

mit 8 mm lichter Weite und 6 mm Wanddicke ergab bei 1 U/min eine Förderleistung von etwa 0,5 l/h. Die Förderung bei konstanter Drehzahl kann durch Einziehen eines passenden dünneren Schlauches in die Bohrung des dickeren um mehr als eine Größenordnung herabgesetzt werden.

Bei der Wahl des Schlauchmaterials ist vor allem auf hohe Elastizität Wert zu legen. Im wochenlangen Dauerbetrieb wird der Querschnitt der Schläuche allmählich elliptisch verformt. Die resultierende Verminderung der Förderleistung kann jedoch leicht durch Vergrößerung der Drehzahl ausgeglichen werden. Für kürzere Zeiträume ist die Förderung der Pumpe bei Antrieb durch einen Synchronmotor innerhalb $\pm 1\%$ konstant. Eine stärkere Ermüdung der Schläuche vermeidet man durch Anwendung eines möglichst geringen Rollendruckes. Bei der anfänglichen Einstellung wird die untere Walze *b* in der in Bild 2 gezeigten Stellung

zunächst soweit nach außen verschoben, bis der Schlauchdurchgang gerade blockiert ist, was man beim Durchblasen leicht feststellen kann. Darauf wird die Stellschraube noch um etwa eine halbe Umdrehung angezogen (Ganghöhe rd. 1 mm). Nach Drehung des Walzenhalters um 180° verfährt man ebenso mit der anderen Walze.

Mit dem Schlauch von 8 mm lichter Weite und 6 mm Wanddicke können Flüssigkeiten gegen einen Überdruck von etwa 2 at gepumpt werden. Umgekehrt läßt sich mit trockenen Schläuchen ein Luft oder andere Gase enthaltendes Gefäß bis auf etwa 10 Torr evakuieren. Die Pumpe kann daher auch statt einer Töplerpumpe zum Bewegen von Gasen verwendet werden⁵⁾.

Emgeg. am 9. Okt. 1947 [B 38]

⁵⁾ Vgl. dazu E. W. Becker u. H. Baumgärtel, Z. Naturforsch. *r*, 514 [1946], Abb. 1, P₁₁ u. P₁₂.

BERICHTE AUS DER CHEMISCHEN TECHNIK

Umschau

Kupfer-Bestimmung in legiertem und unlegiertem Stahl innerhalb 15 Minuten. Eine schnelle und zuverlässige Analyse, die den Anforderungen der industriellen Praxis bei der Gußkontrolle gerecht wird, ist in den Vereinigten Staaten von Amerika von F. B. Clardy, J. C. Edwards und J. L. Leavite¹⁾ für Cu-Gehalt bis 1,3% mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,02\%$ entwickelt und erprobt worden. Nach Auflösen einer 1 g-Probe mit Salpetersäure wird mit Perchlorsäure abgeraucht. Zu starkes Abrauchen führt u. U. zur Bildung unlöslicher Eisensalze; man unterbricht daher diesen Arbeitsgang rechtzeitig und puffert mit Natriumacetat noch vorhandene Perchlorsäure. Auf Zusatz von Natriumthiocyanat fällt Kupfer aus und läßt sich als Cuprothiocyanat abtrennen. Seine Bestimmung erfolgt durch Titration mit Kaliumjodat und Chloroform nach Andrews²⁾.

[U 126] R. W.

Kationen-Austauscher als Katalysatoren. Nachdem Die-richs³⁾ in amerikanischen Veröffentlichungen über das deutsche Wofatit berichtet hat, das als Anionen- und Kationen-Austauscher benutzt wird und zur Katalyse gewisser Veresterungs-, Umesterungs- und Hydrolyse-Reaktionen befähigt ist, beschreibt S. Sussmann⁴⁾ nunmehr die Ergebnisse der amerikanischen Forschung seit 1941. Das Ziel dabei ist, Austauscher, wie sie schon seit langem zur H₂O-Reinigung gebraucht werden, als Katalysatoren bei organischen Reaktionen einzuführen, die durch H⁺-Ionen aktiviert werden. Gegenüber der Verwendung einfacher Säuren wie HCl, H₂SO₄ und org. Sulfonsäuren, die vom Reaktionsprodukt oft durch schwierige Arbeitsgänge zu entfernen sind, wird erstrebt, feste und stabile Katalysatoren zu schaffen, die durch Filtration oder durch Abdestillieren der Reaktionsprodukte abgetrennt werden können. Vor allem für Verbindungen mit großer Viskosität oder hohem Siedepunkt sind solche Austauscher eine wesentliche Erleichterung in Laboratorium und Industrie. Die amerikanischen Austauscher basieren auf Kunstharzen, meist aus Phenol und Formaldehyd, die Sulfonsäuregruppen enthalten, z. B. Zeo Karb H. Die Natur des Grundstoffes scheint keine Rolle zu spielen, wichtig ist lediglich, daß eine genügend starke Säuregruppe eingebaut ist. In Amerika haben sich Kationen-Austauscher bei Acetal-Synthesen, Acetal-Alkoholylse, Veresterungen, Esteralkoholysen, Esterhydrolysen, Dehydrierung von Alkoholen und Zucker-Inversion als Katalysatoren bewährt.

[U 139] R. W.

