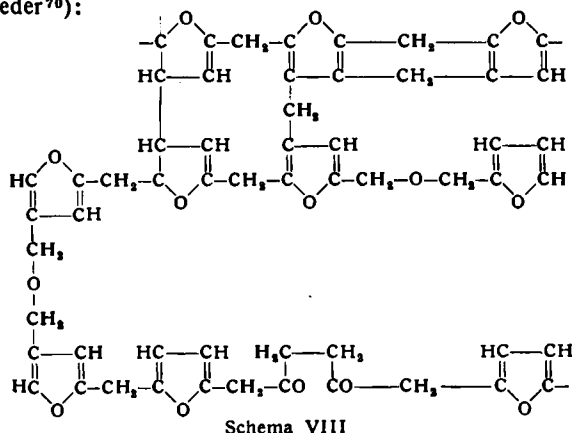


Das Schema VIII gibt die möglichen Bindungen im gehärteten, völlig vernetzten Furfurylalkohol-Polymerisat wieder<sup>70)</sup>:

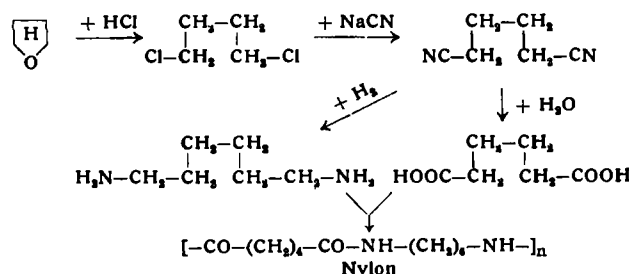


Schema VIII

Wie ersichtlich, ist die Verharzung des Furfurylalkohols eine recht komplexe Reaktion<sup>71)</sup>.

#### Polyamidharze

Zur Herstellung von linearen Superpolykondensaten spaltet man Tetrahydrofuran mit Salzsäure zum 1,4-Dichlorbutan auf, erhält mit Alkalicyanid das Adiponitril, verseift einerseits zu Adipinsäure und reduziert andererseits zu Hexamethyldiamin. Die beiden Körper lassen sich leicht nach Carothers polykondensieren<sup>72)</sup>:



Die Methylol-Verbindungen der Brenzschleimsäure- bzw. Furfylacrylsäureamide kondensieren sich beim Erhitzen ebenfalls zu Polyamiden<sup>73)</sup>. Die aus der  $\epsilon$ -Nitro- $\gamma$ -keto-

<sup>70)</sup> The Quaker Oats Company, Bulletin 205, 10 [1953].

<sup>71)</sup> Roberti u. Dinetti, Ann. Chim. applicata 26, 321 [1936]. Unveröffentl. Arbeiten der Quaker Oats Comp.

<sup>72)</sup> S. D. Kirkpatrick, Chem. Engng. 54, Heft 4, 100–101 [1947]. S. W. Cass, ebenda 54, 612–618 [1947]. USP. 1006873, 2218018, vom 15. 10. 1940, 2374149 vom 17. 4. 1945. F. P. 956159 vom 7. 1. 1944, D. Prior. v. 25. 1. 1943.

<sup>73)</sup> O. Moldenhauer u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 583, 37–62 [1953]; 580, 169 [1953]. Ch. Grundman u. W. Ruske, Chem. Ber. 86, 939–943 [1953].

capronsäure<sup>4)</sup> durch Reduktion erhältliche Amino-ketocapronsäure läßt sich nach den üblichen Methoden gleichfalls zu einem Polyamid des Perlon-Typs kondensieren.

#### IV. Technische Anwendungen des Furfurols

a) Raffinieren von pflanzlichen Ölen: Um pflanzliche Öle, die, bedingt durch den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren, nur halbtrocknend sind, in gut- und nicht-trocknende Öle zu trennen, benutzt man als selektives Lösungsmittel Furfurol. So kann man es zur Fraktionierung der freien Fettsäuregemische des Soja- und Leinöles anwenden; ebenso zur Konzentrierung von Vitamin A aus Fischleberölen (gleichzeitig ist damit eine starke Verminderung des tranigen Geruchs und Geschmacks verbunden). Aus Tall-Öl lassen sich mit einem Furfurol-Benzin-Gemisch Harzsäuren und unverseifbare Produkte von den Fettsäuren abtrennen<sup>74)</sup>.

b) Lösungsmittel in der Petroleumraffination: Einer der größten Furfurol-Verbraucher ist die Mineralölindustrie. Die Erdöle enthalten außer den Paraffinen noch ziemliche Mengen an Naphthensäuren, Aromaten, Olefinen, Farbstoffen und Harzen. Um Schmieröle oder dergl. aus den Mineralölen zu gewinnen, muß man die Sauerstoff-instabilen Substanzen von den Paraffinkohlenwasserstoffen trennen. Das früher benutzte Schwefelsäure-Verfahren besitzt große Nachteile.

