

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 473—480

Aufsatzteil

5. September 1913

Die chemische Zusammensetzung von harzartigen Phenolkondensationsprodukten.

Von Dr. L. H. BAEKELAND¹⁾).

(Eingeg. 30./7. 1918.)

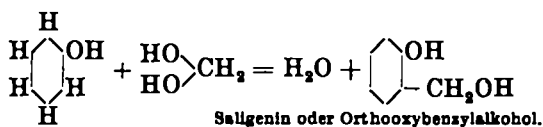
(Nachdem Votr. auf die ausgedehnte Verwendung hingewiesen hat, welche die verschiedenen Arten von Bakelit in den verschiedenartigsten Industriezweigen und für technische Zwecke bereits gefunden haben, fährt er fort):

Während die praktischen Arbeiten ihren stetigen Fortgang genommen haben, ist auch die rein theoretische Seite nicht vernachlässigt worden. Leider ist die Erforschung der mit diesen Prozessen verknüpften Reaktionen durchaus keine leichte Aufgabe. Wie jeder organische Chemiker weiß, gehören Körper von harzartiger oder kolloidaler Natur, die weder krystallisieren, noch schmelzen, noch sich destillieren lassen oder sich auflösen, nicht zu einer Klasse von Stoffen, die sich leicht rein darstellen lassen, oder bei deren Untersuchung man hoffen kann, eine Genauigkeit zu erzielen, die auch nur entfernt an die Genauigkeit heranreicht, welche sich bei deutlich krystallinischen oder flüchtigen Stoffen erreichen läßt.

Chemiker werden sich auch nicht sehr darüber wundern, daß Männer wie Adolf von Bayer oder seine Schüler²⁾ die schon im Jahre 1872 sich mit der Erforschung von Kondensationsprodukten von Aldehyden mit Phenolen beschäftigt haben, von einigen der harzartigen Stoffe, welche sich bei diesen Reaktionen hin und wieder bildeten, nicht besonders angezogen worden sind, sondern es vorgezogen haben, ihre Aufmerksamkeit den krystallinischen, scharf bestimmten Körpern zu widmen, die sich nach unvergleichlich verlässlicheren und bequemeren Methoden untersuchen ließen.

Dasselbe ist Kleeberg widerfahren, der im Jahr 1891³⁾ bei weiteren Arbeiten mit Kondensationsprodukten auf einen harten Stoff stieß, der sich nicht behandeln ließ, und dessen weitere Untersuchung er aufgab, um sich einigen krystallinischen Kondensationsprodukten zuzuwenden.

Ich möchte Sie an die Tatsache erinnern, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol unter geeigneten Bedingungen⁶⁾ eine sehr scharf bestimmte Reaktion eintritt, die das einfachste Phenolkondensationsprodukt liefert: Oxybenzylalkohol oder Saligenin. In diesem Falle reagiert Formaldehyd als Methylenglykol:



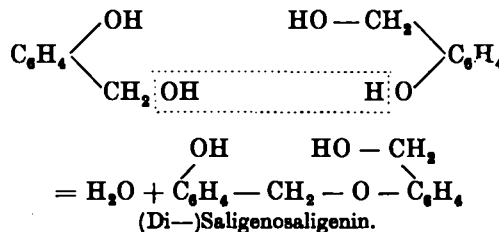
Bei dieser selben Reaktion werden gleichzeitig mehr oder weniger große Mengen von Paraoxybenzylalkohol gebildet. Saligenin oder Oxybenzylalkohol wird jedoch sehr leicht durch Wasserentziehung gestört und geht dann in eine harzartige Masse über. Diese Wasserentziehung kann durch einfache Wärmebehandlung erfolgen und wird durch die Anwesenheit von starken Säuren oder anderen chemischen

Mitteln sehr beschleunigt. Dies ist der Grund, weswegen bei den Verfahren für die Darstellung von Oxybenzylalkohol niedrige Temperaturen und sorgfältige Behandlung im allgemeinen ein wesentliches Erfordernis sind. Zu diesem Zweck wird das Phenol zunächst in Phenolat durch Einführung von 1 Mol. Alkalihydrat übergeführt; die Reaktion wird bei mäßiger Temperatur durchgeführt, und danach wird der Oxybenzylalkohol durch Zusatz von schwachen Säuren und Extraktion mittels fraktionierter Lösungsmittel freigemacht.

Werden diese Vorsichtsmaßregeln nicht sorgsam beobachtet, so läßt sich die Reaktion nicht kontrollieren, und die Erzeugung von harzartigen Körpern in vorherrschender Menge ist unausbleiblich. Dies ist besonders der Fall, wenn starke Säuren als Kondensationsmittel verwendet werden. Indessen auch unter solchen Verhältnissen ist es uns in meinem Laboratorium gelungen, die Anwesenheit von merklichen Mengen von Oxybenzylalkohol nachzuweisen⁸⁾. Fortgesetzte Erwärmung oder die Anwesenheit von starken Säuren oder anderen Kondensationsmitteln verursacht jedoch in kurzer Zeit eine Verharzung von irgendwelchen der vorerwähnten Phenolalkohole. Bei dem Darstellungsverfahren für Phenolalkohole sind hiernach die Arbeitsbedingungen und die notwendigen Vorsichtsmaßregeln von den für die Erzeugung von synthetischen Harzen erforderlichen sehr verschieden.

Die harzartigen durch Wasserabspaltung aus Phenolalkoholen abgeleiteten Produkte sind schon lange als Saliretinprodukte bekannt und beschrieben worden⁶⁾.