Plastische Eigenschaften von Protein-Derivaten höherer Fettsäuren. Die Acylierung von Casein mit höheren Fettsäure-Radikalen ergibt Produkte mit verminderter Wasseraffinität und mit verbesserten Fließeigenschaften⁵⁾. Mit 6 bis 12 % H₂O als Weichmacher können sie zu kleinen, durchscheinenden Gegenständen verarbeitet werden, ohne nachzuweichen oder zu schrumpfen. Diese Vorzüge werden noch augenfälliger mit vermehrter Acylierung, wobei aber die Stärke und Härte der Stücke so gesteigert wird, daß man zu gewissen Einschränkungen in der Acylierung genötigt ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß vor dem Pressen ein

Härten mit Formaldehyd möglich ist, welches die Wasserabsorption nochmals verringert, die Fließeigenschaften aber zunächst nicht sehr beeinflußt. Die untersuchten Palmityl- und Oleyl-derivate zeigen gute Eigenschaften. Oleylchlorid wird jedoch als Reagens bevorzugt, weil die durch Hydrolyse daraus entstehende Fettsäure flüssig ist und durch Extraktion leichter entfernt werden kann. Ein weiterer Vorteil des Oleylrestes ist die Einführung ungesättigter Bindungen, wodurch die erwünschten Kreuzvernetzungen in den Molekeln möglich werden. Besondere Eigenschaften haben die Palmitylproteine. Sie zeigen zunächst eine außergewöhnlich geringe Wasserabsorption und lassen sich durch Formaldehyd in ihrer Festigkeit kaum verändern. Das Härtungsvermögen ist nur gering und die Dehnung wird kaum beeinflusst. Diese Produkte haben aber auch ohne Härtung den Anforderungen der Praxis bisher genügt. Mit Ausnahme der Palmityl-derivate werden alle anderen höheren Fettsäure-derivate durch Formaldehydbehandlung jedoch verbessert. Danach zeigt das Material stets verminderte Wasseraufnahme, die Dehnung und die Biegefestigkeit sind verbessert (letzte liegt in der Größenordnung von etwa 350 bis 420 kg/cm²), die Formstabilität ist gut, das Fließvermögen ausreichend zur Verarbeitung im Spritzverfahren; außerdem ist das Material weniger spröde als die bisherigen Proteinprodukte. Die höchstzulässige Verarbeitungstemperatur ist 130° C.

[U 140] R. W.

Neuer gummiähnlicher Kunststoff⁶⁾. Elastomer Nr. 105 ist ein gummiähnlicher Kunststoff der Electro-Technical Products Inc., Nutley N. Y., den man formbar in Tauchbädern, durch Spritz- oder Walzverfahren und andere Methoden in beliebiger Stärke verarbeiten kann. Das Erzeugnis ist außerordentlich widerstandsfähig gegen die meisten Lösungsmittel, wie Aromaten, Öle, Säuren, Basen, Wasser. Es altert und brennt nicht. Bei niedrigen Temperaturen behält Elastomer seine Biegsamkeit. Als Behandlungstemperatur wird 160° C — in einzelnen Fällen 95° C — angegeben. Die Behandlungsdauer ist abhängig von der Dicke des Materials, bei 160° rechnet man mit etwa 16 min je cm Dicke.

[U 145] R. W.

Chemische Treibmittel für Fernwaffen⁷⁾. Die zum Studium der schnellablaufenden Reaktionen entwickelten Methoden arbeiten mit Oszillographen, die die erzeugten Drücke kontinuierlich auf photographischem Wege registrieren. Die Drücke treten stoßweise auf, sobald die chemischen Treibstoffe in die Kammer des Verbrennungsraumes eingespritzt werden. Drei Systeme wurden untersucht: Konz. H₂O₂/Permanganat; rote rauchende HNO₃/Anilin und Mononitromethan/Katalysator. Von diesen hat sich nur das erste System als geeignet erwiesen. Die Experimente zeigten, daß eine weite Grenze für die Bedingungen besteht, unter denen sichere Reaktionen möglich sind. Peroxyd-Konzentrationen von 50–90% und Permanganat-Konzentrationen von 5–32% (MnO⁺-Jon) wurden erfolgreich erprobt mit weitgehender Änderung des Mischungsverhältnisses. Die Zersetzungsreaktion wird als „augenblickliche“ bezeichnet, sie ist nur abhängig vom Verhältnis des Reaktionsgemisches. Mit steigender Peroxyd-Konzentration sind die entwickelten Drücke größer und von längerer Dauer, so daß auch eine schwache Druckentwicklung erreicht werden kann durch Kontrolle des Anteils an injiziertem Peroxyd. Temperatursenkung auf –23° C zeigt keine Wirkung.

⁶⁾ Modern Plastics 24, 2, 190 [1946].

⁷⁾ F. Bellinger, H. B. Friedman, W. H. Bauer, J. W. Earstes, J. H. Ladd, J. E. Ross, Industr. Engng. Chem., Ind. Edit. 38, 160/169 [1946].

¹⁾ F. B. Clardy, J. C. Edwards und J. L. Leavite, Industr. Engng. Chem., Analyt. Edit. 17, 791/792 [1945].

²⁾ L. W. Andrews, J. Amer. chem. Soc. 25, 756 [1903].

³⁾ Die-richs, Report PB 866, Office of Technical Service, Dept. of Commerce, Washington 1945.

⁴⁾ S. Sussmann, Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. 38, 1228/1230 [1946].

⁵⁾ W. G. Gordon, A. E. Brown, C. M. McGroory, E. C. Gall, Industr. Engng. Chem., Ind. Edit. 38, 1243/45 [1946].

Eine wesentliche Bedingung zum Gelingen der Reaktion ist es, daß das Permanganat vor dem Peroxyd in den Verbrennungsraum eintritt. [U 146] R. W.

Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Zahl der C-Atome einiger aromatischer Verbindungen. Egloff und Mitarbeiter haben das Problem für Aliphaten bearbeitet und die Formel $t = a \cdot \lg(n_C + b) + k$ aufgestellt⁸⁾, worin t die Siedetemp., n_C die Zahl der Kohlenstoffatome und a , b und k Konstanten sind. Sowohl bei gesättigten und ungesättigten Verbindungen sind $a = 745,42$ und $b = 4,4$, während k für jede homologe Reihe einen anderen Wert besitzt. Bei 9 von insgesamt 10 untersuchten homologen Reihen einkerniger Aromaten gilt die obige Formel, wobei aber die Konstanten a und k in jeder Reihe verschieden sind⁹⁾. In der zehnten Reihe fällt die Konstante b weg, siehe Tabelle 1. Zwischen der Differenz der Siedepunkte zweier Homologen und dem Logarithmus der Zahl der aliphatischen C-Atome in der Seitenkette besteht ebenfalls ein linearer Zusammenhang der Form $b = p + q \cdot \lg n_{C,S}$ (b = Differenz der Siedepunkte, $n_{C,S}$ = Zahl der aliphatischen C-Atome; p und q sind von Reihe zu Reihe wechselnde Konstanten). Die Formel gilt nicht für Verbindungen mit tertiärem C-Atom. In der Tabelle 1 sind die Konstanten für die untersuchten Reihen aufgeführt.

Reihe	Aromat	a	k	q	p
1	1-Phenylalkane	712,38	-642,67	-150,209	272,57
2	2-Phenylalkane	679,54	-614,40	-178,136	279,63
3	1-Phenyl-1-alkane	537,36	-432,61	-204,460	318,22
4	1-Phenyl-(n-1)-alkane	699,81	-632,26	-167,585	284,62
5	1-Phenyl-1-alkane	527,78	-411,31	-157,723	283,09
6	1,1-Diphenylalkane	406,87	-245,22	-223,926	425,24
7	1,n-Diphenylalkane	617,38	-494,96	-216,155	441,76
8	1,1-Diphenyl-1-alkane	498,20	-358,25	-262,885	457,36
9	Phenylcyclohexan	775,30	-705,54	-150,209	272,57
10	n-Phenylmethan	576,27	-377,16	—	—

Tabelle 1
Konstanten für die untersuchten Aromaten

[U 148] R. W.

Maßanalytische Phenol-Bestimmung ohne Jodverbrauch. R. Riemschneider¹⁰⁾ schlägt eine maßanalytische Phenol-Bestimmung ohne Jodverbrauch vor, indem er das in der Koppeschaarschen Reaktion nötige KJ durch Natriumsulfit in alkalischer Lösung als Reduktionsmittel ersetzt. Nach Einpipettieren der Probe und der $\frac{10}{n}$ -Bromid/Bromat-Lösung wird das Reaktionsgefäß an der Wasserstrahlpumpe evakuiert, um Bromverluste zu vermeiden. Schwefelsäure genau bekannten Gehalts wird eingesaugt, wobei freiwerdendes Brom das Phenol in $C_6H_5Br_2OH$ und $C_6H_5Br_2OBr$ überführt. Nach 10 min wird ein kleiner Ueberschuß von 2n-Natronlauge zugegeben und dann mit Natriumsulfit-Lösung 10 min geschüttelt. Erst nach dieser Reaktion wird der Normaldruck im Reaktionsgefäß wiederhergestellt. Da Natriumsulfit auch das in Nebenreaktion gebildete Tribromphenolbrom reduziert, liefert die anschließende Bromid-Titration nach Volhard in HNO_3 -saurer Lösung exakte Ergebnisse. Die Genauigkeit ist für die Praxis durchaus befriedigend, leider ist das Verfahren nur für Phenol selbst und m-Kresol, dagegen nicht für o- und p-Kresol anwendbar. [U 150] R. W.

Verbesserungen bei der Bestimmung von Aromaten durch Sulfurierung¹¹⁾. In Vorversuchen wird zunächst der ungefähre Volumenanteil der Aromaten mit Siedepunkten bis 130° und zwischen 130 und 277° C festgestellt. Für die erste Gruppe dürfen 15 Vol-%, für die zweite 25 Vol-% nicht überschritten werden. Um diese Grenzwerte herzustellen, können Hydroaromaten, wie Cyclohexan oder Dekalin, zugesetzt werden. Bei der eigentlichen Bestimmung muß 97,5%ige Schwefelsäure benutzt werden, die Sulfurierungsdauer ist 15 min \pm 1/2 min, die Reaktionstemperatur 39 bis 41° C. Das Verhältnis Aromaten : Säure muß für aromatische Verbindungen bis zum Siedepunkt 130° C zwischen 1:12 und 1:30, für solche mit Siedepunkten von 130 bis 277° C zwischen 1:7 bis 1:30 liegen. Nach der Sulfurierung soll bis zum Ablesen der Volumina eine Wartezeit von 6 h ausreichend sein. Gut reproduzierbare Ergebnisse mit einer Genauigkeit von $\pm 0,7$ Vol-% sind nur zu erreichen, wenn die gegebenen Arbeitsvorschriften genau eingehalten werden, da bei der Sulfurierungsmethode Molekulargröße der Aromaten, Stärke der Säure, sowie Reaktionsdauer und -temperatur die Ergebnisse beeinflussen. Für die wichtigsten ein- und zweikernigen Aromaten bis zum Siedepunkt 277° C liefert die Methode für die Praxis gute Ergebnisse, bei höher kondensierten Systemen und

Aromaten über dem Siedepunktgrenzwert waren die Ergebnisse nicht reproduzierbar, bei einigen tritt hier keine Trennung der Säure- und Kohlenwasserstoffschichten ein. [U 151] R. W.

