

Ausnahmen auch gelber als bei Gebrauch von  $\beta$ -Naphthol. — Gelber als mit  $\beta$ -Naphthol sind die mit o-Chloranilin, p-Nitranilin, 3-Nitro-4-amino-1-methylbenzol,  $\alpha$ -Naphthylamin, o-o'-Aminoazotoluol hergestellten Basen, etwas röter als mit  $\beta$ -Naphthol erscheinen die mit 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol, 4-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol und o-Nitranilin, blauer als mit  $\beta$ -Naphthol die mit 5-Nitro-2-amino-1-methoxybenzol erzeugten. — Die mit 2,5-Dichloranilin gewonnene Base hat, von der Reinheit abgesehen, annähernd die gleiche Nuance, wie bei Benutzung von  $\beta$ -Naphthol, ebenso die mit Dianisidin erlangte, bei welcher jedoch das Blau etwas trüber ist.

Die Lichtechtheit dieser neu hergestellten Azofarben ist gering. — Alle Basen, mit Ausnahme der mit Dianisidin erzeugten, litten nach einem Monat Winterbelichtung derart, daß nur mehr wenig vom ursprünglichen Ton zu sehen war. — Diese Lichtechtheit erscheint viel schlechter als die der Griesheimer Naphthol AS-Kombination für Rot und merklich schlechter als Pararot. Ungefähr entsprechen würde sie der bekannt lichtunechten Kombination Naphthol AS-Benzidin (Echtcorinth B-Base). — Die Dianisidin-Base (mit Kupfer) hat ungefähr die gleiche Lichtechtheit der Kombination  $\beta$ -Naphthol-Dianisidin-Kupfer.

Die Färbungen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

#### Grundieren.

12,5 g salzsaures 2-Phenyl-4-methyl-6-oxy-chinolin wurden in 33 ccm Natronlauge von 22° Bé in 450 ccm Wasser unter Zugabe von 10 g ricinusölsaurem Natron erwärmt bis Lösung eintrat, dann auf 20–25° abgekühlt und auf 500 ccm aufgefüllt. Mit dieser Lösung wurde gebleichter Baumwollstoff am Zweiwalzenfoulard lauwarm geklotzt und scharf abgepreßt, die auf diese Weise präparierte Ware wurde bei 70° getrocknet.

#### Bereitung der Diazolösungen.

12,8 g o-Chloranilin oder entsprechende Mengen der oben genannten Amine wurden in 300 ccm kaltem Wasser und 24 ccm Salzsäure von 22° Bé gelöst, mit 100 g Eis gekühlt, und langsam unter Rühren 28 ccm Natriumnitritlösung (290 g im Liter) zugesetzt. Nach 30 Minuten wurde auf 500 ccm gebracht.

Mit kleinen Abänderungen wurden auf dieselbe Weise auch alle andern Diazolösungen hergestellt.

#### Herstellung der Druckfarben.

Die Diazolösungen wurden durch einen Lappen filtriert, 480 g Tragant 60 : 1000 eingerührt und mit 20 g Natriumphosphat die Säure abgestumpft, so daß das Flüssigkeitsvolumen etwa 1000 ccm betrug.

Die aus Dianisidin erlangte Diazolösung wurde mit 400 g Weizenstärke-Tragant-Verdickung, 60 g Kupferchloridlösung von 40° Bé und 40 ccm Wasser verrührt. Es resultierten auch in diesem Falle 1000 g.

Die passierten Farben wurden auf den grundierten Stoff gedruckt und dieser hierauf getrocknet.

#### Nachbehandlung.

Nach gutem Spülen wurde mit 2 g Seife im Liter bei 60° 10 Minuten auf der Kufe geseift. — Nach nochmaligem Spülen konnte getrocknet und fertiggestellt werden.

