

79. Beitrag zur Kenntnis der krystallinen Anfangsreaktionsprodukte bei der Bildung von Phenoplasten

von H. Stäger und J. Biert.

(5. IV. 38.)

Einleitung.

Die Anwendung der Phenoplaste hat sich in den letzten Jahren sehr stark erweitert. Sie werden in grossem Umfange für die verschiedensten Verwendungszwecke gebraucht und müssen den mannigfaltigsten Beanspruchungen genügen. Im Zusammenhange mit der umfangreichen Verwendung dieser Kunststoffe sind auch die Prüfmethoden seit einiger Zeit sehr stark in Entwicklung begriffen. Man ist heute bereits in der Lage, über gewisse technologische Eigenschaften gut unterbaute, zahlenmässige Unterlagen zu ermitteln. Die neuesten Forschungen auf dem Gebiete der makromolekularen Stoffe ergaben im weiteren wichtige Unterlagen für die Erkenntnisse des Aufbaues der Phenoplaste. Auf Grund der Ergebnisse der Untersuchungen auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie sind wir seit einiger Zeit auch in der Lage, uns gewisse Vorstellungen zu machen über die Vorgänge, die zur Novolack- und Resitbildung führen. Für die technologische Verwendung ist diese Erkenntnis von grosser Bedeutung. Für die Voraussage gewisser Eigenschaften genügt sie aber bei weitem nicht, so hinsichtlich der Erklärung der Kriechstromsicherheit, der dielektrischen Verluste usw.

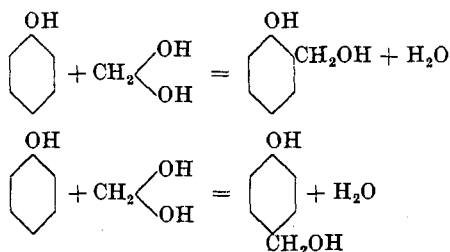
Die primären Reaktionen bei der Phenoplastbildung sind verschiedentlich untersucht worden, ohne dass man bis heute zu einem klaren Bilde gekommen wäre. Inwieweit aber gerade diese Anfangsreaktionsprodukte für das weitere Verhalten der Stoffgemische von Bedeutung sind, sollte besser erforscht werden. Trotzdem z. T. sehr unübersichtliche Verhältnisse vorliegen, sind in der Literatur eine ganze Menge von Patenten vorhanden, die sich gerade mit den primären Reaktionsprodukten bei der Phenoplastbildung befassen.

Die präparative organische Chemie hat versucht, die Kondensationsprodukte zwischen Phenolen, Kresolen und Formaldehyd nach den üblichen Methoden rein darzustellen. Dabei waren grosse Schwierigkeiten zu überwinden, da die Reaktionsgeschwindigkeit des Gemisches je nach den gewählten Ausgangsstoffen sehr verschieden gross sein kann, so dass einzelne Stufen der Reaktion nur sehr schwer festgehalten werden können. Aus allen Untersuchungen geht aber

hervor, dass die ersten Reaktionsprodukte krystallin sind. Es ist heute noch nicht ohne weiteres möglich, den Übergang des krystallinen Reaktionsproduktes zum harzartigen Zustand zu erklären. Ebenso sind wir noch nicht in der Lage, heute vorauszusagen, inwieweit diese primären Reaktionsprodukte die endgültigen Eigenschaften des gewünschten Werkstoffes unmittelbar beeinflussen können. Für den Verbraucher neuer Werkstoffe ist es aber von Wichtigkeit, dass er unter Berücksichtigung der zukünftigen Beanspruchungen Anhaltspunkte über den zu verwendenden Werkstoff bekommt. Heute ist man sich darüber noch nicht im klaren, wie die Zusammenhänge bei den Phenoplasten wirklich sind.