Die deutsche Fluor-Erzeugung im Kriege. Der amerikanische Bericht PB 18950 enthält interessante Angaben über die Elektrolyseanlagen in Falkenhagen¹²⁾, wo während des Krieges in etwa 60 Zellen eine Monatsproduktion von 50 t Fluor erreicht wurde. Die Zellen waren aus Mg mit 2%igem Zusatz von Mn gebaut, jede einzelne wurde mit 2500 A und 11,5 V betrieben. Der größte Teil der Produktion wurde in reinen Ni-Gefäßen mit Ni-fluorid als Katalysator gleich auf ClF_3 weiterverarbeitet, das der deutschen Wehrmacht als Zündungsagens diente. Die Herstellung von Fluor ist ein schwieriger und langwieriger Prozeß, vor allem weil das als Anode brauchbare Material nur begrenzt gegen den Einfluß naszierenden Fluors resistent ist. Von den metallischen Anoden haben sich bis zu Temperaturen von 150° C solche aus Nickel am besten bewährt; bei hohen Arbeitstemperaturen von 240 bis 250° C korrodieren Ni-Anoden erheblich. Es gelang jedoch, für diese Bedingungen Graphitanoden mit 95–98%iger Resistenz und einer Lebensdauer von fast 1 Jahr zu entwickeln. Solche Anoden werden von Fluor nur dann stärker angegriffen, wenn HF in gewissen Mengen anwesend ist und als Korrosionskatalysator wirken kann. In den USA haben sich für niedrige Temperaturen (bis 100° C) Kohleanoden besser als Graphitanoden bewährt. Die Wahl eines geeigneten Elektrolyten war immer das große Problem der Fluor-Erzeugung. Alle gangbaren Fluoride schmelzen erst oberhalb 250° C. Alle Versuche, eine Schmelzpunktdpression ohne HF-Zusatz zu erreichen, schlugen fehl. Das eutektische Gemisch $KF \cdot HF$ zeigt zwar den niedrigsten Dampfdruck, ist aber in seinen Eigenschaften mit wechselnder Zusammensetzung sehr schwankend; $KF \cdot 2 HF$ zeigt diesen Nachteil nicht, sein Dampfdruck nimmt aber mit steigender Temperatur sehr stark zu. In Falkenhagen wurde meist mit einem Elektrolyten der Zusammensetzung 1 $KF \cdot 0,965 HF$ gearbeitet. Als Kathode ist Silber am besten geeignet. In Falkenhagen wurde in fünf Abteilungen gearbeitet:

1. HF-Reinigung,
2. KHF_2 -Reinigung,
3. Zellenüberwachung,
4. Fluor-Erzeugung,
5. Regenerierung der Schmelze, die alle 8 bis 12 Monate notwendig war.

Der Elektrolyt wurde durch eine Vorelektrolyse in offenen Zellen mit Cu-Kathode und Graphit-Anode gereinigt und letzte Spuren von H_2O und störenden Ionen beseitigt. [U 153] R. W.

Korrosionsfestigkeit von Metallen und Kunststoffen gegen Fluor und Fluorwasserstoff¹³⁾. Erzeugung und Verbrauch von Fluor und HF sind in den letzten Jahren bedeutend angestiegen, seit sie als Katalysatoren bei der Herstellung von Treibstoffen hoher Oktanzahl und in der Kunststoffindustrie zur Erzeugung von Polytetrafluoräthylen (Teflon) Eingang gefunden haben. Damit gewann auch die Frage nach einem für diese Stoffe korrosionsfesten Material immer dringenderes Interesse. Fluor selbst ist nur in unreiner Form, vor allem in Verbindung mit Spuren von H_2O , sehr aggressiv. Schaltet man diese Korrosionsquellen aus, so läßt es sich sicher in Stahlbehältern aufbewahren. Fluor greift bei erhöhten Temperaturen alle Metalle außer Gold und Platin an, Fluorwasserstoff die meisten Stähle und Legierungen. Magnesium hat sich als einziges Metall widerstandsfähig gegen Fluorwasserstoff gezeigt. Wahrscheinlich bildet sich hierbei eine schützende Schicht von Fluoriden, die Mg passivieren. Nur bei Konzentrationen unter 1% HF wird auch Mg angegriffen. Verschiedene Mg-Legierungen, vor allem solche mit wenigen Prozenten Mn, sind ebenfalls korrosionsfest gegen HF. Für HF-Konzentrationen über 60% sind Behälter aus Spezialstählen brauchbar; unterhalb dieser Grenze nimmt die Korrosion sehr stark zu. Jeder Einfluß von Luft und oxydierenden Substanzen muß sorgsam vermieden werden. Monel-Legierungen zeigen bei allen Temperaturen starke Resistenz; auch hier muß jedoch jeder oxydierende Einfluß ausgeschaltet werden. Durch Wärmebehandlung gehärtetes S-Monel ist besonders geeignet. Bei normalen Temperaturen hat sich auch Blei für HF-Konzentrationen unter 60% bewährt. Bei Temperaturanstieg steigt die Korrosion jedoch außerordentlich stark an. Zur Aufbewahrung und Verarbeitung von HF mit oxydierenden Salzen, besonders Fe^{3+} - und Cu^{2+} -Verbindungen sind bisher Cr/Ni-Stähle am besten geeignet.

Von nichtmetallischen Werkstoffen sind am widerstandsfähigsten gegen HF die Kunststoffe Polytetrafluoräthylen

⁸⁾ G. Egloff, J. Sherman und R. B. Dull, J. Phys. Chem. 44, 730 [1940].

⁹⁾ N. Corbin, M. Alexander und G. Egloff, Industr. Engng. Chem., Ind. Edit. 38, 156/159 [1946].

¹⁰⁾ R. Riemschneider, Die Pharmazie, 1, 161/62 [1946].

¹¹⁾ R. Riemschneider, Chem.-techn. Fabrikant 43, 3, 55/56 [1947].

¹²⁾ Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. 39, 3; 12a [1947].

¹³⁾ M. G. Fontana, Ind. Engng., Chem., Ind. Edit. 39, 3; 91a/92a [1947].

(Teflon). Polvvinylchlorid-Mischpolymerisat (Saran), Phenolharz mit Asbestfüllung und Havgel 43. Bei Raumtemperatur sind für Konzentrationen bis 50 % HF noch immer Naturgummi, daneben aber auch synthetischer GR-S-Gummi, gebräuchlich. Zu Korrosionsversuchen sind mit Paraffinen versetzte Glasgefäße benutzt worden, für solche bei höheren Temperaturen wird Saran als Trägermaterial gebraucht. [U 154] R. W.

Hochdruckbehälter für die chemische Industrie. E. Siebel u. S. Schwaigerer¹⁴⁾ zeigen die Berechnungsgrundlagen und die konstruktive Entwicklung von Hochdruckbehältern auf. Seit 1935 sind in Deutschland Mehrteilbehälter entwickelt worden, die entweder zusammengesweißt oder „gewickelt“ wurden, und die aus einem Kernrohr und dem Mantel bestehen, welcher aus mehreren tragenden Lagen aufgebaut ist. Bei geschweißten Mehrlagenbehältern muß vor allem eine erhöhte Beanspruchung des Kerns und der inneren Mantellage berücksichtigt werden, die auf die unvollkommene Übertragung der Betriebskräfte zurückzuführen ist. Es ist praktisch nur schwer möglich, durch Schweißen die einzelnen Lager tadellos schließend aufeinander zu bringen, um so auch eine gute Übertragung der radialen Druckkräfte zu erreichen. Diese Nachteile lassen sich teilweise durch die sog. „Verbundbauweise“ beseitigen. Hierbei wird eine Reihe geschweißter Hohlzylinder mit solchen Abständen hergestellt, daß sie bequem nacheinander auf den Kernteil aufgeschoben werden können. Die Zwischenräume werden dann mit Zementleim ausgegossen. Da bei zylindrischen Hohlkörpern die Längsspannung nur halb so groß ist wie die mittlere Tangentialspannung, reicht ein Kernrohr von halber Wanddicke des analogen Vollwandbehälters aus, wenn es zur Aufnahme der axialen Zugspannung und der restlichen Umfangsbeanspruchung mit Stahldraht oder -bändern bewickelt wird. Das ist das Prinzip der gewickelten Behälter, die größere Bedeutung als die geschweißten erlangen und die sich hervorragend bewährt haben. Bei ihnen ist jedes ungleiche Anliegen der Bleche ausgeschaltet, durch die weite Unterteilung des tragenden Querschnitts ist die Möglichkeit eines Bruches sehr gering geworden.

Für Arbeitstemperaturen von 400 bis 600° C und Drücke von 160 bis 1000 at haben sich als Werkstoff am besten niedrig- und mittellegierte Chromstähle bis zu 7% Cr bewährt. Zur Stabilisierung der Carbide („Entkohlung“ der Innenseite der Behälter) werden Zuschläge von Mo, W, V, Ti zum Cr-Stahl gegeben. Diese Werkstoffe zeigen gute Beständigkeit gegen H₂S-Einfluß, der früher leicht zu Sulfidbildung und Versprödung der Innenseite führte. [U 155] R. W.

Wasserdampfkorrosion von Zink-Legierungen. K. Löhberg fand, daß die Korrosion besonders stark bei bleihaltigen Zn-Al-Legierungen ist¹⁵⁾. Proben mit 21,6% Al und nur sehr wenig Blei zeigten nach 3 bis 4 Wochen Lagerung in Leitungswasser deutliche Zerfallserscheinungen. Bei 40° C ist der Angriff 2- bis 3mal so stark wie bei Raumtemperatur. Bei 21,6% Al (Eutektoid) ist das Zn besonders feinkörnig und damit die aktive Oberfläche besonders groß. In diesem Zustand vermag Zn Wasser zu reduzieren. Der entstehende Wasserstoff konnte experimentell nachgewiesen werden. Die beschleunigende Wirkung von Blei auf die Korrosion wird auf die große Differenz des Potentialunterschiedes zum Al zurückgeführt. Mg-haltiges Wasser wirkt weniger stark korrodierend; es wird deshalb empfohlen, den Legierungen selbst ebenfalls Mg beizufügen, das durch Einziehen intermetallischer Verbindungen, wie Mg₂Pb, die schädigenden Bestandteile der Legierungen ausschalten sollen. Bei nicht bleihaltigen Legierungen nimmt die Korrosion mit steigender Temperatur um so mehr zu, je größer der Al-Anteil ist. Bei 95° C sind die Korrosionsschäden hier 100- bis 200mal stärker als bei Normaltemperatur. Bei niedrigen Temperaturen zeigt Wasser übrigens eine größere Korrosionswirkung als Wasserdampf. [U 156] R. W.