Man hat für diese Produkte eine chemische Strukturformel vorgeschlagen. Zum Beispiel hat man angenommen, daß das erste Wasserentziehungsprodukt, Disaligenosalingenin, in folgender Weise gebildet wird:



In der gleichen Weise werden ein Trisäligenosäligenin $C_{25}H_{24}O_5$ oder $4 C_7H_6O_2 - 3 H_2O^7)$ und ein Heptasäligenosäligenin $C_{54}H_{50}O_9$ oder $8 C_7H_6O_2 - 7 H_2O^8)$ gebildet.

So anziehend alle solchen Formeln dem enthusiastischen Neuling in der organischen Chemie indessen auch erscheinen mögen, so bleibt doch die nüchterne Tatsache bestehen, daß jeder der oben erwähnten Stoffe von in hohem Grade harzartiger Natur ist. Schon ihr Name „Saliretin“ hat eine griechische Wurzel, die ihre harzartigen Eigenschaften andeutet. Ob ihre Zusammensetzung so einfach ist, wie durch obenstehende Formelargetan wird, ist reine Sache der Vermutung und läßt sich durch die gegenwärtig zur Verfügung stehenden wissenschaftlichen Methoden absolut nicht nachweisen. Es ist ganz im Gegenteil wahrscheinlicher, daß diese Stoffe nicht nur eine bedeutend kompliziertere Molekularstruktur besitzen, sondern, daß sie Mischungen mehrerer

¹⁾ Vortrag, gehalten vor der Chicago-Sektion der American Chemical Society gelegentlich der Überreichung der Willard-Gibbs-Medaille an den Vortragenden, 16./5. 1913.

²⁾ Ber. 5, 25, 280, 1084, 1095; 19, 3004 u. 3009; 25, 3477; 27, 2411.

²) Liebigs Ann. 263, 283.

⁴) Lederer, J. prakt. Chem. [2] 50, 224 u. Manasse, Ber. 37, 2409—2411 (1894); Manasse, V. St. P. 526786, 1894; Bayer, D. R. P. 85588.

⁵) Baekeland, J. Ind. Eng. Chem. 4, Nr. 10 (1912).

^{*)} Beilstein, *Org. Chemie*, 1896, 2, 1109, R. Piria, *Liebigs Ann.* 48, 75; 56, 37; 81, 245; 96, 357; Moitessier, *Jahresber.* 1886, 676; K. Kraut, *Liebigs Ann.* 156, 123; Gerhardt, *Ann. Chim.* [3] 7, 215; F. Beilstein u. F. Seelheim, *Liebigs Ann.* 117, 83; C. Schotten, *Ber.* 11, 784 (1878).

7) K. Kraut, loc. cit.; Gerhardt, loc. cit.

^{a)} F. Beilstein u. Seelheim, loc. cit.

kolloidalen Körper bilden, die hier zusammen in fester Lösung vorhanden sind. Weiter kann der Wasserabspaltungsvorgang von einer Umlagerung der Moleküle begleitet sein. Alles, was wir mit einiger Sicherheit behaupten können, geht dahin, daß Oxybenzylalkohol durch einen Wasserabspaltungsprozeß Wasser verliert und sich in schlechtbestimmte harzartige Körper umwandelt, die mit dem Gattungsnamen der Saliretine bezeichnet werden. Versuchen zu wollen, die strukturelle Zusammensetzung ihrer Moleküle näher zu bestimmen, ist ausgeschlossen. Daß die allmähliche Abscheidung von Wasser die Schmelzbarkeit dieser Körper verringert und ihre Unlöslichkeit verstärkt, wird jedem Chemiker nahezu selbstverständlich erscheinen und bedarf keiner weiteren Erklärung.

De Laire ist der erste gewesen, der in seinen Patenten⁹⁾ die augenscheinliche Beziehung der sogenannten schmelzbaren Kondensationsprodukte mit Phenolalkoholen zu Saliretinharzen durch den Nachweis dargetan hat, daß diese Phenolalkohole in technischer Weise durch Wasserabspaltung in schmelzbare Harze oder Saliretinprodukte übergeführt werden können, die für technische Zwecke an Stelle von Schellack, Kopal oder anderen natürlichen Harzen geeignet sind. Er hat ferner nachgewiesen, daß es bei diesem Prozeß nicht notwendig ist, zunächst den Phenolalkohol in reiner Form darzustellen, sondern, daß die beiden aufeinander folgenden Reaktionen (Kondensation und weitere Wasserentziehung unter Bildung von Saliretinharzen) sich so gut wie gleichzeitig ausführen lassen, so daß der Phenolalkohol alsbald nach seiner Bildung durch Wasserentziehung in Saliretin umgewandelt wird.

Wie oben erwähnt, haben direkte Versuche in meinem Laboratorium endgültig dargetan, daß selbst wenn Salzsäure als Kondensationsmittel in Gegenwart von Phenol und Formaldehyd verwendet wird, zunächst erhebliche Mengen von Phenolalkohol gebildet werden, die bei weiterer Erwärmung binnen kurzem vollkommene Verharzung erfahren.

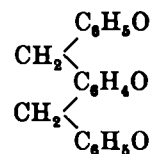
Diese schmelzbaren Harze oder Saliretinprodukte sind mit den von Louis Blumer einige Jahre zuvor beschriebenen¹⁰⁾ so gut wie identisch.