#### Echtheitsprüfung.

a) Waschechtheit: 10 Minuten mit fließendem, kaltem, weichem Wasser gespült. — Alle Kombinationen waren vollkommen waschecht. — b) Seifenechtheit: 10 Minuten bei 60° mit 2 g neutraler Seife im Liter geseift. — c) Seifen-Sodaechtheit: 1. 10 Minuten bei 100° mit 2 g Seife und 0,5 g Soda im Liter geseift — Die Proben b) und c) wurden ebenfalls von in Frage stehenden Färbungen vorzüglich bestanden. 2. 10 Minuten bei 100° mit 2 g Seife und 5 g Soda im Liter geseift. — Diese Behandlung wird von allen Basen ohne nennenswerte Veränderung ertragen, mit Ausnahme der aus o-Nitranilin erzeugten, welche etwas darunter leidet. — d) Seifen-Laugeechtheit: 10 Minuten bei 100°

mit 2 g Seife und 40 ccm Lauge von 40° Bé im Liter geseift. — Diese Operation wurde am besten von den aus 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol,  $\alpha$ -Naphthylamin, o-o'-Aminoazotoluol und Benzidin gewonnenen Basen getragen, welche nachher nur eine geringe Trübung aufwiesen. — Die aus 4-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol hergestellte Base leidet etwas mehr, die aus o-Chloranilin, 2,5-Dichloranilin und Dianisidin schon merklich, die Farben werden magerer, trüber und schlagen um, d. h. sie werden in der Nuance etwas verändert. — Noch deutlicher zeigt diese Veränderungen die Base aus 3-Nitro-4-amino-1-methylbenzol. — Schlecht hingegen sind die mit o-Nitranilin, p-Nitranilin und 5-Nitro-2-amino-1-methoxybenzol bereiteten, welche bei dieser Behandlung vollkommen umschlagen und bedeutend magerer werden.

Lichtechtheitsprüfung erfolgte in den Monaten Januar bis April in der üblichen Art und ergab das bereits in der Einleitung mitgeteilte Resultat.

Über die Eigenschaften der aus 2-Phenyl-4-methyl-5(7)-oxychinolin und 2-Phenyl-4-methyl-8-oxychinolin durch Kupplung mit vorstehend bezeichneten Diazokörpern erhaltenen Farbstoffe wird später berichtet. [A. 99.]

## Über die angebliche Flüchtigkeit von Bakelite-Harz mit Spiritusdämpfen.

Von Prof. Dr. JOH. SCHEIBER, Leipzig.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie u. Pharmazie der Universität Leipzig.)

(Eingeg. 21./5. 1925.)

Auf Seite 421 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift teilen die Herren Dr. von der Heyden und Dr. Typke einige Beobachtungen über angebliche Flüchtigkeit von Bakelite-Harz mit Spiritusdämpfen mit<sup>1)</sup>, die nicht unwidersprochen bleiben können.

Nachdem zunächst erwähnt ist, daß sich in einem zur Trocknung von mit Bakelite-Lack bestrichenen Gegenständen bestimmten Ofen beträchtliche Mengen von Bakelite-Stalaktiten angesetzt hätten, wird angegeben, daß in zwei Versuchen 50 % iger Bakelite-Lack eine Verflüchtigung von 15 oder 16 % Bakelite gezeigt habe. Da solch große Mengen freier Phenole wohl ausgeschlossen wären, schienen also „tatsächlich“ Bakelite mit Spiritusdämpfen flüchtig zu sein.

„Bakelite“ ist der Typ für die seit nunmehr über 15 Jahren in der elektrotechnischen Industrie im größten Maßstab benutzten und bestens bewährten sogenannten „härthbaren“ Kunstharze der Phenol-Formaldehyd-Klasse. Daher ist die Notiz über angebliche Flüchtigkeit solcher Harze mit Spiritus, deren Unsachlichkeit für den Kunstharzfachmann von vornherein klar zutage liegt, immerhin geeignet, in weiteren Verbraucherkreisen eine zwar völlig unberechtigte, aber begreifliche Unsicherheit zu erzeugen, wozu der Umstand, daß die betreffende Mitteilung aus einem AEG.-Laboratorium stammt, entschieden beiträgt<sup>2)</sup>. Es dürfte daher notwendig und erwünscht sein, den Tatsachenkomplex kritisch zu beleuchten.