Verfahren zur Verbesserung der Zunderbeständigkeit¹⁶⁾. Das Aufdampfen metallischer Schutzschichten im Vakuum ist in der Technik weit verbreitet. Hochschmelzende Metalloxyde aus Wolframheizöfen aufzudampfen, ist in großem Maßstab schwierig wegen der erforderlichen extrem hohen Temperaturen. Derartige Aufdampfschichten (z. B. aus Al oder Th-Oxyd) bilden keinen brauchbaren Zunderschutz; sie sind meist spröde-kristallin, leicht zu entfernen und wahrscheinlich sauerstoff-durchlässig. Das in der Röhrentechnik übliche Aufsintern von Al₂O₃-Pulver erwies sich für diese Zwecke ebenfalls als unbrauchbar. Es gelingt nämlich nicht, gut haftende und genügend dicke Schutzschichten zu erhalten, wahrscheinlich weil das aufgetragene Al₂O₃ während des Sinterns stark schrumpft. Auch bei 1250° C innerhalb

20 Minuten an der Luft erzeugte Zunderschichten ließen sich im Vakuum bei 1700 bis 2000° C nicht zu haftenden Schutzschichten „nachverdichten“. Als brauchbar erwiesen sich das Aufdampfen oder Aufschmelzen von Platin und Platinmetallen zu Schichtdicken von mindestens 20µ. Ein gemeinsames Hochsintern des Grundwerkstoffes und der Schutzschicht, die aus Al- oder Th-Oxyd oder aus Gemischen beider bestehen können, zeitigt gute Ergebnisse für nicht zu hohe Temperaturen (bis etwa 1200° C). Bei höheren Temperaturen lösen sich auch solche Schichten. Sie lassen sich jedoch für diese Bedingungen auf pulvermetallurgischem Wege „verankern“, indem man zwischen Metall des Kerns und Oxydpulver der Schutzschicht eine Lage aus Metall und Oxydpulver bringt. Wolfram läßt sich durch Behandlung seiner Oberfläche mit Salzsäure oder Chlorid-Lösungen zeitweise vor Zunderung bei nicht zu hohen Temperaturen schützen; nach einiger Zeit muß die chemische Behandlung wiederholt werden. [U 157] R. W.

Vorkommen und industrieller Einsatz fluorhaltiger Rohstoffe¹⁷⁾. Bei einem Anteil von nur 0,03% F an der Erdrinde sind die abbauwürdigen Lagerstätten leider gering. Neben dem Mineral-Kryolith Grönlands und Apatit und Topas in Nord- und Südamerika sowie in Rußland ist Flußspat das wichtigste Mineral zur Fluor-Gewinnung geblieben. Die wichtigsten Erzeugerländer für Flußspat sind heute Rußland, England, Frankreich, Spanien und Deutschland. Von den Flußspatbezirken Deutschlands liegen diejenigen im Vogtland, Thüringer Wald und Harz in der russischen, die Vorkommen in der Oberpfalz in der US- und die des Schwarzwaldes in der französischen Zone. Die bergmännische Gewinnung erfolgt im Gangbergbau oder durch Schächte; bei der Aufbereitung ist das alte naßmechanische Verfahren durch Flotationmethoden überflügelt worden. Nach sulfidierender Vorbehandlung werden Oelsäuren und andere hochmolekulare Fettsäuren oder deren Alkalisalze als Schwimmmittel benutzt. Durch geeignete Zusätze gelingt es, Gangart (vor allem Kalkspat) in den Unterfluß zu drücken. Der bei der Flotation anfallende Säurespat enthält über 96% CaF₂ und nur 2% SiO₂. Flußspat findet in den verschiedensten Industrien (synth. Kryolith, AlF₃ und andere anorganische und organische Fluoride, Keramik, Glas, Emaille, Zement) Verwendung. In der Optik setzen sich immer mehr Linsen aus Flußspat durch. Sie sind besonders klar und zeigen eine dreifach bessere Durchlässigkeit für Strahlen des violetten und ultravioletten Spektralbereiches als Quarz. [U 170] W.

Wärmeschutz in der chemischen Industrie¹⁸⁾. Während in den chemischen Betrieben größere Flächen und Rohrleitungen meist gut isoliert sind, ist das bei Flanschen, Ventilen, Krümmern und anderen bevorzugten Punkten oft nicht der Fall, obwohl gerade diese infolge ihrer beträchtlichen Oberfläche eine große Abstrahlung aufweisen. In vielen Fällen ist hier Abhilfe möglich, indem man die Leitungs- oder Apparateile direkt aus Isolierstoffen herstellt. Ein wirksamer Schutz ist auch durch Glaswolle-, Kork-, Kieselgur- oder Seiden-Packungen gegeben, doch scheut man meist hiervor zurück, weil die an Ventilen u. ä. häufiger auftretenden Undichtigkeiten dann schwerer zu beheben sind. Grundsätzlich kommen heute vier Isolierverfahren in der chemischen Industrie in Betracht, nämlich:

1. plastische Massen, die in Pulverform geliefert werden und mit geeigneten Bindemitteln angeteigt auf die zu schützende Oberfläche aufgetragen werden;

2. feste Formstücke, welche nach geeigneter Formung gebrannt und in den Fugen mit Mörtel verschmiert werden. Der Wirkungsgrad hängt hierbei vor allem davon ab, ob die Versatzmasse eine Wärmeleitzahl in der gleichen Größenordnung der Formstücke hat. Abweichungen zwischen 15 und 50 % kommen vor;

3. Die Stopfisolierung benutzt Faserstoffe, Schlackenwolle, Asbest und Glaswolle, um ein um die Leitungen gelegtes festes Gerüst auszustopfen; wichtig ist die Lage der Fasern, denn die Wärmeleitzahl ist am größten, wenn die Fasern parallel zur Richtung des Wärmestromes, und am kleinsten, wenn sie senkrecht dazu angebracht sind;

4. die Luftschichtenisolierung schafft regellos kleine isolierende Lufträume, deren Wandungen aus Al-Folien von 0,05 bis 0,005 mm Dicke in Abständen von 1 cm bestehen. Die Wärmeabfuhr der dünnen Folien ist äußerst gering, ebenso der Strahlungsaustausch der blanken Al-Flächen. Hierher gehört auch die sog. Alfol-Isolierung, bei der unregelmäßig zerknitterte Al-Folien benutzt werden. Die Isolierungswirkung wird dadurch kaum verändert; auf diese Weise ist es möglich geworden, auch Flanschen und Armaturen bequem zu schützen.