Die Verwandtschaft dieser schmelzbaren Harze kann indessen vielleicht deswegen übersehen werden, weil diese Harze im allgemeinen schmelzbarer und löslicher sind als reines Saliretin. Außerdem verlieren diese künstlichen Harze bei weiterer mäßiger Erwärmung ihre Schmelzbarkeit nicht, abgesehen von besonderen Verhältnissen. Diese Unterschiede beruhen aber einfach auf der Tatsache, daß die technischen Harze von dem nach Blumer oder De Laire schmelzbaren Typ stets mehr oder weniger freies Phenol oder Kresol enthalten, das eine feste Lösung bildet und ihnen eine stärkere und beständigere Schmelzbarkeit verleiht. Ich habe bereits die Tatsache bekannt gegeben, daß, wenn dieser Überschuß von Phenol durch geeignete Mittel abgeschieden wird, die Schmelzbarkeit und Löslichkeit dieser Stoffe rasch vermindert werden¹¹⁾ und das schmelzbare Harz sich dann im allgemeinen ebenso benimmt wie das aus reinem Phenolalkohol durch Wasserabspaltung erhaltene Saliretin.

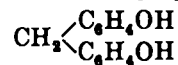
Die vorerwähnten, leicht zu verstehenden Tatsachen gewähren uns eine ziemlich einfache praktische Erklärung für die chemische Abstammung der sogenannten schmelzbaren, löslichen Phenolformaldehydharze. Wir können sie also als Saliretinprodukte oder als sogenannte Wasserabspaltungsprodukte der entsprechenden Phenolalkohole ansehen. Damit haben wir aber ungefähr die Grenze erreicht, bis zu der wir gehen können! Sobald wir versuchen, irgendwelche Theorie für ihre molekulare Struktur aufzustellen, verlassen wir die terra firma bewiesener Tatsachen und begeben uns in das nebelhafte Gebiet willkürlicher Annahmen und Hypothesen.

J. W. Aylsworth¹²⁾ erzeugt das schmelzbare lösliche Harz durch unmittelbare Einwirkung von 3 Mol.

Phenol auf 2 Mol. Formaldehyd ohne Benutzung von Kondensationsmitteln. Er nennt diesen Stoff „Phenolharz“ und nimmt dafür folgende Zusammensetzung an:



H. Lebach¹³⁾ weist bei Besprechung dieser Formel auf die Tatsache hin, daß wir, abgesehen von den verhältnismäßigen Mengen, in welchen die Bestandteile benutzt sind, keine weitere Begründung für diese Formel besitzen. Lebach teilt ferner die Tatsache mit, daß in dem nach der Beschreibung von Aylsworth erhaltenen Stoff deutliche Mengen von freiem Phenol vorhanden sind. Die von Aylsworth gegebene Erklärung der Zusammensetzung dieser schmelzbaren Harze mag der Wahrheit näher kommen oder sich weiter von ihr entfernen als die von anderen für diese Saliretinkörper vorgeschlagene Strukturformel. Oder aber, was wahrscheinlicher ist, alle diese schmelzbaren harzartigen Stoffe mögen aus zwei oder mehreren einzelnen chemischen Körpern zusammengesetzt sein, die alle in verschiedenartigen Verhältnissen miteinander vermischt sind und eine kolloidale feste Lösung bilden. Dies trifft für jedes dieser Harze zu, mögen sie durch unmittelbare Einwirkung von Phenol auf Formaldehyd erhalten werden, oder mögen sie schrittweise zunächst durch Bildung von Phenolalkohol und darauf folgende Wasserentziehung aus letzterem hergestellt sein. Manche dieser Stoffe mögen oder mögen auch nicht einfache Wasserabspaltungsprodukte von Phenolalkoholen sein, die sich daraus durch einfache Vereinigung mehrerer Moleküle unter Abscheidung von Wasser bilden, gemäß derselben Reaktion, durch welche Äther oder Äthyloxyd durch Abscheidung von Wasser aus 2 Mol. Alkoholen gebildet wird. Oder aber wiederum, der Wasserentziehungsprozeß kann möglicherweise ein mehr verwickelter infolge weiterer Umlagerungen der Moleküle sein. Daß Diphenylmethanverbindungen bei dieser Reaktion offenbar eine Rolle spielen, beweist die Tatsache, daß es uns gelungen ist, aus der Ausgangsmasse von Phenol, Formaldehyd und Salzsäure erhebliche Mengen von Paradioxydiphenylmethan



außer den oben erwähnten Oxybenzylalkoholen zu isolieren. Ob das Paradioxydiphenylmethan unmittelbar gebildet wird, oder ob seine Bildung auf der Einwirkung des anfänglich erzeugten Phenolalkohols auf ein weiteres Phenolmolekül beruht, sind Fragen, die für eine praktische Erklärung dieser verwickelten Reaktionen von geringerer Bedeutung sind.

Jedenfalls ist die Bildung von Körpern der Diphenylmethangruppe offenbar eine der wahrscheinlichen Begleiterscheinungen dieses eigenartigen Verharzungsprozesses, durch den Phenolalkohole durch Wasserentziehung zu Saliretinen umgewandelt oder durch den Phenol und Formaldehyd unmittelbar zu der gleichen Art von schmelzbaren Harzen kondensiert werden.

F. Raschig¹⁴⁾ hat mit Recht unsere Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß, im Falle Diphenylmethanderivate gebildet werden, eine große Zahl von Isomeren gebildet werden kann, und daß verschiedenartige Reaktionen gleichzeitig Platz greifen oder aufeinander folgen können. Auch er vertritt die Ansicht, daß es selbst mit allen uns von der Wissenschaft bisher zur Verfügung gestellten Mitteln vollkommen unmöglich ist, diese verschiedenen Körper zu scheiden und zu identifizieren. Wir können dies bei Körpern versuchen, die sich durch fraktionierte Krystallisation, Fällung oder fraktionierte Destillation isolieren lassen. Bei amorphen, kolloidalen Körpern aber, die miteinander in fester Lösung vermischt sind, wird dieser Versuch zu einer hoffnungslosen Unmöglichkeit.