Die härthbaren Phenol-Formaldehyd-Harze werden in löslicher und schmelzbarer Beschaffenheit in den Handel gebracht, da sie sonst die für ihre Verarbeitung notwendigen Voraussetzungen nicht erfüllen würden. Beruht doch die Benutzbarkeit für Herstellung gewickelter Objekte, für Preßprodukte usw. durchweg auf den genannten beiden Eigenschaften. Erst im Laufe des Verarbeitungsganges wird die für spätere Verwendung der verschiedenen Erzeugnisse gewünschte und notwendige Überführung der Harze in unlösliche und unschmelzbare Produkte vorgenommen, wozu Erhitzung, gegebenenfalls unter Druck, erforderlich ist. Hierbei erfährt das ursprüngliche Harz („Bakelite A“, „A“-Harz, „Anfangs“-kondensationsprodukt, Resol) eine Polymerisation, usw. in eine Modifikation, die bei richtiger Durchführung des Prozesses völlig unlöslich und unschmelzbar ist und auch in der Wärme nicht erweicht („Bakelite C“, „C“-Harz, „C“-Produkt, „End“-kondensationsprodukt, Resit).

Die Erzeugung der löslichen und schmelzbaren „A“-Stufe, welche die normale Handelsware darstellt, erfolgt in der Weise,

<sup>1)</sup> Vgl. auch Elektrochem. 1925, 624.

<sup>2)</sup> Vgl. Ch.-Ztg. 1925, 399.

daß Handelscarbolsäure und Formaldehyd unter bestimmten Bedingungen miteinander zur Umsetzung gebracht werden. Aus der Formaldehydlösung stammendes, sowie während der Reaktion gebildetes Wasser wird weitestgehend verdampft, wobei durch kombinierte Anwendung von Vakuum, mechanischer Durchrührung und hohen Endtemperaturen die günstigsten Bedingungen geschaffen werden. Auch sonstige flüchtige Produkte, insbesondere gewisse Beimengungen der Handelscarbolsäuren, werden durch die erwähnten Maßnahmen bis auf verschwindende Reste beseitigt. Das schließlich abgelassene fertige Harz stellt bekanntlich eine in der Kälte springharte Masse dar, deren Erweichungspunkte bei 50°, auch höher, liegen.

Erhitzt man solches „A“-Harz auf dem Wasserbad, so bleibt das Gewicht während langer Zeit völlig unverändert. Abgewogene und in Spiritus gelöste Quanten werden, wie dies Verfasser mit Phenol-Formaldehyd-Harzen verschiedenster Herkunft (auch wiederholt mit Original-Bakelite) geprüft hat, nach der Verdampfung des Spiritus bei Wasserbadtemperatur praktisch vollständig zurückerhalten. Daher besteht denn auch die in unzähligen Fällen ausgeführte und absolut zuverlässige Methode der Konzentrationsbestimmung von Kunstharzlacken darin, eine gewogene Lackmenge auf dem Wasserbad in flacher Schicht bis zur Gewichtskonstanz zu erhitzen. Es ist klar, daß bei einer sich irgendwie praktisch auswirkenden Verflüchtigung der Kunstharze, die gemäß der Verlustwerte von von der Heyden und Typke unbedingt zu erwarten wäre, die Gehaltsbestimmung von Lacken dauernd zu den größten Differenzen führen müßte. Hiervon ist indes durchaus nicht die Rede.