Die Durchlässigkeit von Mauerwerk ist besonders wichtig und wird oft vernachlässigt. Wände weisen nach längerer

¹⁴⁾ E. Siebel u. S. Schwaigerer, Technik 1, 114/18 [1946].

¹⁵⁾ K. Löhberg, Metallforsch., 1, 65/70 [1946].

¹⁶⁾ H. Bückle, Metallforsch., 1, 81/86 [1946].

¹⁷⁾ E. Sauerbrey, Technik 2, 315/318 [1947].

¹⁸⁾ F. O. W. Meyer, Technik 2, 329/330 [1947].

Betriebszeit infolge Anwärmens und Abkühlens feine Risse auf, wodurch die Durchlässigkeit bis auf das 20-fache von guten Wänden gesteigert wird. Dies muß immer berücksichtigt werden, wenn Laboratoriumsergebnisse in die Industriep Praxis übertragen werden sollen.

Für große Behälter mit zähen Flüssigkeiten, die nur zum Teil oder nach und nach abgepumpt werden sollen und deshalb durch Erwärmen dünnflüssiger gemacht werden müssen, waren bisher nur Dampfschlangen am Gefäßboden üblich. Infolge der Wärmebewegung wurde aber immer der ganze Inhalt dünnflüssiger, auch wenn nur ein Teil abgepumpt werden sollte. Eine bedeutende Ersparnis bietet in diesen Fällen die Heizhaube nach Tiburtius. Sie besteht aus schlecht wärmeleitendem Material, und wird über den Heizschlangen angebracht, so daß das Aufsteigen erwärmter Flüssigkeit nach oben verhindert wird. Die zähe Flüssigkeit wird nur in der Nähe des Ausflußrohres erwärmt. Ventile ermöglichen ein Nachfließen und bei völliger Öffnung auch das Erwärmen des ganzen Gefäßinhalts. [U172] W.

Zur Entstehung von Korrosionsproduktion¹⁹⁾. Beim Eisen erfolgt die Rostbildung in sauerstoff-freiem Wasser in zwei Phasen. Primär entsteht Ferrohydroxyd, das als weiße Schicht verhältnismäßig fest auf der Oberfläche haftet, während das sich sekundär daraus bildende schwarze Fe_2O_3 eine geringere Haftfestigkeit aufweist. Für die Praxis ist die Rostbildung in Gegenwart von Sauerstoff wichtiger; hier bildet sich aus dem primären $\text{Fe}(\text{OH})_2$ durch Oxydation neben dem schwarzen Eisenoxyduloxyd das braune FeOOH als Hauptbestandteil des Rostes. Auch hier sind die sekundären Reaktionen unabhängig von der Anwesenheit von Fe , so daß die eigentliche „Rostschicht“ keine feste Verankerung mit dem Eisen zeigen kann.

Zunderbildung beim Eisen beruht auf der Einwirkung von Gasen, also vor allem von Luftsauerstoff. Die Dicke der Zunderschicht läßt sich näherungsweise aus den Anlauffarben erkennen, die infolge Reflexion und Interferenzerscheinungen an den dünnen Schichten auftreten und somit keine echten Farben sind. Die Zunderschichten bestehen aus Oxyden, für ihr Wachstum sind zwei Faktoren entscheidend:

1. Da das entstehende Oxyd einen größeren Raum einnimmt als das Metall, tritt Rißbildung in der an sich vor Korrosion schützenden Oxydhaut ein und die Verzunderung kann fortschreiten. Im Gegensatz hierzu ist beim Al der Quotient aus Volumen des Oxyds und Volumen des Metalls so günstig, daß keine Risse entstehen können.

2. Das Wachsen der Zunderschicht erfolgt weiterhin durch Diffusion der Eisenionen durch die Zunderschicht hindurch zum angreifenden Mittel. Dieser Faktor ist recht bedeutend und wesentlich größer als etwa eine mögliche Diffusion der angreifenden Luft durch die Zunderschicht zum Eisen.

Die Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflußt die Bildung der Zunderschichten bedeutend. Während ein weicher Stahl mit 0,17% Kohlenstoff-Gehalt bei 24stündigem Glühen bei 900°C in reiner Luft eine Gewichtszunahme von 55,2 mg/cm² aufweist, beträgt diese in Luft + 5% CO_2 76,9 mg/cm² und in Atmosphäre + 5% SO_2 + 5% H_2O sogar 152 mg/cm². Die hierbei primär gebildeten Hydroxyde, Sulfate, Carbonate werden sekundär in Oxyde verwandelt.

Beim Aluminium kommt als einziges Korrosionsprodukt Al_2O_3 in Betracht, dessen Bildung aber erwünscht ist, weil es das unedle Al vor weiterer Korrosion schützt. Selbst jahrelanger Einfluß von Atmosphäre und Feuchtigkeit vermag Aluminium nicht zu zerstören, wenn nicht die schützende Oxydschicht entfernt wird. Auflösend auf die Oxydhaut wirken vor allem alkalische Lösungen, die Chloridionen enthalten.

Beim Blei kommt nur der Angriff bei niedrigen Temperaturen in Frage, da das Metall schon bei 327°C schmilzt. Mit Wasser reagiert Blei sehr langsam unter Bildung von $\text{Pb}(\text{OH})_2$, das keine korrosionsschützende Wirkung zeigt, so daß die Korrosion weitergeht; bei der normalen atmosphärischen Beanspruchung wird Blei jedoch im allgemeinen nur sehr wenig verändert.

Beim Kupfer geht die Umwandlung in basisches Kupfersulfat (grüne Patinaschicht) in der Atmosphäre nur sehr langsam vor. Bei Brandeinwirkung kann sich jedoch bei milderer Oxydation ein Film von Kupfer(I)-oxyd, bei stärkerer Oxydation von Kupfer(II)-oxyd ausbilden, zuweilen kommen beide nebeneinander vor. Glüht man Cu bei 800°C, so findet man nach 2 h eine Gewichtszunahme von 8,2 mg/cm², nach 5 h von 17,2 mg/cm². Wasser greift Kupfer kaum an. Sind jedoch Chloride und Sulfate anwesend, so können starke Korrosionsschäden auftreten. Diese Erscheinungen führt man auf die Ausbildung von elektrischen Potentialen zurück, die gewisse Stellen des Cu deutlich anodisch machen und den sog. Lochartigen Angriff ermöglichen.

Von den Korrosionsprodukten des Zinks hat das Hydroxyd keine Schutzwirkung, dagegen ist basisches Carbo-

nat schützend. In Wasser erreicht die Korrosion bei 75°C einen Höchstwert, weil oberhalb dieser Temperatur sich $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in dichter Form abscheidet und eine bessere Schutzwirkung als bei niedrigen Temperaturen ausübt. Zur Entfernung dieser Korrosionsprodukte hat sich der Zusatz von Alkoholen, Glycerin, Zucker, Resorcin, Gummi zu Schwefelsäure bewährt, weil diese Stoffe den Angriff der Säure auf die eigentliche Metalloberfläche hemmen. In Atmosphäre wird Zn wenig angegriffen, die sich hierbei allmählich bildende Schutzschicht weist einen hohen Schwefelgehalt auf. [U173] W.

Normung

Fachnormenausschuß Dichtungen. Als Grundlage der Weiterarbeit sollen die Vorarbeiten aus den Jahren 1943/45 und von einzelnen Ausschußmitgliedern durchgeführte Spezialarbeiten dienen. Besonders dringlich ist die Normung von Weichdichtungen, die nach Möglichkeit gleichlaufend mit der Kunststoffnormung entwickelt werden müßte. Im Zusammenhang hiermit sind die Vorarbeiten des Arbeitsausschusses zur Neuberechnung der Flansche, DIN 2505/06, von Bedeutung. Die Dichtungen sollen nach 2 bis 3 Kennwerten unabhängig vom Werkstoff klassifiziert werden, um sie dann in den Berechnungsgang einzuschalten. Die Werte hierfür sind zum großen Teil bereits vom Materialprüfungsamt erarbeitet. Obmann des Fachnormenausschusses ist Obering. Wintermeyer, Bunawerk Schkopau. er. [N 607]

Neue deutsche Normen. Glas für Laboratoriumsgeräte. DK 542.2:666.11

DIN 12 111 Juli 1947. Prüfverfahren:

A. Hydrolvtische Widerstandsfähigkeit (Ersatz für DIN DENOG 62). er [N 608]

Unfallverhütung

Tagung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. Die Sektionen III, IV, VI, VII, VIII der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie hielten am 23. und 24. Sept. 1947 in Rothenburg o. d. T. eine gemeinsame Tagung ab.

Am 23. 9. fand die Jahreskonferenz der Technischen Aufsichtsbeamten statt, während am 24. 9. Verwaltungsaufgaben besprochen wurden. Gemeinsam mit den Technischen Aufsichtsbeamten tagte der in Rothenburg neu konstituierte Technische Ausschuß der Berufsgenossenschaft, zu dessen Vorsitzenden Herr Direktor Dr. Einsler (Leverkusen Bayerwerk) gewählt wurde.

Die technische Tagung stand im Zeichen der Unfallverhütung, deren ausschlaggebende Bedeutung für die Tätigkeit der Berufsgenossenschaft durch Austausch von Erfahrungen, Besprechung neuer Gefahrenquellen und Maßnahmen zur gesteigerten Zusammenarbeit der technischen Aufsicht unterstrichen wurde. Der Technische Ausschuß, der eine Sonder-einrichtung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie darstellt und dessen Arbeiten für die Unfallverhütung internationale Bedeutung hatten, wird seine Tätigkeit unverzüglich wieder aufnehmen.

Aus der Verwaltungssitzung ist hervorzuheben, daß die Versammlung einmütig alle Bestrebungen ablehnte, die in Richtung einer Einheitsversicherung gehen und daß eindringlich betont wurde, welche katastrophalen Folgen eine Zerschlagung der Berufsgenossenschaften für die Unfallsicherheit der Betriebe haben müßte.

Die notwendigen zeitbedingten Reformen der Berufsgenossenschaften können sich nach Ansicht der Versammlung auf interne organisatorische Maßnahmen beschränken. Die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie hat die schwierige Uebergangszeit nach dem Kriege bis jetzt unerschüttert überstanden. Es besteht alle Gewähr dafür, daß ohne gewaltsame Eingriffe von außen die Berufsgenossenschaften ihre soziale Aufgabe auch weiterhin erfüllen werden.

Die Versammlung gab dabei dem dringenden Wunsch Ausdruck, daß die chemische Industrie in stärkerem Maße als bisher sich ihrer eigenen Berufsgenossenschaft, die kein autarker Verwaltungskörper, sondern ein untrennbares Glied der Wirtschaft ist, durch Mitarbeit berufener Vertreter annehmen müsse.

Im Anschluß an die Tagung fand am 25. 9. eine Sitzung der Kleinen Druckbehälter-Kommission der Unfallverhütungsausschüsse bei den Landesverbänden der gewerblichen Berufsgenossenschaften der Westzonen statt, bei der über eine einheitliche Gestaltung der bisher bestehenden verschiedenen Druckbehälter-Richtlinien verhandelt wurde.

Dr.-Ing. S. Balke. [UV 806]

¹⁹⁾ W. Wiederholt, Technik 2, 217/224 [1947].