¹³⁾ J. Soc. Chem. Ind. 32, Nr. 11, 16./6. 1913.

¹⁴⁾ Angew. Chem. 25, 1945 (1912).

⁹⁾ D. R. P. 189262. Brit. P. 15517, 1905; Franz. P. 350180.

¹⁰⁾ Brit. P. 12880, 1902.

¹¹⁾ 8. Intern. Congr. f. angew. Chem., New-York, Sept. 1912; J. Ind. Eng. Chem. 4, Nr. 10.

¹²⁾ V. St. P. 1020593.

Raschig hat die Ansicht ausgesprochen, daß das lösliche Harz in Wirklichkeit in einer Mischung der drei isomeren Dioxydiphenylmethane besteht, die durch einen Überschuß von freiem Phenol und etwas den Dioxydiphenylmethanen entsprechenden Phenolalkohol verunreinigt ist. Leider wird diese einfache Erklärung nicht durch die Tatsache bestätigt, daß das lösliche Harz bei Behandlung mit kochendem Wasser keine erheblichen Mengen von Dioxydiphenylmethan abgibt, obwohl letzteres in kochendem Wasser sehr löslich ist und daher durch diese Methode sich leicht abscheiden lassen sollte. Selbst bei sehr sorgfältiger Behandlung können nur geringe Mengen dieser krystallinischen Körper abgeschieden werden.

Nichtsdestoweniger haben alle diese von Blumer, De Laire, Lebach, Knoll-Wetter, Bayer & Co., Aylsworth u. a. beschriebenen schmelzbaren, löslichen Phenolformaldehydharze nahezu dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften und unterscheiden sich nur in unwesentlichen Einzelheiten je nach der Art ihrer Darstellungsweise und dem größeren oder kleineren Gehalt an freiem Phenol¹⁵). De Laire¹⁶) wie ich selbst haben auch nachgewiesen, wie die genau gleichen schmelzbaren Harze in reinem Zustande durch direkte Wasserentziehung aus Phenolalkoholen erhalten werden können, wodurch sie sich als Saliretinkörper charakterisieren. Gleichzeitig habe ich auf die große Bedeutung der Anwesenheit von geringen Mengen freier Phenole hinweisen können, auf denen ihre Schmelzbarkeit und Löslichkeit beruht. Weiter bin ich imstande gewesen, die gleichen schmelzbaren und löslichen Harze durch einfaches Erhitzen von Phenolalkohol oder Saliretin in Gegenwart von etwas freiem Phenol zu erzeugen¹⁷).

Andererseits ist es uns auch gelungen, ein schmelzbares Phenolharz durch Erhitzen von 100 g Paradioxydiphenylmethan mit 10 g Paraform in einem verschlossenen Glas auf 180° während 3 Stunden zu erzeugen¹⁸).

Durch Vergrößerung der verhältnismäßigen Paraformmenge ist es uns weiter gelungen, auf dem gleichen Wege einen sehr harten und nicht schmelzbaren amorphen kolloidalen Körper zu erzeugen, der den meisten Chemikalien und Lösungsmitteln gegenüber eine sehr große Widerstandsfähigkeit besitzt¹⁹).

Diese Tatsache scheint darauf hinzudeuten, daß Diphenylmethanphenole tatsächlich als Ausgangsstoffe benutzt oder als Zwischenprodukte bei der Erzeugung der sogenannten schmelzbaren, löslichen, wie der nicht schmelzbaren, unlöslichen Kondensationsprodukte gebildet werden können.

Noch eine weitere Tatsache spricht indessen deutlich für die saliretinartige Natur dieser schmelzbaren harzartigen Phenolkondensationsprodukte: sie können durch Reduktion von Salicylsäure erhalten werden²⁰).

Um uns hierüber klar zu sein, will ich, bevor ich diese verhältnismäßig einfachen löslichen Phenolkondensationsprodukte verlasse, erwähnen, daß ich für sie alle den gemeinsamen Namen „Novolak“ vorgeschlagen habe, lediglich zu dem Zweck, Produkte von derselben Zusammensetzung und denselben Eigenschaften, obgleich sie nach verschiedenen Methoden erhalten und von mehreren anderen Forschern, wie Blumer, De Laire, Lebach, Aylsworth usw. beschrieben worden sind, unter derselben Bezeichnung zu gruppieren. Ich denke, wir können sie ebensogut schmelzbare Saliretinprodukte nennen.

¹⁵) Bakeland, J. Ind. Eng. Chem. 1, Nr. 3, März 1909; Nr. 8, Aug. 1909 u. 4, Nr. 10, Okt. 1912.

¹⁶) Loc. cit.

¹⁷) J. Ind. Eng. Chem. 1, Nr. 8 (1909).

¹⁸) Dieses Verhältnis würde ungefähr der Reaktion von 15 Mol. Phenol auf 14 Mol. Formaldehyd entsprechen.

¹⁹) Eine ähnliche Reaktion ist kürzlich von Beatty, (Franz. P. 447647) beschrieben worden, der von Dimethyldioxydiphenylmethan ausgeht, das er nach der von Dianin (1891) beschriebenen Methode durch Reaktion von Aceton auf Phenol in Gegenwart einer Säure erhält. (Ber. 25, Ref. S. 334—337 (1892); Dianin, J. russ. phys.-chem. Ges., 1891 (1), 489—517, 523—546, 601—611.

²⁰) Bakeland, J. Ind. Eng. Chem. 4, Nr. 10, Okt. 1912; Velden, J. prakt. Chem. [2] 15, 164; Jahresber. 1877, 337.