Nachdem es somit als ausgeschlossen zu gelten hat, daß die beobachteten Harzansammlungen auf eine Flüchtigkeit der Phenol-Formaldehyd-Produkte mit Spiritusdämpfen zurückzuführen wären, erhebt sich die Frage nach einer anderen Erklärung der gemachten Beobachtung. Es ist nun bekannt, daß bei der Umwandlung von „A“-Harz in „C“-Produkt, die z. B. durch zweistündiges Erhitzen auf etwa 140° bewirkt werden kann, gewisse Gewichtsverluste eintreten, die auf Verflüchtigung einer infolge Nachreaktion entstehenden geringen Menge von Wasser und auf Abspaltung von Phenolprodukten beruhen. Das Gesamtausmaß dieser vom Wesen härthbarer Phenol-Formaldehyd-Harze untrennbaren Gewichtsminde rung bleibt, wie Verfasser in den letzten Jahren durch systematische Prüfung von etwa 1000 Fabrikationschargen festgestellt hat, überdies ganz erheblich hinter den von von der Heyden und Typke für die angebliche Flüchtigkeit mit Spiritusdämpfen angegebenen Werten zurück und hat mit dieser angeblichen Flüchtigkeit natürlich auch nicht das geringste zu tun. Weiterhin sei bemerkt, daß auch gerade die bei der Umwandlung erfolgende Abspaltung geringer Mengen von Phenolprodukten das richtige Härten des Harzes erst gewährleistet. So muß man andernfalls den Harzen sogar direkt gewisse Zusätze machen, wozu außer bestimmten Phenolkörpern besonders auch Naphthalin und Chlornaphthalin in Betracht kommen.

Die flüchtigen Umwandlungsprodukte entweichen in der Regel ohne weiteres durch die Abzugsrohre der Härtingsöfen (Trockenöfen). Gelegentlich aber kann der Fall eintreten, daß die Abdämpfe in den Abzugskanälen niedergeschlagen werden und in die Öfen zurücklaufen. Auch Kondensationserscheinungen innerhalb der Öfen selbst sind beobachtet. In allen solchen Fällen zeigen die verdichteten Produkte nach und nach den Charakter fester Harzmassen, wobei übrigens auch eine Bildung von Lacknebeln mitwirken mag, die bei stark beanspruchten oder überhitzten Öfen gelegentlich in Erscheinung treten kann.

Die Menge solcherart sekundär gebildeten Harzprodukts kann stets nur eine ganz geringfügige sein, wobei natürlich das Gesamtgewicht des im betreffenden Ofen überhaupt umgewandelten „A“-Harzes zu Grunde zu legen ist. Weiterhin ist auch der Charakter solcher gelegentlichen Harzansammlungen grundverschieden von dem der Originalharze. Während nämlich letztere sich bei den in den Öfen herrschenden Temperaturen innerhalb kürzester Zeit in unlösliche und unschmelzbare „C“-Produkte umwandeln, bleiben die sekundären Harzgebilde dauernd löslich und schmelzbar, um schließlich nach und nach zu verkohlen.

Die Herren von der Heyden und Typke bezeichnen die von ihnen beobachteten Harzgebilde zwar als „Bakelite“-Stalaktiten, sie geben aber keine Erklärung darüber ab, ob es sich

um lösliche und schmelzbare Massen handelt oder um unschmelzbare Gebilde. Nach den Erfahrungen des Verfassers kann es sich nur um Produkte ersterer Art handeln, worauf auch die „Stalaktiten“-form hindeutet. Damit aber wäre der sekundäre Charakter der Gebilde bewiesen.

Im übrigen muß es als erheblicher Mangel der Ausführungen der Herren von der Heyden und Typke bezeichnet werden, daß jede Angabe über Art und Weise der Prüfungen und Versuche fehlt, was im Hinblick auf die reichlich überraschenden Ergebnisse oder Schlußfolgerungen nur bedauert werden kann<sup>3)</sup>. [A. 79.]

