren Elastizität als reines Resinit und Bakelit C für viele andere Industrien, von denen hier nur die Knopfindustrie genannt sei. Die Entfernung der Säure ist bisher noch keinen Schwierigkeiten begegnet.

Und nun zur Prioritätsfrage. Dr. B. hat für das dem Resinitverfahren chemisch vollkommen identische Bakelitverfahren in einer Reihe von Ländern, welche keine Vorprüfung haben, Patente erhalten, obwohl dort auf das Resinitverfahren gleiche Patente schon früher erteilt oder angemeldet waren. Außerdem hat er ein englisches Patent dadurch erhalten, daß bei der zeitlich späteren Anmeldung des Resinitverfahrens vergessen wurde, die Priorität der demnächst zur Auslegung gelangenden deutschen Anmeldung K. 39 688/129. von Knoll & Co., welche älter ist als sämtliche Bakelitische Anmeldungen, geltend zu machen.

Es dürfte also Dr. B. wohl nicht gelingen, in den Vorprüfungsländern etwas anderes als das Erhitzen unter Druck der durch die Resinitpatente geschützten Zwischenprodukte patentiert zu erhalten.

Dr. H. Lebach
Ludwigshafen a. Rh.

Referate.

I. 6. Physiologische Chemie.

L. W. Riggs. Die Bestimmung von Jod in Proteinverbindungen. (J. Am. Soc. Chem. **31**, 710 bis 717. Juni [17./4.] 1909. Abteilung für Chemie und experimentelle Pathologie, Universität, Neu-York City.)

Verf. macht unter Zugrundelegung der Baumannschen Jodbestimmungsmethode (Z. physiol. Chem. **22**, 1 — Veraschen der Substanz mit NaOH und NaNO₃, Extraktion mit Wasser, Freimachen des Jodes aus Jodid, Aufnahme in CCl₄ und Vergleichen der gefärbten Lösung mit Lösungen von bekanntem Jodgehalt) Mitteilungen betreffs empfehlenswerter Modifikationen zur Bestimmung des Jods in Proteinen und in Schilddrüsen (Ausführungen vgl. im Original!). Die Resultate lassen sich kurz wie folgt wiedergeben: Während der Veraschung (des Schmelzens der Substanz mit NaOH und dann mit NaNO₃ im Nickeltiegel) kann ein Teil des Jods in Jodat übergeführt und so der Bestimmung entzogen werden. Die Reaktionsmasse ist daher zu reduzieren (mit Devarda Reagens, Z. anal. Chem. **38**, 55). Der Zusatz von Natriumnitrat darf nicht zu hoch bemessen werden, da ein großer Überschuß von HNO₃ störend wirken kann.

Gemische von Proteinen mit KJ gaben, nach der angegebenen Methode untersucht, nicht dieselben Resultate, wie die Schilddrüsenpräparate. — Auf das Abmessen der Lösung (Tetrachlorkohlenstoff zur Jodaufnahme) und das Vergleichen zur colorimetrischen Bestimmung ist besondere Sorgfalt zu verwenden. Die Nebleirschen Röhren aus Weißglas von 10 ccm Inhalt und 10 cm Länge erwiesen sich zu den colorimetrischen Bestimmungen als besonders geeignet. *K. Kautzsch.* [R. 2768.]

P. A. Levene und G. M. Meyer. Die Bestimmung von Harnstoff im Harn. (J. Am. Chem. Soc. **31**, 717—722. Juni. [1./5.] 1909. Rockefeller-Institut für medizinische Forschung. New-York.) Verff. weisen auf die Wichtigkeit einer genauen Methode zur Bestimmung des Harnstoffes im Harn hin und erörtern zunächst verschiedene für die Bestimmung des Harnstoffs gebrauchte Verfahren, die bisher nicht als völlig zufriedenstellend betrachtet werden konnten. — Es wird auf die möglichen Fehler aufmerksam gemacht, und es werden in vorliegender Arbeit einschlägige Versuchsresultate zur Harnstoffanalyse angegeben. Schließlich wird (in Anlehnung an die von Benedict und Gephart (J. Am. Chem. Soc. **31**, 421 [1909]) ausgearbeiteten Methoden ein Verfahren zur Feststellung