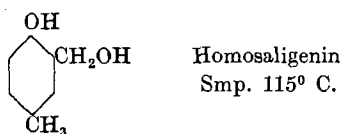
Die Kondensation zwischen Phenolen und Formaldehyd mit anorganischen Basen wurde von *Manasse*¹⁾ untersucht. Er stellte dabei fest, dass bei einem Mol-Verhältnis der beiden Ausgangsstoffe 1 : 1 Phenolalkohole entstehen. Die Bildung derselben kann in zweierlei Richtung vor sich gehen:

a) Reaktion des Formaldehyds als Methylenglykol (CH₂(OH)₂). Dabei wird je ein Wasserstoffatom des Phenols unter Abspaltung von Wasser an den besonders reaktionsfähigen Stellen (o-, p-) ersetzt.



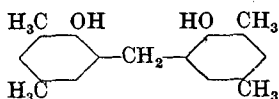
b) Aldolartige Anlagerung des Formaldehydes. Dieser bildet mit einem Wasserstoffatom des Phenols den Phenolalkohol.

Aus p-Kresol erhielt *Manasse*



Aus Metakresol werden 2 Produkte erhalten mit den Schmelzpunkten von 115° C und 117—118° C.

Die von *Manasse* und später von *Lederer* beschriebenen Reaktionen wurden von *Auwers*²⁾ weiter verfolgt. Bei alkalischer Kondensation erhielt er vor allem o- und p-Reaktionsprodukte. Bei der Anwendung von starken Alkalien wurden die p-Produkte gebildet. Wenn bei der Bildung der Phenolalkohole nach den Feststellungen von *Auwers* zu lange oder zu hoch erhitzt wird, entstehen ölige oder harzige Gemische von Reaktionsprodukten, aus denen sich neben den Phenolalkoholen 3,5,3',5'-Tetramethyl-2,2'-dioxydiphenylmethan rein darstellen liess.



¹⁾ B. 22, 2409 (1894).

²⁾ B. 40, 2525 (1907).

Bei Anwendung von Natronlauge als Kondensationsmittel war dieses Produkt hauptsächlich festzustellen. Schon *Auwers* hat aber erkannt, dass nicht nur das Kondensationsmittel massgeblich ist, sondern auch die Art des verwendeten Phenols. β -Naphthol z. B. ergibt nur Dinaphthylmethan-Abkömmlinge und keinen Oxyalkohol. Ebenso verhält sich das Xylenol. *p*-Kresol bildet am leichtesten die Di-alkohole.

Die Untersuchungen von *Auwers* haben also ergeben, dass bei einem Mol-Verhältnis von Phenol zu Formaldehyd 1:1 und alkalischer Kondensation *o*- und *p*-Phenolalkohole entstehen. Bei der Anwendung von starken Alkalien bilden sich hauptsächlich die *p*-Phenolalkohole. Stärkeres oder längeres Erhitzen führt zu Diphenylmethanabkömmlingen.

Wie schon eingangs bemerkt, sind gewisse Patente zur Herstellung von Phenolalkoholen erteilt worden. Es sollen im Folgenden lediglich 2 Beispiele erwähnt werden: Nach D.R.P. 85 588 (Kl. 12 Gr. 20) werden Phenolalkohole hergestellt durch Kondensation von einwertigen Phenolen der Benzolreihe, oder deren Alkyloxysubstitutionsprodukte mit Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur mit neutralem oder basischem Kondensationsmittel. Gemäss dem Anspruch des A.P. 1 614 171 werden krystalline Kondensationsprodukte in alkalischer Lösung bei 15° C oder in der Kälte erhalten bei einem Gemisch von 1 Mol Phenol und mindestens 1,5 Mol Aldehyd. In der Patentschrift wird erwähnt, dass ähnliche Vorgänge bei der Phenoplastbildung sich abspielen.

In ähnlicher Art und Weise versuchte *Baekeland*¹⁾ die Vorgänge bei der nach ihm benannten Bakelitherstellung zu erklären. Nach seiner Auffassung bilden sich aus Phenol und Formaldehyd, je nach den Reaktionsbedingungen, verschiedene Körpergruppen. Bei saurer Kondensation entstehen die nicht härtbaren Novolacke und bei alkalischer Kondensation die härtbaren Resole, die über Resitole bei der Härtung in Resite übergeführt werden können. Demgemäss unterscheiden *Baekeland* und *Bender*²⁾ die beiden Arten von Reaktionen in eine saure Kondensation, die zu Dioxy-diphenylmethanabkömmlingen führt und in eine basische Kondensation, bei der Phenolalkohole als primäre Reaktionsprodukte gebildet werden sollen. Diese Feststellung soll auch das verschiedene Verhalten der beiden Arten von Gemischen von Reaktionsprodukten erklären.

