

Zur Frage der Unterscheidungsmöglichkeit sauer bzw. basisch kondensierter Phenolformaldehydharze

Von Prof. Dr. J. SCHEIBER, Leipzig, und Dr. F. SEEBACH, Erkner

Aus dem Lab. f. angew. Chemie u. Pharmazie der Universität Leipzig, Abt. f. Technologie, und dem wissenschaftl. Laboratorium der Bakelite Gesellschaft in Erkner

Angew. 24. Februar 1937

Die Frage, ob ein Phenolaldehydharz durch saure oder basische Kondensation gebildet sein mag, hat sich bisher nur indirekt beantworten lassen, wobei die Entscheidung keineswegs immer völlig sicher gewesen ist. Nunmehr ist eine Methode gefunden, welche besonders für die Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd zuverlässige Schlüsse bezüglich der Natur des jeweils benutzten Kondensationsmittels zuläßt.

Das Untersuchungsverfahren gründet sich darauf, welche Isomeren des Dioxydiphenylmethans als nichtharzartige Vorstufen dem betreffenden Phenolformaldehydharz beigemischt sind. An sich könnte man ja erwarten, sämtliche Isomeren dieses Stoffes anzutreffen, also nicht nur die p,p'-Verbindung, sondern auch das o,p- und das o,o'-Derivat. Während aber das letztere bisher noch niemals nachweisbar gewesen ist und auch jetzt nicht gefunden werden konnte, hat sich die überraschende Tatsache ergeben, daß Auftreten der p,p'-Verbindung immer saure Kondensation anzeigt, während bei alleinigem Auftreten der o,p-Verbindung basische Kondensation vorliegt.

Aus früheren Untersuchungen ist ersichtlich, daß sauer kondensierte Ansätze von Phenol und Formaldehyd sowohl die p,p'- als auch die o,p-Verbindung ergeben. Die Versuchsbedingungen, unter denen A. W. Coster van Voorhout¹⁾, Trautenberg²⁾, auch W. C. Harden und E. E. Reid³⁾ gearbeitet haben, weichen allerdings in mehrfacher Hinsicht von den bei technischer Phenolformaldehydharzbereitung üblichen ab. So haben insbes. Harden und Reid nicht nur in wässrig-alkoholischer Lösung gearbeitet, sondern auch auf das sonst übliche Nacherhitzen bzw. „Entwässern“ verzichtet. Es ist deshalb bemerkenswert, daß die Ergebnisse keine wesentliche Änderung erfahren, wenn man auch andere Bedingungen anwendet, sofern man nur einen ausreichenden Phenolüberschuß vorsieht.

So wurde Phenol (225 g) mit Formaldehyd (35 %) (58 g) und konz. Salzsäure (7 cm³) versetzt und erwärmt. Nach dem Abklingen der ersten heftigen Reaktion wurde auf dem Wasserbad nacherhitzt und dann in der für Harzbereitung üblichen Weise entwässert. Das nach Vertreiben von unverbundenem Phenol und Wasser anfallende Harz wurde im Vakuum weiter erhitzt, wobei sich unter 20–25 mm bei 230–250° eine Fraktion (etwa 35 g) ergab, die als Gemisch von o,p- und p,p'-Dioxydiphenylmethan identifiziert werden konnte. Die Trennung erfolgte durch fraktionierte Kristallisation aus viel heißem Wasser. Dabei gelangten zunächst die Blättchen der bei 160° schmelzenden p,p'-Verbindung zur Ausscheidung, der sich späterhin in zunehmender Menge die Nadeln des o,p-Isomeren vom Fp. 115–116° zugesellten. Eine völlige Trennung ließ sich nicht durchführen; es war aber trotzdem deutlich, daß beide Isomere ungefähr in gleichen Mengen auftraten.

Im Hinblick hierauf ist es einigermaßen überraschend, daß ein technisches Phenolformaldehydharz saurer Kondensation aus 500 Teilen Phenol und 375 Teilen Formaldehyd (35 %) lediglich p,p'-Dioxydiphenylmethan ergab, während die o,p-Verbindung fehlte.

Die Versuche⁴⁾ sind in verschiedener Weise durchgeführt. So wurde z. B. das Harzprodukt in Lauge gelöst, die Lösung

heiß mit Salzsäure gefällt und heiß filtriert. Das klare Filtrat wurde dann eingeeengt und zum Kristallisieren stehengelassen, wobei die Blättchen des p,p'-Dioxydiphenylmethans auftraten (gef. Fp. 157°, keine Depression mit einem Vergleichspräparat), während o,p-Dioxydiphenylmethan ausblieb. Bei Wiederholung des Versuchs unter etwas abgeänderten Bedingungen das gleiche Ergebnis: Das Harz (10 g) wurde kalt in verd. Natronlauge gelöst, die Lösung fast bis zum Liter verdünnt und dann mit verd. Salzsäure gefällt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Harzes wurde das klare Filtrat erschöpfend mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und der Rückstand zwecks Beseitigung von Phenol mit Wasserdampf behandelt. Die im Kolben verbleibende Flüssigkeit wurde nunmehr ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft. Es ergab sich ein Rückstand von 0,46 g, der salbenartig erstarrte und beim Umkristallisieren aus heißem Wasser wieder lediglich die Blättchen der p,p'-Verbindung (gef. Fp. 157/158°) ergab, während o,p-Verbindung fehlte.

Da auch bei anderen Harzpräparaten gleicher Bereitungsweise dasselbe Ergebnis auftrat, auch z. B. bei direkter Behandlung des Harzes im Vakuum, muß das zumindest praktische Verschwinden des o,p-Dioxydiphenylmethans in den späteren Phasen der Umsetzung zwischen Phenol und Formaldehyd als Tatsache hingenommen werden. Dieser Schluß ist um so berechtigter, weil die Bedingungen, unter denen die Isolierung des p,p'-Produktes unschwierig möglich wird, ein Übersehen der o,p-Verbindung völlig ausschließen, indem diese nach Harden und Reid das p,p'-Isomere an Löslichkeit in Wasser sogar noch etwas übertrifft. Außerdem bietet die Isolierung der o,p-Verbindung aus basisch kondensierten Phenolformaldehydharzen auch keinerlei Schwierigkeiten, wie folgende Versuchsergebnisse zeigen:

Phenol und Formaldehyd wurden in Gegenwart von Magnesiumoxyd zu einem Harz kondensiert, das der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Dabei ergaben sich außer freiem Phenol etwa 5 % eines bei 20 mm und 270–290° destillierenden Anteils, der kristallin erstarrte. Nach dem Umlösen aus Benzol wurde der Fp. 110° gefunden. Mischung mit o,p-Dioxydiphenylmethan vom Fp. 116° ergab keine Depression. Ein völlig gleichartiges Ergebnis zeigte sich bei entsprechender Behandlung eines mittels Ammoniak kondensierten Harzes.

Die Ansatzverhältnisse bei den vorerwähnten Produkten waren so gehalten, daß etwa 2 Mol Phenol auf 1 Mol Formaldehyd kamen, da nur auf diese Weise Harze erzielbar waren, die sich im Vakuum destillieren ließen. Das Ergebnis wird hierdurch indes in keiner Weise beeinflusst, wie die Untersuchung normaler Phenolformaldehydresole zeigte, bei deren Herstellung das übliche Ansatzverhältnis von etwa 1 Mol Phenol auf 1 Mol Formaldehyd zugrunde gelegt war. Die Aufarbeitung erfolgte durch Lösen in Lauge, Ausfällung des Harzes und Prüfung des anfallenden klaren Auszugs. Dabei konnte in verschiedener Weise vorgegangen werden, ohne daß das Ergebnis eine Änderung erfuhr. So kann man das Klarfiltrat ausäthern, den Äther verdampfen und den Rückstand durch Vakuumdestillation reinigen, wobei fast sofort reines o,p-Dioxydiphenylmethan anfällt. Man kann aber auch das Klarfiltrat erst mit Wasserdampf behandeln und dann einengen und zur Kristallisation hinstellen; oder man kann nach der Wasserdampfbehandlung ausäthern, den Äther verdampfen und den Rückstand aus heißem Wasser umkristallisieren, usw. In allen Fällen findet man einzig und allein o,p-Dioxydiphenylmethan ohne das geringste Anzeichen dafür, daß gegebenenfalls auch p,p'-Isomeres vorläge.

¹⁾ Chem. Weekbl. 17, 2 [1920]; Chem. Ztrbl. 1920, II, 340.

²⁾ Diese Ztschr. 86, 515 [1923].

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 54, 4327 [1932].

⁴⁾ Vgl. a. R. Barthel, Diss., Leipzig 1936, S. 27.

Die Isolierung der jeweils vorliegenden Dioxydiphenylmethan-Anteile kann schließlich auch noch in der Weise erfolgen, daß man das Harzprodukt zusammen mit Magnesiumoxyd oder Calciumoxyd und Wasser kugelt. Das Verfahren ist allerdings ziemlich langwierig, weshalb man es im praktischen Fall kaum zur Anwendung bringen wird. Es ist aber bemerkenswert, daß auch diese Variante am Ergebnis selbst nichts ändert, d. h., daß bei sauer kondensierten Harzen das p,p'-Dioxy-diphenylmethan und bei basisch bereiteten Harzen das o,p-Dioxy-diphenylmethan erhalten wird.

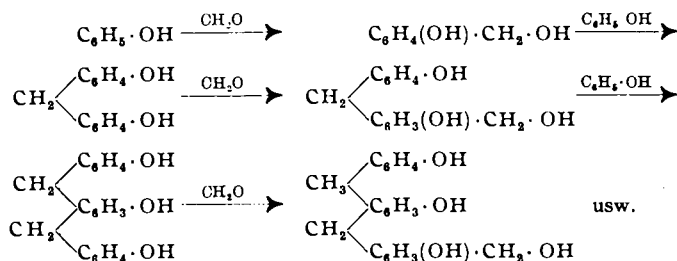
Wichtiger ist dagegen die Feststellung, daß ein sauer kondensiertes Phenolformaldehydharz auch nach Verschmelzen mit Hexamethylentetramin sowohl bei der Destillation im Vakuum als auch beiden Extraktionsverfahren mit Lauge oder Magnesiumoxyd nur p,p'-Dioxy-diphenylmethan ergibt.

Diese Versuche bilden nur einen kleinen Ausschnitt aus den gesamten Versuchsunterlagen; sie zeigen, daß man je nach den Umständen die Bedingungen entsprechend verändern kann, ohne das Endergebnis zu beeinflussen. Das ist deshalb wichtig, weil man je nach der Art des Untersuchungsobjektes in verschiedenartiger Weise arbeiten muß. So kann man eine unmittelbare Vakuumdestillation nur anwenden, wenn das Harz als solches vorliegt und wenn es entweder typische Novolaknatur aufweist oder sich wenigstens nur langsam in der Hitze umwandelt. Typische Resole dagegen können nicht destilliert werden, sondern sind der Laugenextraktion zu unterwerfen. Dieses Verfahren ist auch dann das geeignete, wenn das zu prüfende Harz als Bestandteil, z. B. einer Preßmischung, vorliegt. Es hat sich gezeigt, daß die in solchen Produkten üblichen Füllstoffe und Farbstoffe die Laugenextraktion in keiner Weise stören und insbes. auch keine Anteile von Dioxydiphenylmethan-Produkten zurückhalten.

Nachdem somit feststeht, daß es auf die angegebene Weise tatsächlich leicht und sicher möglich ist, zwischen sauer bzw. basisch kondensiertem Phenolformaldehydharz zu unterscheiden, wäre noch kurz zu erörtern, worauf das alleinige Auftreten entweder der p,p'-Verbindung oder aber des o,p-Produktes zurückzuführen sein mag. An sich ist dieser Umstand in jedem Fall auffällig. So war ja schon oben darauf hingewiesen, daß man bei saurer Kondensation die Bedingungen leicht so einrichten kann, daß beide Isomere nebeneinander gebildet werden. Es sollte das aber auch bei basischer Kondensation eintreten, indem hier die Bildung von Dioxydiphenylmethan offenbar durch Umsetzung primär entstandenen Oxybenzylalkohols mit

Phenol erfolgt ist. Nach O. Manasse⁵⁾ liefert die basische Kondensation von Phenol und Formaldehyd aber sowohl o- als auch p-Oxybenzylalkohol, von denen, wie besondere Versuche gezeigt haben, der erstere mit Phenol ausschließlich p,p-Dioxy-diphenylmethan entstehen läßt, während der letztere nur p,p'-Verbindung ergibt. Das würde also an sich auch für basisch kondensierte Phenolformaldehydharze Auftreten beider Dioxydiphenylmethane nahelegen.

Nun ist allerdings zu berücksichtigen, daß die in einem fertig vorliegenden Phenolformaldehydharz noch vorhandenen Mengen Dioxydiphenylmethan nur einen Rest darstellen, der sich aus irgendwelchen Gründen den zur Bildung des eigentlichen Harzkörpers führenden sekundären Umsetzungen entzogen hat. Die Natur dieser Reaktionen kann auf Grund von Versuchen von N. J. L. Megson und A. A. Drummond⁶⁾ bzw. M. Köbner⁷⁾ wohl nur in Kettenbildungen gesehen werden, die wahrscheinlich in folgender Weise ablaufen:



Es wäre durchaus denkbar, daß bei diesen Kettenreaktionen je nach den Umständen, d. h. je nach Art des Kondensationsmittels, o- oder p-Oxybenzylalkohol bzw. o,p- oder p,p'-Dioxy-diphenylmethan bevorzugt beansprucht werden. Weiterhin wäre aber auch im Fall der basischen Kondensation nicht ausgeschlossen, daß die Anwendung nur geringer Basenmengen in Verbindung mit Erhitzung besonders der Bildung von p-Oxybenzylalkohol weniger günstig ist, als wenn man gemäß Manasse in der Kälte arbeitet und verhältnismäßig viel Alkali benutzt.

Wie man sich auch hierzu stellen mag, fest steht jedenfalls, daß im Endeffekt die Verharzungsreaktion zwischen Phenol und Formaldehyd bei Gegenwart von Säure nur geringe Reste des p,p'-Dioxy-diphenylmethans übrigläßt, während in Gegenwart geringer Mengen Base nur gewisse Anteile von o,p-Dioxy-diphenylmethan im Harz verbleiben.

[A. 27.]

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2410 [1894].

⁶⁾ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 49, 251 T. [1930]; s. a. J. H. de Boer, R. Houwink u. J. F. H. Custers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52, 709 [1933].

⁷⁾ Diese Ztschr. 46, 251 [1933].

Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse

Von Dipl.-Ing. E. BADUM und K. LEILICH

Aus der Versuchsanstalt

der Felten & Guillaume Carlswerk Act. Ges., Köln-Mülheim

Bingeg. 28. November 1938

Bei der spektralanalytischen Untersuchung von Bleikabelmänneln auf Antimon und Zinn fielen uns bei der Auswertung aufeinanderfolgender Aufnahmen gleicher Proben erhebliche Schwärzungsunterschiede auf. Wie sich experimentell leicht feststellen läßt, sind hieran hauptsächlich die Spannungsschwankungen des Netzes und die Elektrodenabstandsänderungen infolge Abbrand schuld. Im folgenden soll dies genauer gekennzeichnet werden.

Die quantitative Auswertung erfolgt nach verschiedenen Methoden. Das älteste Verfahren von de Gramont, die Einschachtelung des zu untersuchenden Spektrums in Spektren von Proben mit bekanntem Gehalt, wird in seiner ursprüng-

lichen Form kaum noch benutzt. Besonders bei der Auswertung von Funkenspektrogrammen zeigten sich damals schon Unzuträglichkeiten, die auf die Inkonzanz der elektrischen Anregungsbedingungen zurückgeführt werden mußten. Durch Vergleich zweier Linien im gleichen Spektrum schaltet man die Ungleichmäßigkeiten in den Entladungsbedingungen aus¹⁾. Man kann die Anregungsbedingungen z. B. dadurch festlegen, daß man durch geeignete Wahl der elektrischen Größen im Funkenerzeuger zwei variante Linien des gleichen Elementes intensitätsgleich macht. Aus dem

¹⁾ Wa. Gerlach u. E. Schweitzer: Die chem. Emissionsspektralanalyse. Bd. I. Grundlagen u. Methoden. Leipzig 1930.