Schon seit 1902 sind von verschiedenen Seiten zahlreiche Versuche gemacht worden, diese löslichen künstlichen Harze als Ersatzstoffe für Schellack oder für andere natürliche Harze bei der Lackfabrikation zu verwerten. In dieser Hinsicht waren sie vor einigen Jahren, als der Marktpreis von Schellack ungewöhnlich hoch stand, von ganz besonderem Interesse. Nach meinen eigenen Erfahrungen und den mir von anderen gemachten Mitteilungen hat keins dieser Produkte den auf ihre technische Verwertung gesetzten Hoffnungen entsprochen.

Gegenwärtig beruht die hauptsächlichste Bedeutung dieser Schellackersatzstoffe (Novolak oder Saliretinharze) auf der Tatsache, daß sie in unmittelbarer Beziehung zu einer anderen Klasse von Stoffen stehen, den sog. nicht schmelzbaren unlöslichen Phenolkondensationsprodukten, die mit Namen wie Bakelit, Resinit, Condensit bezeichnet worden sind, und die Lebach „Resite“ genannt hat.

Wir wollen nunmehr versuchen, die chemische Zusammensetzung dieser nicht schmelzbaren Kondensationsprodukte von größter Härte und Widerstandsfähigkeit zu besprechen.

Schon die Tatsache, daß diese Stoffe unschmelzbar und unlöslich sind, und daß sie ferner durch eine weit größere chemische und physikalische Untätigkeit charakterisiert werden als die sog. Novolakharze oder Saliretinprodukte, erhöht die ungewöhnliche Schwierigkeit, auf welche wir bei der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung dieser Körper stoßen, noch erheblich. Wenn es schon so gut wie unmöglich ist, die molekulare Zusammensetzung der verhältnismäßig einfachen Saliretinkörper mit irgendwelcher Genauigkeit anzugeben, so gestaltet sich unsere Aufgabe hier noch unvergleichlich schwieriger.

Außerdem haben wir in Betracht zu ziehen, daß in der Technik diese Produkte aus technischer Carbonsäure erzeugt werden, die neben Phenol wechselnde Mengen von Ortho-, Meta- und Parakresol und anderen Homologen und Isomeren enthält. Ferner müssen wir beachten, daß jedes dieser Homologe sich in verschiedenartiger Weise verhalten und nicht nur isomere Körper erzeugen kann, sondern daß diese isomeren Körper auch aufeinander in durchaus verschiedener Weise wirken und damit den Verlauf der Reaktion wie auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Endprodukte wesentlich beeinflussen können.

Unter diesen Umständen ist es einfach unmöglich, die Reaktion, welche die Körper hervorbringt, oder ihre molekulare Zusammensetzung durch eine allgemeine wissenschaftliche Auslegung charakterisieren zu wollen. Alles, was wir mit einigem Anspruch auf Wahrscheinlichkeit und, ohne uns auf phantastische Hypothesen einzulassen, sagen können, läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Diese Körper sind Phenolkondensationsprodukte von Formaldehyd oder von äquivalenten, eine Methylengruppe enthaltenden Stoffen; als Resultat dieses Kondensationsprozesses ergibt sich eine entsprechende Vergrößerung des sog. Kohlenstoffkernes des Moleküls. Ferner ist es eine allgemein angenommene Tatsache, daß bei diesen Reaktionen Formaldehyd durch seine zahlreichen Äquivalente ersetzt werden kann: Methylal, Methylacetat, Hexamethylen-tetramin, die Polymeren von Formaldehyd, Paraform usw. sind alle mit Erfolg dafür benutzt worden. Selbst Produkte wie Monochlormethyläther können ihre Methylengruppe bei der Reaktion mit Phenol abgeben und harte, unlösliche Kondensationsprodukte bilden²¹).

2. Nachdem die sog. Kondensation vor sich gegangen ist, setzt Polymerisation ein, mit dem Resultat, daß das Molekül des Kondensationsproduktes durch Aneinanderschließung oder Umlagerung sog. polymerisierte Moleküle mit einem weit höheren Molekulargewicht bilden, und die chemische und physikalische Dynamik dieses vergrößerten polymerisierten Moleküls entsprechend verringert wird. Dies erklärt auch sofort das höhere spez. Gewicht und die Kontraktion des polymerisierten Produktes wie auch seine erheblich abgeschwächte chemische und physikalische Tätigkeit, mit anderen Worten, seine größere Trägheit oder

²¹) Bayer, Ber. 5, 1095; F. M. Littenscheid u. K. Thimme, Liebigs Ann. 334, 49—67, 26./2. (21./6.); Chem. Zentrabl. 1904, II, 949.

Phenol und Formaldehyd bestimmt wird. Er sagt: „Der Unterschied zwischen den löslichen Harzersatzmitteln und dem unlöslichen Bakelit besteht nun im wesentlichen darin, daß man bei Herstellung der ersteren auf 1 Mol. Phenol weniger als 1 Mol. Formaldehyd, in der Regel nur 0,5 Mol., beim letzteren aber mindestens 1 Mol. Formaldehyd, in der Regel 10–20% mehr zur Anwendung bringt.“ Und er erklärt dann weiter, daß, im Falle nicht genügend Formaldehyd benutzt wird, ein Gemisch der drei isomeren Dioxydiphenylmethane das Resultat bildet, während, wenn mehr Formaldehyd vorhanden ist, die entsprechenden Phenolalkohole dieser Dioxydiphenylmethane gebildet werden. Letztere können weiter aufeinander reagieren und auf diese Weise ein weit größeres Molekül aufbauen, woraus sich die Unlöslichkeit und große Widerstandsfähigkeit dieser großen Moleküle erklärt, deren Dynamik eine entsprechende Verringerung erfährt.

Ich gestatte mir, darauf hinzuweisen, daß diese theoretische Erklärung nur in gewissem Umfange zutrifft.

Wenn es auch möglich und sogar wahrscheinlich ist, daß einige der von Raschig erwähnten Körper in den ersten Stadien der Reaktion vorhanden sind oder in den Endprodukten zusammen mit einer unendlichen Zahl anderer verschiedenartiger chemischer Bestandteile vorhanden sein mögen, so wissen wir doch so gut wie nichts über ihre verhältnismäßige Bedeutung, ob sie nur als Spuren vorhanden sind, oder ob sie eine wesentliche Rolle spielen.

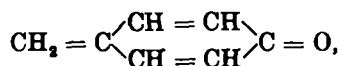
Ferner scheint Raschig bei seinen allgemeinen Bemerkungen über den Einfluß der verhältnismäßigen Mengen von Phenol und Formaldehyd die sehr wichtige und bestimmt nachgewiesene Tatsache zu übersehen, daß die Natur des Kondensationsmittels einen enormen Einfluß darauf hat, ob schmelzbare oder nicht schmelzbare Produkte gebildet werden. Z. B. ist es bekannt, daß, wenn man in Gegenwart von geringen Mengen von Basen arbeitet, nicht schmelzbare Kondensationsprodukte das Resultat bilden, mag man einen Überschuß von Phenol benutzen oder nicht²⁸⁾.

Außerdem dürfen wir die Möglichkeit nicht außer acht lassen, daß bei allen diesen rasch aufeinander folgenden Reaktionen mehrere Fälle von Umlagerung der Moleküle eintreten können.

(Vortr. erwähnt kurz die von Dr. Raschig für „Bakelit I“ und „Bakelit II“ aufgestellten Formeln und fährt dann fort:)

Mögen diese von einem Wissenschaftler von Ruf vorgelegten theoretischen Betrachtungen uns auch reichen Stoff zum Nachdenken gewähren, so dürfen wir doch nicht vergessen, daß sich die eine Hypothese ebenso leicht wie irgendwelche andere aufstellen läßt, solange wir nicht imstande sind, die Größe und Zusammensetzung der Moleküle nach einer der bekannten Methoden zu bestimmen. Selbst Raschig warnt uns mit der einem bewährten Chemiker von langjähriger und umfassender Erfahrung eigenen Vorsicht, indem er sagt: „Über die Chemie des Bakelits tappen wir noch vollständig im Dunkeln.“

Kürzlich hat Wohl²⁹⁾ eine vollkommen neue Hypothese aufgestellt, in welcher diese Körper als Polymerisationsprodukte von Methylenderivaten des tautomeren Phenols angesehen werden:



und zwar hat er diese Ansicht nach der Untersuchung von Acroleinderivaten von Phenolen und der sog. Resorcinäther ausgesprochen.

Bevor ich diesen Gegenstand verlasse, will ich noch erwähnen, daß wir versucht haben, die Richtigkeit der Angabe von Raschig nachzuweisen, daß Orthooxybenzylalkohol für sich allein bei Behandlung mit einem Kondensationsmittel kein Bakelit liefert, und daß Paraoxybenzylalkohol sich in gleicher Weise verhält, während aus einer Mischung beider Stoffe Bakelit mit seiner charakteristischen Unlöslichkeit erhalten wird. Er hat hieraus geschlossen,

daß für die Erzeugung von Bakelit sowohl Para-, wie Orthoverbindungen erforderlich sind. In einer Anmerkung erwähnt er jedoch, daß sowohl Ortho-, wie Paraoxybenzylalkohol nach längerem Erhitzen Bakelit von der typischen Unlöslichkeit in Alkali liefern, daß aber der Grund hierfür in der Tatsache zu finden ist, daß die beiden Phenolalkohole nach und nach sich in Formaldehyd und Phenol spalten, die daraufhin sich wieder vereinigen und den anderen Phenolalkohol bilden können, so daß schließlich ein Gemisch von Ortho- und Paraoxybenzylalkohol erzeugt wird.

Der bei unseren eigenen Versuchen benutzte Paraoxybenzylalkohol war größtenteils nach der Auwersmethode hergestellt worden und besaß einen Schmelzpunkt von 110 bis 112°. Auwers und Daacke²⁷⁾ geben als Schmelzpunkt dafür 124,5–125,5° an, während Manassee²⁸⁾ 110° angibt.

Wir haben gefunden, daß, wenn Orthooxybenzylalkohol (Saligenin) oder Paraoxybenzylalkohol oder ein Gemisch von gleichen Teilen beider Stoffe mit einer geringen Menge Ammoniak oder Ätznatron in einem verschlossenen Glase 6 Stunden auf 160° erhitzt werden, man Produkte erhält, die so gut wie gleich sind und in ihren Eigenschaften mit den sog. polymerisierten Saliretinen übereinstimmen. Tatsächlich sind sie alle von bedeutend geringerer chemischer Widerstandsfähigkeit als Bakelit von größter Härte und Widerstandsfähigkeit. Sie werden bei Erhitzung weich, sind aber nicht schmelzbar; sie sind weit spröder als die härtesten Produkte dieser Art, die sich erzielen lassen, und beginnen, sowie sie mit Aceton oder 20%igem Ätznatron behandelt werden, zu zerfallen, ohne sich aufzulösen.

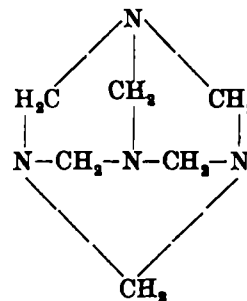
Andererseits erhält man, wenn Paraoxybenzylalkohol mit 5%igem Paraform gemischt (dies entspricht ungefähr dem Verhältnis von 6 Mol. Phenol zu 7,25 Mol. Formaldehyd) und in einem verschlossenen Glase erhitzt wird, durchaus verschiedenartige Produkte, die nicht nur nicht schmelzbar sind, sondern auch unter Einwirkung von Wärme nicht weich werden und so hart sind wie der härteste und widerstandsfähigste Bakelit und auch durch Aceton oder 20%iges Ätznatron nicht angegriffen werden.

Es scheint hiernach, daß die von Raschig erhaltenen Produkte zu jener Klasse gehören, die ich als polymerisierte Saliretine beschrieben habe, und die keineswegs die größte Härte oder chemische Widerstandsfähigkeit jener Produkte besitzt, die stets beim Vorhandensein von genügendem Formaldehyd oder genügendem Äquivalenten davon gebildet werden²⁹⁾.

Bei allen theoretischen Betrachtungen über diesen Gegenstand dürfen wir die Tatsache nicht außer Augen lassen, daß die Natur des Kondensationsmittels einen sehr starken Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausüben kann, selbst falls am Schluß die Produkte einander sehr gleichen und mehr oder weniger miteinander übereinstimmen mögen.

So scheint z. B. der Prozeß, wenn ein saures Kondensationsmittel benutzt wird, in ganz anderer Weise vor sich zu gehen, als wenn Alkalien verwendet werden³⁰⁾. Ebenso scheinen bei der Verwendung von Ammoniak wiederum die einander folgenden Reaktionen durchaus verschieden zu sein. In letzterem Falle lassen sie sich auf eine ziemlich weite Strecke verfolgen³¹⁾.

Jeder Chemiker weiß z. B., daß Ammoniak bei Einwirkung auf Formaldehyd alsbald Hexamethylentetramin erzeugt:



²⁷⁾ Ber. 32, 3374 (1899).

²⁸⁾ Ber. 37, 2411 u. Lederer, J. prakt. Chem. [2] 50, 225.

²⁹⁾ Baekeland, J. Ind. Eng. Chem. 4, Nr. 10 (1912).

³⁰⁾ Baekeland, loc. cit.

³¹⁾ Lebach, Angew. Chem. 22, 1601 (1909).

²⁸⁾ Baekeland, J. Ind. Eng. Chem. 1, Nr. 8 (1909); 4, Nr. 10 (1912).

²⁹⁾ Ber. 45, 2046 (1912).

In gleicher Weise wird bei Zusatz von Ammoniak zu einem Gemisch von Phenol und Formaldehyd ebenfalls Hexamethylentetramin gebildet, gleichgültig, ob das Phenol oder das Ammoniak zuerst oder zuletzt zugegeben wird. In Gegenwart des Phenols setzt sich 1 Mol. Hexamethylentetramin an 3 Mol. Phenol und liefert Hexamethylentetramintriphenol: $C_6H_{12}N_4 \cdot 3 C_6H_5OH$ ²²⁾.

Unter Einwirkung von Wärme zersetzt sich letztere Verbindung und macht große Mengen Ammoniakgas frei, wobei schließlich ein harter, nicht schmelzbarer Körper zurückbleibt. Das Ammoniak kann jedoch alsbald auf neue Mengen Formaldehyd wirken und die Reaktion wiederholen, so daß eine geringe Menge Ammoniak ausreicht, um als Katalysator für alles vorhandene Formaldehyd zu wirken und die ganze Reaktion zum Abschluß zu bringen, wonach in dem Endprodukt freies Ammoniak enthalten ist.

Die allgemeine Reaktion scheint die gleiche zu sein, mag man Ammoniak und Formaldehyd in Verbindung mit Phenol verwenden, oder mag man Phenol unmittelbar auf Hexamethylentetramin reagieren lassen, oder mag man Hexamethylentetramintriphenol durch Erhitzung zersetzen. In letzterem Falle ist das erhaltene Produkt indessen sehr porös und stellt keine genügend homogene kolloidale Masse dar, wie sie für technische Zwecke erforderlich ist. Aus dem Grunde, diesen Mangel zu beseitigen, ist es durchaus notwendig, eine etwas größere Menge von Phenol oder einen anderen geeigneten ähnlichen Stoff zu verwenden. Einiger Überschuß von Phenol oder einem geeigneten festen Lösungsmittel führt daher zu technischen Resultaten, die sich in anderer Weise bei der Verwendung von Hexamethylentetramintriphenol nicht erzielen lassen.

Beitrag zur maßanalytischen Calciumbestimmung.

Von Dr. Th. Döring.

(Eingeg. 2./8. 1912.)

Vor längerer Zeit berichteten Dr. Dupré jun. und E. Müller¹⁾ über die Verwendung von oxalsäuren Salzen zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen. Unter anderem prüften sie auch das Calciumoxalat auf seine Brauchbarkeit zu dem genannten Zwecke, wobei sie dieses Salz in üblicher Weise durch Vermischen heißer Lösungen von Chlorcalcium und Ammoniumoxalat darstellten und seinen Reinheitsgrad nach dem Auswaschen und Trocknen sowohl auf gewichtsanalytischem Wege als auch nach der bekannten oxydimetrischen Methode ermittelten. Auffälligerweise war nun der von ihnen maßanalytisch bestimmte Calciumoxalatgehalt des untersuchten Präparates stets um mehr als 2% niedriger als der gravimetrisch festgestellte. Dupré und Müller glaubten, dies darauf zurückführen zu müssen, daß die vor der Titration mit Kaliumpermanganatlösung vorzunehmende Zersetzung des Calciumoxalates durch verdünnte Schwefelsäure nicht vollständig verlief.

Wenn dem so wäre, würde hierdurch aber auch die Zuverlässigkeit der titrimetrischen Calciumbestimmungsmethode in Frage gestellt werden, welche ihrer raschen und bequemen Durchführbarkeit wegen in der Praxis sehr häufig angewendet wird. Es schien mir daher im allgemeineren Interesse zu liegen, diese in den meisten Lehrbüchern der analytischen Chemie und der Maßanalyse beschriebene oxydimetrische Methode der Calciumbestimmung auf ihre Brauchbarkeit und ihre Genauigkeit zu prüfen, für welche zahlenmäßige analytische Belege meines Wissens bisher noch nicht erbracht worden sind.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung diente eine schwach salzsäure Lösung von chemisch reinem Chlorcalcium, deren Gehalt an Calcium auf das genaueste gewichts-

analytisch ermittelt worden war. In abgemessenen Raumteilen dieser Lösung wurden die titrimetrischen Calciumbestimmungen ausgeführt. Der Titer der hierzu benutzten $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung, von welcher 1 ccm 0,002 0065 g Calcium entsprach, wurde im Laufe der Untersuchung sowohl auf jodometrischem Wege als auch mittels Sörensen'schen Natriumoxalats wiederholt kontrolliert; er blieb unverändert. Die zur Anwendung gelangenden Pipetten, Büretten und Meßkolben waren genau justiert.

Zunächst wurde die maßanalytische Bestimmung des Calciums in der Weise vorgenommen, daß das aus heißer, schwach ammoniakalischer Lösung durch Ammoniumoxalat gefällte Calciumoxalat nach hinreichend langem Stehen abfiltriert, mit tunlichst wenig heißem Wasser chlorfrei gewaschen und dann noch feucht mit Wasser in das zur Fällung benutzte Becherglas zurückgespült wurde. Die dem Filter noch anhaftenden Niederschlagsteilchen wurden durch wiederholtes Auftropfen von warmer verdünnter Schwefelsäure (1:5) und Nachwaschen mit heißem Wasser in Lösung gebracht, wobei das Durchlaufende in dem die Hauptmenge des Calciumoxalates enthaltenden Becherglase aufgefangen wurde. Nachdem die trübe Flüssigkeit mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure²⁾ und einer zur Lösung des entstehenden Calciumsulfates mehr als ausreichenden Menge Wasser versetzt worden war, wurde sie auf etwa 70° C. erhitzt und dann mit der $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung in ziemlich rascher Tropfenfolge bis zur eben bestehen bleibenden leichten Rosafärbung titriert. Das Volumen der titrierfertigen Lösung betrug bei Bestimmung 1 bis 8 ca. 175 ccm, bei Bestimmung 9 bis 14 ca. 350 ccm.

Die Resultate der so ausgeführten Calciumbestimmungen sind in folgender Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Nummer der Bestimmung	Angewandte Menge des Calciums g	Zur Titration verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung ccm	Gefundene Menge des Calciums g	Differenz zwischen der gefundenen und der angewandten Menge des Calciums g
1.	0,0241	12,02	0,0241	+0,0000
2.	0,0329	16,38	0,0329	±0,0000
3.	0,0389	19,32	0,0388	-0,0001
4.	0,0506	25,22	0,0506	±0,0000
5.	0,0676	33,62	0,0675	-0,0001
6.	0,0765	38,17	0,0766	+0,0001
7.	0,0942	46,87	0,0940	-0,0002
8.	0,1074	53,34	0,1070	-0,0004
9.	0,1261	62,38	0,1252	-0,0009
10.	0,1509	74,77	0,1500	-0,0009
11.	0,1639	81,21	0,1630	-0,0009
12.	0,1657	82,60	0,1657	±0,0000
13.	0,1837	90,86	0,1823	-0,0014
14.	0,2012	99,85	0,2004	-0,0008

Wie sich aus diesen analytischen Belegen ergibt, ist die Genauigkeit der auf dem beschriebenen oxydimetrischen Wege ausgeführten Calciumbestimmungen eine durchaus befriedigende; sofern die zu bestimmenden Calciummengen kleiner als 0,1 g sind, kommt sie sogar der nach den üblichen gravimetrischen Verfahren zu erzielenden völlig gleich. Liegen größere Calciummengen vor, so liefert diese titrimetrische Bestimmungsmethode meist ein wenig zu niedrige Resultate. Durch eine unvollständige Zersetzung der Calciumoxalatniederschläge durch die verdünnte Schwefelsäure kann dies aber keinesfalls bedingt sein, da die titrierfertigen Lösungen sämtlich vollkommen klar waren.

Wahrscheinlich wird dieser geringfügige Fehlbetrag dadurch verursacht, daß bei dem ziemlich viel Wasser erfordernden Auswaschen beträchtlicher Calciumoxalatniederschläge merkbare Mengen des Calciumsalzes in Lösung

²²⁾ Tollens u. Moschatos, Liebigs Ann. 272, 280; Wohl, Ber. 19, 1892; Tollens, Ber. 17, 643; Carl Goldsmidt, S. 29, Verlag Friedrich Cohn, 1903; Cambier, Brochet, Compt. rend. 120, 557; Lebach, Angew. Chem. 22, 1600 (1909); Beilstein, Handb. organ. Chemie [3] 2, 651.

¹⁾ Angew. Chem. 15, 1244 (1902).

²⁾ Die Gesamtmenge der angewandten verd. Schwefelsäure belief sich bei Bestimmung 1 bis 9 auf 25 ccm, bei Bestimmung 10 und 11 auf 30 ccm und bei Bestimmung 12—14 auf 40 ccm.