Es hat sich aber im Verlaufe der Untersuchungen verschiedener anderer Forscher gezeigt, dass diese Erklärung die Verhältnisse nicht genügend umschreibt. Es ist daher öfters versucht worden, die krystallinen Anfangsreaktionsprodukte bei der Phenoplastbildung genauer zu erfassen. *Koebner*³⁾ hat verschiedene krystallisierte Reaktionsprodukte in diesem Zusammenhange dargestellt, und zwar von Di- bis zu Oktokörpern, ausgehend von *p*-Kresol über 6,6'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethan in saurer Lösung. In alkalischer Lösung wurden ähnliche Verbindungen aus den entsprechenden Alkoholen 5,5'-Dioxymethyl-6,6'-dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethan erhalten.

Neuerdings hat *Seebach*⁴⁾ bei der Herstellung von Novolacken aus Phenolen, also in saurer Lösung, *p*-Dioxy-diphenylmethan feststellen können. Bei alkalischer Kondensation mit Ammoniak erhielt er krystallisierte Produkte in Form einer Molekelverbindung aus Phenol und Hexamethylen-tetramin, das Hexamethylen-triphenol. Primär sollen ähnliche Verbindungen wie oben erwähnt in krystallinem Zustand nicht erhalten werden, obschon im Harz *o*- und *p*-Dioxy-diphenylmethan vorhanden ist. Je nach den Bildungsbedingungen können verschiedene Diphenylmethanabkömmlinge entstehen. Neben dem oben erwähnten *p*-Dioxy-diphenylmethan ist auch das 2,4'-Dioxy-diphenylmethan mit Ammoniak und Magnesiumoxyd isoliert worden. Je nach den Bedingungen können Gemische der beiden Produkte entstehen, mit Ammoniumchlorid überwiegt das 4,4'-Produkt. Durch Zugabe von wechselnden Mengen von Ammoniak verschiebt sich das Verhältnis zu Gunsten von 2,4'-Dioxy-diphenylmethan. Die Entstehung eines Novolackes oder eines Resols soll nach dieser Auffassung abhängig sein von der Menge des reagierenden Formaldehyds. Der Übergang von Novolack in Resol stellt sich umso früher

¹⁾ Ch. Z. **36**, 1245 (1912).

³⁾ Z. angew. Ch. **46**, 251 (1936).

²⁾ Ind. Eng. Chem. **17**, 225 (1925).

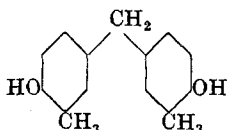
⁴⁾ Kunststoffe **27**, 55, 287 (1937).

ein, je mehr Formaldehyd vorhanden ist. Bei Kresolen sollen die Verhältnisse sehr ähnlich sein. Nach den Untersuchungen von *Seebach* ist ein gewisser Widerspruch zu den weiter oben besprochenen Auffassungen festzustellen, da er lediglich die Diphenylmethanabkömmlinge als massgeblich bezeichnet.

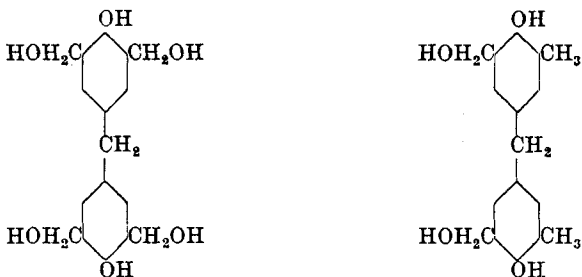
Dass diese Körperklasse eine wichtige Rolle spielt, ist auch von *Megson*¹⁾ und *Walker*²⁾ nachgewiesen worden. *Megson* hat aus Phenolharzen die folgenden 2 Dioxydiphenylmethane isoliert:



Je nach der Kondensationszeit entsteht mehr von dem einen oder dem anderen Kondensat. Das Verhältnis der beiden ist also abhängig von der Kondensationszeit. Aus o-Kresol wurde vor allem das folgende Reaktionsprodukt erhalten:



Megson weist im weiteren darauf hin, dass in saurer und alkalischer Lösung ähnliche Reaktionsprodukte erhalten werden können. *Walker* hat noch die zwei unten stehenden Produkte festgestellt:



Auf Grund der besprochenen Arbeiten ergibt sich, dass die ursprüngliche Behauptung von *Baekeland* nicht in der gleichen Eindeutigkeit aufrecht erhalten werden kann. Andererseits ist aber auch wieder zu bemerken, dass die Arbeiten von *Koebner* gezeigt haben, dass die Mehrkörper aus Phenolen und Aldehyden je nach dem Kondensationsmittel verschieden sein können, wobei die Phenolalkohole in alkalischer Lösung hergestellt worden sind. *Seebach* befasst sich hauptsächlich mit den Diphenylmethanabkömmlingen, und auch *Megson* erwähnt, dass bei saurer und alkalischer Kondensation gleiche Kondensationsprodukte entstehen können, wobei allerdings die Art des Kondensationsproduktes abhängig ist von der Kondensationszeit.

Die beiden oben beschriebenen, von *Walker* festgestellten Körper zeigen eine gewisse Verwandtschaft zu den von *Koebner* aufgefundenen Dikörpern. Es geht daraus hervor, dass nicht nur die Diphenylmethanabkömmlinge bei der Phenoplastbildung berücksichtigt werden dürfen, wie man das aus den Arbeiten von *Seebach* schliessen könnte. Nach unserer Auffassung lässt sich in dieser Hinsicht eine eindeutige Entscheidung heute noch nicht treffen. Es müssen vielmehr die verschiedenen Reaktionsbedingungen vorsichtig abgetastet werden, um das Überschneiden der Bildungsmöglichkeiten der einzelnen Körperklassen auseinanderhalten zu können.

¹⁾ Faraday **32**, 336 (1936).

²⁾ Faraday **32**, 352 (1936).

Eigene Versuche.

Es sollte versucht werden, einige der von den verschiedenen Forschern erwähnten primären Kondensationsprodukte rein darzustellen, um dadurch einen weiteren Einblick in den oben geschilderten, heute noch keineswegs abgeklärten Reaktionsverlauf zu bekommen. Im Folgenden sollen lediglich auszugsweise einige Beispiele besprochen werden:

a) Bildung der Phenolalkohole.

Wir versuchten vorerst die mehrwertigen Phenolalkohole herzustellen. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Kondensaten mit einem Überschuss von Formaldehyd erzeugt. Das Molverhältnis war für diese Versuchsreihe

1 Mol Phenol : 3 Mol Formaldehyd : 1 Mol Natronlauge.

Das Phenol wurde in einem Rundkolben mit Rührwerk langsam unter stetem Rühren und Kühlen mit Natronlauge versetzt. Nachher wurde in gleicher Art und Weise die Formaldehydlösung dem Reaktionsgemisch beigegeben. Die Anfangstemperatur betrug 20° C. Das Gemisch wurde während 22 Stunden kräftig gerührt. Dabei stieg die Temperatur infolge der Reaktionswärme auf $29,2^{\circ}$ C und ging bis zum Ende der Reaktion wieder auf $24,5^{\circ}$ C zurück. Dabei bildete sich eine gelbliche Lösung, die dann weiterhin entsprechend aufgearbeitet wurde. Es konnten aber in keinem Falle krystalline Reaktionsprodukte erhalten werden. Wenn man nachträglich versuchte, durch Destillation mit Wasserdampf das überschüssige Phenol zu entfernen, so verharzte sofort das ganze Reaktionsgemisch. Es wurde dann versucht, durch Änderung der Bedingungen auf anderem Wege die gewünschten Produkte zu erhalten. In einem Falle wurde das Gemisch auf dem siedenden Wasserbad während 25 Minuten zur Reaktion gebracht. Dabei bildete sich wiederum eine rotbraune Flüssigkeit, aus der aber auch keine Phenolalkohole abgetrennt werden konnten. Bei 48-stündiger Einwirkung der Reaktionsteilnehmer bei Zimmertemperatur, ohne Rühren des Gemisches, bildete sich wohl wieder eine ähnliche ölige Flüssigkeit, wie bei den anderen Bedingungen, ohne dass aber nachsachgemässer Aufbereitung die Phenolalkohole hätten erfasst werden können. Bei gleichen äusseren Bedingungen aber mit Calciumhydroxyd als Kondensationsmittel konnten auch keine Phenolalkohole erfasst werden. Bei der Verwendung von Ammoniak als Kondensationsmittel wurden wohl krystalline Reaktionsprodukte erhalten, die als Hexamethylen-triphenol gekennzeichnet werden konnten.

Auf Grund dieser Feststellungen wurden andere Molverhältnisse der einzelnen Bestandteile untersucht. Unter Berücksichtigung der

in den früher erwähnten Patentschriften beschriebenen Reaktionsgemischen wurde folgendes Molverhältnis gewählt:

1 Mol Phenol: 1,4 Mol Formaldehyd: 1,2 Mol Natronlauge.

Die 3 Reaktionsteilnehmer wurden in einem *Erlenmeyer*-Kolben gemischt und 6 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dann wurde das Gemisch mit Essigsäure neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abtrennung der ätherischen Lösung und Verdunstung des Lösungsmittels erhielten wir eine syrupartige gelbe Flüssigkeit. Diese wurde in einer Krystallisierschale stehen gelassen. Nach einigen Tagen konnte bereits die beginnende Ausscheidung krystallisierter Reaktionsprodukte festgestellt werden. Nach 8 Tagen hatte sich die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandelt. Durch mehrmalige Krystallisation und Behandlung der Benzollösung mit Tierkohle zur Entfernung der harzigen Mutterlauge konnten die krystallisierten Bestandteile rein erhalten werden. Es wurde festgestellt, dass es sich dabei um zwei verschiedene Körper handelt, die durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol getrennt werden konnten. Das eine Krystallisat besteht aus Nadeln (A), das andere aus feinen Blättchen (B). Die Aufarbeitung der wässrigen Lösung nach der Extraktion mit Äther ergab nur Natriumacetat und harzige Bestandteile. Die beiden Krystallisate hatten folgende Schmelzpunkte: A 108—110° C, B 87° C. Es lag die Vermutung nahe, dass es sich dabei um zwei isomere Oxy-benzylalkohole handelt: o-Oxy-benzylalkohol (B) hat einen Schmelzpunkt von 86° C und p-Oxy-benzylalkohol (A) einen solchen von 110° C. Die Elementaranalyse bestätigte die Vermutung.

$C_7H_8O_2$	Ber. C 67,74	H 6,45%
	A) Gef. „ 67,95	„ 6,40%
	B) Gef. „ 67,80	„ 6,36%

Es wurden also bei dieser Reaktion Oxy-benzylalkohole erhalten, und zwar in einer Gesamtausbeute von 13,2% der theoretischen Menge.



Die krystallographische Untersuchung ergab für p-Oxy-benzylalkohol ein optisch zweiachsiges System mit hoher Doppelbrechung, für o-Oxy-benzylalkohol ebenfalls ein zweiachsiges System mit einem Achsenwinkel von $70^\circ \pm 5^\circ$ (Fig. 1, Tafel I).