## Berechnungen und Eichungen für das Haber-Löwische Gas-Interferometer.

Mitteilung aus dem Chem.-Techn. und Elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

Von Dr.-Ing. G. WERNER.

(Eingeg. 14./5. 1925.)

Das Interferometer mißt die Differenz der Brechungsexponenten zweier Gase, die sich in den beiden Kammerhälften  $H^+$  und  $H^-$  befinden<sup>1)</sup>. Die Brechungsexponenten selber sind abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  des benutzten Lichtes und vom Zustand des Gases, also von Temperatur und Druck. Bedeutet  $n^0$  den Brechungsexponenten des Gases gegen den luftleeren Raum bei 760 mm<sup>Hg</sup> Druck und 0° Celsius (273° abs.) und bedeutet  $n_p^p$  den Brechungsexponenten bei  $p$  mm<sup>Hg</sup> Druck und  $T^0$  abs., so lehrt die Optik, daß

$$(I) \quad n_T^p - 1 = \frac{(n^0 - 1) \cdot p \cdot 273}{T \cdot 760} \quad \text{oder} \quad n_T^p = \frac{(n^0 - 1) \cdot p \cdot 273}{T \cdot 760} + 1$$

Die folgenden Rechnungen gelten für beliebige Brechungsexponenten, für ein beliebiges weißes Licht von der mittleren Wellenlänge  $\lambda_M'$  und für ein beliebiges einfarbiges Licht von der Wellenlänge  $\lambda_E$ . Durch Einsetzen der aus (I) errechenbaren wahren Brechungsexponenten und der wahren benutzten Wellenlängen gilt das Resultat für die Versuchsbedingungen.

In Kammerhälfte  $H^+$  möge sich reines Gas A, in  $H^-$  reines B befinden mit den Brechungsexponenten bei den Versuchsbedingungen  $n_A$  oder  $n_B$ , wobei  $n_A > n_B$ <sup>2)</sup>. Ist nun  $L^w$  die Länge des Gasweges in mm, so bezeichnet man das Produkt  $L^w \cdot n_A$  oder  $L^w \cdot n_B$  als die optischen Weglängen in den beiden Kammern. Nennt man  $L_K$  die innere lichte Länge der Kammer, so ist:

$L^w = L_K$ , wenn das Licht die Kammer nur einmal durchsetzt (Glühbirne am entgegengesetzten Ende wie Okular)

$L^w = 2L_K$ , wenn das Licht hin und zurück durch die Kammer geht (Glühbirne auf Okularseite).

Die Differenz der optischen Weglängen  $L^w(n_A - n_B)$  sei  $d$ . Befindet sich in  $H^+$  und  $H^-$  dasselbe Gas A unter den gleichen Bedingungen, so wird  $d = 0$ . Wenn man jetzt durch Drehen der Mikrometerschraube das obere Interferenzbild so verschiebt, daß oberes und unteres Bild identisch sind, so befindet sich der Apparat für die betr. Kammer in Nullstellung. Der dieser Nullage entsprechende Trommelteil sei  $TT_0$ .

Ersetzt man nun z. B. in  $H^-$  das Gas A durch langsame Einströmenlassen von reinem B durch das letztere,

<sup>3)</sup> Inzwischen ist mitgeteilt worden (Ch.-Ztg. 1925, 463), daß es sich nicht um Laboratoriumsversuche, sondern um betriebsmäßige Feststellungen handle. Angaben über Temperaturen und Erhitzungszeiten fehlen indes auch jetzt noch. Bezüglich der „Bakelite“-Stalaktiten wird nunmehr deren sekundäre Bildung zugegeben, was natürlich praktisch einer Zurücknahme der alarmierenden Behauptung von der „Flüchtigkeit“ des Bakeliteharzes gleichkommt.

<sup>1)</sup> Abkürzungen S. 911.

<sup>2)</sup> Tabelle der Brechungsexponenten S. 908.