Die bemerkenswerten, selektiven Lösungseigenschaften des Furfurols, besonders für ungesättigte Kohlenwasserstoffe, dürften in den physikalisch-chemischen Verhältnissen der Molekel, bzw. in der durch die Elektronenkonfiguration bedingten Affinität zu Olefinen zu suchen sein ( $\pi$ -Elektronen der Mehrfachbindungen und einsame Elektronenpaare des Sauerstoffs).

Durch die außergewöhnlichen selektiven Lösungseigenschaften des Furfurols gelingt die Weiterverwendung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die bei der alten Schwefelsäure-Behandlung verlorengehen. Durch Waschen der Crack-Gase mit Furfurol gelingt es ebenfalls, die synthetischen Benzine von den darin enthaltenen ungesättigten Produkten zu befreien und diese dann für weitere Synthesezwecke zu verarbeiten. Zur Raffination von Paraffinölen und Vaselineölen ist Furfurol gleichfalls gut geeignet<sup>75)</sup>.

Eingeg. am 17. Januar 1955 [A 638]

<sup>74)</sup> St. W. Gloyer, Ind. Engng. Chem. 40, 228–276 [1948].

<sup>75)</sup> L. C. Kemp Jr., G. B. Hamilton u. H. H. Gross, ebenda 40, 220–227 [1948].

## Zuschriften

### Hydrothermalsynthese von Hydroxylapatit

Von Prof. Dr. E. HAYEK,

and. phil. J. LECHLEITNER und and. phil. W. BÖHLER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Zahlreiche Untersuchungen über die Natur der Mineralsubstanz von Knochen und Zähnen sowie über den Aufbau der Phosphat-erze und daraus gewonnener Düngemittel sind in ihren Ergebnissen dadurch sehr beeinträchtigt, daß die wichtigste Vergleichssubstanz, reiner Hydroxylapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , nicht leicht in gut kristallisierter Form zugänglich ist. Zwar haben wir<sup>1)</sup> vor einigen Jahren durch vielfach wiederholtes Auskochen weniger definierter Produkte mit reinem Wasser erstmalig Einkristalle herstellen können, jedoch erreichten diese nur eine Größe von etwa 0,002 mm und die Herstellung ist sehr zeitraubend. Auch andere inzwischen beschriebene kristalline Produkte sind nur elektronenmikroskopisch sichtbar und meist verwachsen.

<sup>1)</sup> E. Hayek, F. Müllner u. K. Koller, Mh. Chem., 82, 959 [1951].

Wir haben jetzt mit Hilfe der Hydrothermalsynthese wesentlich bessere Ergebnisse erzielt und lichtmikroskopisch homogene und regelmäßige Einzelkristalle in Form sechseckiger Prismen erhalten, die im ruhenden System bis zur Länge von 0,15 mm und zur Breite von 0,02 mm wuchsen. Z. B. werden ca. 1–2 g eines aus ammoniakalischer Lösung gefällten und geglühten Präparates von ungefähr der Zusammensetzung des Hydroxylapatites mit 15 cm<sup>3</sup> 2 m NaOH 24 h auf 380 °C erhitzt. Zusätzliche Zirkulationsströmungen ergaben Kristalle bis zu 1 mm Länge. NaOH wirkt hier als spezifischer „Mineralisator“, denn weder mit reinem Wasser, noch mit LiOH oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  konnte ein auch nur annähernd gleich gut kristallines Produkt erhalten werden; auch KOH gibt wesentlich schlechter ausgebildete Kristalle. Die Analysenergebnisse stimmen innerhalb der analytischen Fehlergrenzen mit der Zusammensetzung des wasserfreien Hydroxylapatites überein; der Glühverlust bei 600 °C beträgt 0,01 %. Das Röntgenpulverdiagramm ist erwartungsgemäß schärfer als das in üblicher Weise gefällter und auch geglühter Präparate von Hydroxylapatit.

Eingeg. am 6. Mai 1955 [Z 197]