Zur Ergänzung wurden einige Versuche mit Kresolen durchgeführt, und zwar mit einem Gemisch, wie es für die Harzerzeugung verwendet wird, nämlich 60/40 m-, p-Kresol. Aus einem Gemisch von 1 Mol m-, p-Kresol: 1 Mol Formaldehyd: 1 Mol Natronlauge



× 70

Fig. 1.
Krystalle von p-Oxy-benzylalkohol



× 70

Fig. 2.
Krystalle von 4,4'-Dioxy-diphenylmethan

konnten keine krystallisierten Reaktionsprodukte erhalten werden. Dagegen war dies möglich bei einem Mischungsverhältnis

1 Mol m-, p-Kresol : 2 Mol Formaldehyd : 1 Mol Natronlauge.

Das Reaktionsgemisch wurde wiederum bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Neutralisation und Ausäthern erhielt man aus dem Ätherextrakt zwar noch nicht die gewünschten Reaktionsprodukte. Zur Entfernung des überschüssigen Kresols wurde eine Destillation mit Wasserdampf eingeschaltet. Auf diesem Wege konnten schuppenförmige Krystalle erhalten werden, die aus Benzol umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute war zwar sehr gering. Auf Grund der Elementaranalyse handelt es sich bei diesen krystallinen Reaktionsprodukten um Oxy-toluylalkohole.

$C_8H_{10}O_2$	Ber. C 69,6	H 7,25%
	Gef. „ 69,4	„ 7,01%

Da die einzelnen isomeren Alkohole nicht getrennt wurden, sind auch keine entsprechenden Schmelzpunkte festgestellt worden.

b) Bildung der Dioxy-diphenylmethane.

Mit einem Reaktionsgemisch 1 Mol Phenol:1 Mol Formaldehyd : 0,2 Mol Natronlauge wurde gearbeitet wie oben. Während der Mischung der einzelnen Reaktionsteilnehmer wurde die Temperatur auf 11° C gehalten. Nach 6-tägigem Stehen bei 13°, Neutralisation der Lösung und Ausäthern wurde nach Verdunsten des Lösungsmittels eine farblose, syrupartige Flüssigkeit erhalten. Das Gemisch wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und es konnte nachher beim Abkühlen die Auskrystallisation feiner Blättchen festgestellt werden. Durch mehrmalige Umkrystallisation wurden diese gereinigt (Fig. 2, Tafel I). Die Ausbeute betrug jedoch nur 0,9% der theoretischen. Der Schmelzpunkt wurde zu 157—159° C festgestellt, was für 4,4'-Dioxy-diphenylmethan zutrifft. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

$C_{13}H_{12}O_2$	Ber. C 78,0	H 6,0%
	Gef. „ 78,0	„ 6,0%

Die krystallographische Untersuchung ergab wiederum optisch zweiachsige Krystalle mit einem Achsenwinkel von $70^\circ \pm 5^\circ$.

Im weiteren wurde die Kondensation in saurer Lösung durchgeführt, und zwar mit den folgenden Mischungsverhältnissen:

1 Mol Phenol: 1 Mol Formaldehyd : 0,2 Mol Salzsäure.

1 Mol Phenol: 0,5 Mol Formaldehyd : 0,2 Mol Salzsäure.

Die 3 Bestandteile wurden in einem Rundkolben während 7 Tagen bei Zimmertemperatur gerührt, dann neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels wurde wiederum eine syrupartige Flüssigkeit erhalten, aus der sich selbst nach mehrtägigem Stehen keine Krystalle ausgeschieden haben. Nach der Destillation mit Wasserdampf scheiden sich beim

Abkühlen rötlich-weiße Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren rein hergestellt werden konnten. Der grösste Teil des Reaktionsgemisches war jedoch bereits verharzt. Die Ausbeute an krystallisierten Anteilen betrug 2% der theoretischen. Es konnten in allen diesen Fällen wiederum das 4, 4'-Dioxy-diphenylmethan festgestellt werden.

Auswertung der Versuchsergebnisse.

Aus den vorstehenden, auszugsweise beschriebenen Versuchsreihen lassen sich die nachfolgenden Tatsachen festhalten:

Die Phenoltrialkohole entstehen in alkalischer Lösung bei der Phenoplastbildung nicht. Aus den Reaktionsgemischen:

1 Mol Phenol : 3 Mol Formaldehyd : 1 Mol Natronlauge
und 1 Mol Phenol : 3 Mol Formaldehyd : 1 Mol Calciumhydroxyd

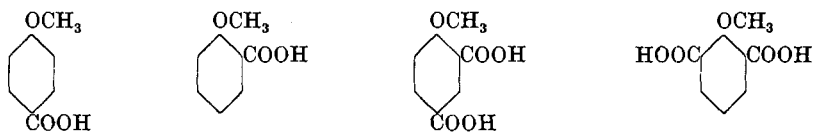
werden ölige oder harzartige Kondensationsprodukte erhalten, aus denen keine krystallisierten Trialkohole abgeschieden werden konnten.

Bei der Einwirkung von

1 Mol Phenol : 3 Mol Formaldehyd : 0,8 Mol NH₃

werden krystallisierte Reaktionsprodukte in Form von Hexamethylentriphenol erhalten.

*Kurt H. Meyer*¹⁾ hat verschiedene Anfangskondensationsprodukte bei alkalischer Reaktionsführung festgestellt. Dabei ist er so vorgegangen, dass er die Kondensation in einem bestimmten Zeitpunkt unterbrochen hat. Die Phenolgruppe wurde mit Dimethylsulfat methyliert und die Alkoholgruppe mit Kaliumpermanganat oxydiert. Auf diesem Wege wurden keine Trialkohole festgestellt, was mit den obigen Ausführungen übereinstimmt, sondern nur die folgenden Produkte:



Aus einem molaren Gemisch, das einen geringen Überschuss von Formaldehyd enthält, entstehen aus Phenol bei alkalischer Kondensation o- und p-Benzylalkohol, die auch von *Kurt H. Meyer* festgestellt worden sind.

Aus m-, p-Kresol wurden bei einem Molverhältnis 1 Mol m-, p-Kresol : 1 Mol Formaldehyd keine krystallisierten Reaktionsprodukte erhalten, sondern nur harzartige Gemische. Bei

1 Mol m-, p-Kresol : 2 Mol Formaldehyd : 1 Mol Natronlauge

konnten dagegen die entsprechenden Oxy-toluylalkohole in krystallinem Zustande gewonnen werden.

¹⁾ Faraday, 32, 347 (1936).

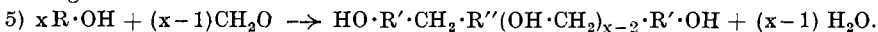
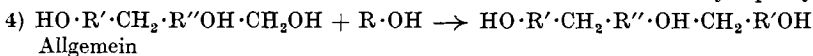
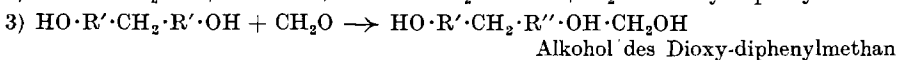
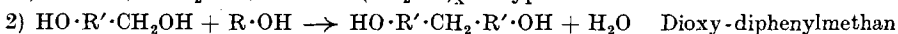
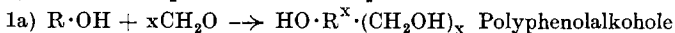
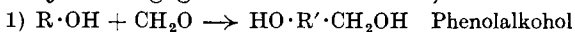
Bei saurer Kondensation entstehen bei molaren Gemischen aus Phenol und Formaldehyd, sowie bei einem Gemisch von 1 Mol:0,5 Mol Formaldehyd Dioxy-diphenylmethanabkömmlinge.

Schon *Megson* und auch *Walker* haben darauf hingewiesen, dass bei alkalischer Reaktion ähnliche Kondensationsprodukte entstehen, wie bei saurer Reaktionsführung, was neuerdings auch von *Seebach* bestätigt worden ist. Nach der Auffassung von *Seebach* soll der Reaktionsverlauf von der Menge des vorhandenen Formaldehyds abhängig sein. Wir konnten weiterhin feststellen, dass vor allem auch die Menge des Kondensationsmittels für den Reaktionsverlauf von Wichtigkeit ist. Während beim Ansatz 1 Mol Phenol: 1,4 Mol Formaldehyd: 1,2 Mol Natronlauge o- und p-Benzylalkohole entstehen, bildet sich bei 1 Mol Phenol: 1 Mol Formaldehyd: 0,2 Mol Natronlauge das 4,4'-Dioxy-diphenylmethan.

Es kann festgestellt werden, dass bei bestimmten Reaktionsgemischen in alkalischer Lösung sowohl Oxy-benzylalkohole, wie auch Dioxy-diphenylmethan entstehen können, und zwar in Abhängigkeit von der Konzentration des Kondensationsmittels. Es ist also tatsächlich möglich, dass bei entsprechenden Bedingungen bei saurer und alkalischer Reaktionsführung die gleichen primären krystallisierten Kondensationsprodukte auftreten können.

Bei saurer Kondensation konnten allerdings keine Oxy-benzylalkohole erhalten werden, sondern nur Diphenylmethanabkömmlinge.

Auch aus unseren Feststellungen ergibt sich also, dass die von *Baekeland* gegebene Formulierung der Novolack- und Resolbildung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Es kommt lediglich ein Reaktionsverlauf in Frage, der die beiden Arten von primären Kondensationsprodukten berücksichtigt. Eine solche Auffassung lässt sich durch die folgenden Gleichungen, wie sie erstmals von *Megson* angegeben worden sind, darstellen:



Dabei ist wohl die Zwischenstufe 1a) sehr in Zweifel zu ziehen, da bei den Versuchen zur Darstellung mehrwertiger Phenolalkohole keine krystallisierten Produkte erhalten werden konnten. Dagegen scheint die Reaktion 3, nämlich die Bildung von Alkoholen des Dioxy-diphenylmethans auf Grund der Feststellungen von *Walker* möglich zu sein.

Zusammenfassung.

Bei der Phenoplastbildung entstehen als primäre Kondensationsprodukte bei saurer Reaktionsführung Diphenylmethanabkömmlinge, bei alkalischer Kondensation bilden sich Oxy-benzylalkohole und Diphenylmethanabkömmlinge, je nach der Konzentration des Kondensationsmittels. Der Reaktionsverlauf ist also nicht nur abhängig von dem Mischungsverhältnis der einzelnen Reaktionsteilnehmer, sondern wird auch vom Kondensationsmittel gesteuert. Dabei ist keine Beeinträchtigung des Härungsvermögens der entsprechenden Reaktionsprodukte festzustellen.

Die frühere Anschauung, dass die nicht härtbaren Novolacke und die härtbaren Resole infolge der verschiedenen primären Kondensationsprodukte ihre grundlegenden Eigenschaften zugewiesen erhalten, ist in der bekannten Eindeutigkeit nicht vorhanden.

Zürich, Abteilung für industrielle Forschung
am Institut für Technische Physik der E. T. H.

80. Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht und der potentialbestimmenden Ionenadsorption

von J. Kaspar.

(11. IV. 38.)

Bringt man zwei nicht mischbare, elektrisch leitende Phasen I (Metall) und II (Elektrolytlösung) mit einer gemeinsamen potentialbestimmenden Ionenart i über eine Fläche I/II in Berührung, so stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht unter Ausbildung des Galvanipotentials:

$${}^I\Delta^{II}\varphi = \frac{{}^{II}\mu_i - {}^I\mu_i}{z_i \mathcal{F}} = {}^I\Delta^{II}\varphi^0 + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln {}^{II}a_i \quad (1)$$

ein.

${}^I\mu_i$ (${}^{II}\mu_i$) chemisches Potential (partielle molare freie Energie) der i -ten Ionenart im Inneren der Phase I (II).

${}^I\Delta^{II}\varphi$ Galvanipotential zwischen den Inneren der Phasen I und II im Normalzustand.

R Allgemeine Gaskonstante.

\mathcal{F} Faradaykonstante.

z_i $+1(-1)$ für ein positives (negatives Ion der i -ten Art. (Der Einfachheit halber werde Einwertigkeit der zur Diskussion stehenden Ionenarten vorausgesetzt.)

${}^{II}c_i$ Konzentration der i -ten Ionenart (Mol/Liter) im Inneren der Phase II.