

Die Verallgemeinerung für CH₄ gestattet eine Anwendung der aufgeföhrten Gleichungen auf jedes beliebige Ausgangsgemisch, sofern dieses C, H₂ und O₂ enthält¹³).

A. E. SANDS, H. W. WAINWRIGHT und L. D. SCHMIDT, Morgantown, W.Va.: Unterschiede in der Synthesegas-Zusammensetzung bei Vergasung von Koks bzw. Feinkohle¹⁴).

Die technischen Verfahren der Gasreinigung werden, unter bes. Beachtung der in Deutschland gebräuchlichen Methoden, eingehend besprochen. Anschließend wird über die Methoden zur gasanalytischen Bestimmung der in äußerst geringen Mengen nachzuweisenden Verunreinigungen des Gases berichtet. Gegenstand besonderer Behandlung sind: Teer, Staub, Harzbildner, Stickoxyd, Eisencarbonyl, Schwefelwasserstoff und organischer Schwefel, Blausäure, Ammoniak und Naphthalin.

R. E. REITMEIER, K. ATWOOD, H. A. BENNETT jr. und H. M. BAUGH, Louisville, Ky.: Synthesegas-Gewinnung¹⁵.

Hierbei lassen sich die Versuchsbedingungen stets so festlegen, daß die Gewinnung von Synthesegas aus niedrigen Kohlenwasserstoffen (CH₄ bzw. C₂H₆) durch Einwirkung von Dampf und Kohlensäure ohne C-Abscheidung möglich wird. Die Verwendung des bei gegebener Temperatur geringstmöglichen Zusatzes an Dampf und CO₂ bedeutet eine Einsparung an Material und Einsatzgas, an Kosten für die Entfernung der überschüssigen Kohlensäure und an Energie. Die Gleichgewichtsbedingungen bei Normaldruck und Temperaturen bis etwa 1000°C werden für das Verhältnis von H₂:CO gleich 3, 2, 1 und 0,5 berechnet und durch Versuche im Laboratorium sowie in einer halbtechnischen Anlage bestätigt. Die Arbeit stellt eine wertvolle Ergänzung zu der vorstehend referierten Untersuchung von Montgomery, Weinberger und Hoffmann dar.

¹³) Vgl. die nachfolgend referierte Arbeit von Reitmeier, Atwood, