

Je schwächer die Salmiakgeistlösung wird, um so geringer ist naturgemäß die Gesamtverdunstung und um so größer ist der auf das Wasser entfallende Anteil an der Gewichtsabnahme. Auffallend und unerwartet ist aber, wie außerordentlich stark bei konzentrierteren Lösungen die Ammoniakverdunstung überwiegt, derart, daß bei hochkonzentriertem Salmiakgeist praktisch überhaupt nur NH_3 entweicht.

Die in Tabelle I aufgeführten Zahlen lassen sich auch noch nach einem anderen von Tabelle II abweichenden Gesichtspunkt verwerten. Die folgende Zusammenstellung gibt an, welche prozentualen Mengen NH_3 und H_2O jeweils von den bei Beginn des Versuchs vorhandenen Mengen unter den vorliegenden Versuchsbedingungen in 24 Stunden verdunsten.

Tabelle III.

Spez. Gew.	% NH_3	% H_2O
0,883	53	0,3
0,908	42	0,5
0,917	41	0,7
0,926	45	0,0
0,936	41	0,1
0,943	35	0,2
0,953	52	0,2
0,957	43	0,1
0,959	40	0,1
0,974	25	0,8
0,974	26	0,8
0,975	25	0,7
0,986	23	1,0
0,987	25	0,4
usw.		

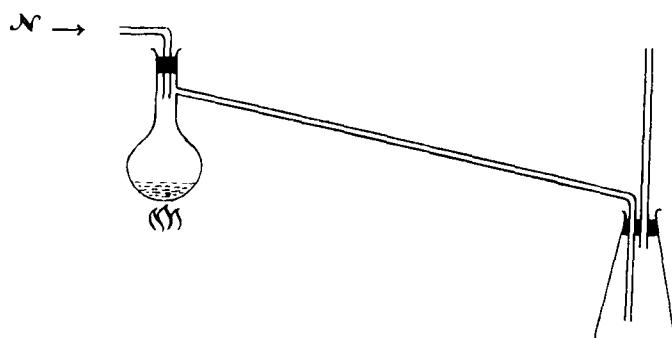
Die Tabelle III zeigt deutlich, mit welch außerordentlich hohen Ammoniakverlusten gerechnet werden muß, wenn bei Salmiakgeist nicht geschlossene Gefäße zur Anwendung kommen, wie sorgfältig man also bei der Probenahme und Analyse verfahren muß, wenn man zu einwandfreien Ergebnissen gelangen will. [A. 35.]

Über einige Beobachtungen auf dem Gebiete der Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Von Dr.-Ing. WALTHER HERZOG, Wien.

(Eing. 9.2. 1921).

In einer ausführlichen Mitteilung wurde seinerzeit von Steinitzer in den „Kunststoffen“ der analytische Nachweis der Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte beschrieben. Die Erkennung dieser Produkte basiert naturgemäß auf dem Nachweis von Phenol oder Kresolen, da diese infolge ihrer weit geringeren Flüchtigkeit auch dann vornehmlich in Betracht kämen, wenn es selbst gelänge, bei der Aufspaltung des komplizierten Moleküls dieser Verbindungen Formaldehyd in irgendeiner Form praktisch zu fassen, was aber nach den bisherigen Erfahrungen wohl noch kaum der Fall war. Der Nachweis des Phenols oder Kresols wird nun nach Steinitzer so geführt, daß man eine Probe (0,5–1 g) der fein zerkleinerten Substanz entweder durch längeres Digerieren mit zwanzigprozentiger Natronlauge in der Wärme oder durch Erhitzen mit Natronkalk zersetzt, wobei geringe Mengen des Phenols zur Abspaltung gelangen, die dann auf Grund der bekannten Reaktionen nachgewiesen werden können.



Gelegentlich eingehender „experimenteller Untersuchungen“ auf diesem Gebiete wurde nun die Beobachtung gemacht, daß die staubfein gefeilten Produkte dieser Art bei der trockenen Destillation, eventuell im inerten Gasstrom (N_2) stets etwa ein Viertel bis ein Fünftel ihres Eigengewichtes an Phenolen neben etwas Wasser abspalten, so daß der

qualitative Nachweis dieser Kondensationsprodukte auf viel einfachere Weise zu bewerkstelligen ist als nach Steinitzer. Von einiger Bedeutung erwies sich nun die quantitative Bestimmung des auf diesem Wege ausbringbaren Phenols. Die Ermittlung desselben wurde, wie aus nebenstehender Zeichnung hervorgeht, durch direktes Erhitzen der feinst gefeilten und gesiebten, genau abgewogenen Substanz in einem Jenaer Fraktionierkölbchen mit langem Ansatzrohr vorgenommen, das stumpfwinkelig abgebogen fast am Grunde eines vorgelegten Erlenmeyers endete. Zur Vermeidung geringfügiger Verluste an Destillat war noch ein Steigrohr mit Luftkühlung vorgesehen. Das Destillat wurde dann zur Lösung des Phenols auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem aliquoten Teil desselben, teils gravimetrisch, teils maßanalytisch, das Phenol ermittelt.

Im Kölbchen hinterbleibt eine feinpulverige, braune bis schwarze Kohle in einer Ausbeute von 40–50% des Ausgangsmaterials.

Untersucht wurden die verschiedensten Marken, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht:

Marke	Firma	Phenol in Prozenten des Ausgangsmateriale
Invelith, —	Dr. Pollak, Wien	17,8
" grün	" "	17,9
Resan, blau	Resanwerke	20,5
" rosa	Wiener-Neustadt	20,1
" violett		19,6
Dekorit, gelb	Dr. Raschig	24,2
" —	Ludwigshafen	21,3
Faturan, gelb	Traun & Söhne	21,7
" —	Hamburg	26,0

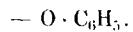
Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das erhaltene Phenol sich offenbar additiv aus dem vom Reaktionsüberschüß berührenden adsorbierten und dem aus der Molekel abgesprengten Phenol zusammensetzt, ergibt sich aus diesen Zahlen zunächst die Tatsache, daß diejenigen Produkte, aus denen nach erfolgter Vorkondensation der Überschuß der Komponenten in sorgfältiger Weise herausgewaschen wurde, naturgemäß die kleinsten Phenolzahlen ergeben müssen. Dies geht besonders aus den für Invelith gefundenen Zahlen hervor, da dieses Produkt nach gründlicher Waschung mit Wasser nach einem besonderen Verfahren (Schweiz. Patent 73579) mit Phenol lösenden Agentien (besonders verdünntem Methylalkohol) ausgewaschen wird, ehe die Kondensation zu dem unlöslichen Produkt durch allmähliches Erwärmen von 75 auf 90° C zu Ende geführt wird.

Dem Invelith am nächsten stehen die diversen Resanmarken, was offenbar auch auf sorgfältige Reinigung des vorkondensierten Produktes zurückgeführt werden muß. Dann folgen in bezug auf Gründlichkeit der Auswaschung Dekorit und schließlich Faturan.

Nun läßt sich aus diesen Zahlen ein noch beinnerkenswerterer Schluß ziehen. Wenn man nämlich diese quantitativen Versuche mit verschiedenen Marken Invelith, der wegen der fast restlosen Entfernung des adsorbierten Phenols als Standardpräparat besonders geeignet erscheint, wiederholt, kommt man immer wieder zu den oben angeführten Phenolzahlen von ca. 18%, die also lediglich auf Konto des aus dem Molekül abgesprengten Phenols zu setzen sind. Unter Berücksichtigung des Umstandes nun, daß beispielsweise aus etwa

48 kg Formaldehyd von 40% und 60 kg krist. Karbolsäure durch Kondensation mit ca. 500 g einer Dimethylaminlösung von 20%, nach erfolgter Waschung mit Wasser und einem Liter Methylalkohol in 10%iger Verdünnung, nach der Härtung ungefähr 48 kg des unlöslichen Kondensationsproduktes erhalten werden, sind aus diesen 48 kg durch trockene Destillation in der vorhin beschriebenen Weise ungefähr 8,6 kg Phenol ausbringbar, was annähernd 15% vom Gewichte des angewandten Phenols (60 kg) entspricht.

Es scheinen sohin in diesen Produkten ca. 80–85% des Phenols — falls man auch die nicht erhebliche, adsorbierte und nachher herausgewaschene Menge desselben berücksichtigt — in sehr fester Bindung vorhanden zu sein, ein Anteil, den das Molekül bis zur Verkohlung festhält, ungefähr 15% hingegen in lockerer Bindung, etwa in Form eines Phenyläthers:



Diese Erkenntnis könnte immerhin ein Wegweiser sein auf dem mühsamen und verschlungenen fad der Erforschung der Molekularstruktur dieser komplizierten Produkte. Doch liegen derzeit noch zu wenig Anhaltspunkte vor, um diese bescheidene Erkenntnis hierfür schon auswerten zu können. [A. 20.]

Rundschau.

Am 24. Februar d. J. beging Herr Generaldirektor Heinrich Schröder, Kaliwerk Hedwigsburg in Braunschweig, sein 25 jähriges Jubiläum als Direktor dieses Werkes (s. S. 87). Von allen Seiten, Behörden, Industrie und Wissenschaft wurden dem um die Kaliindustrie hoch-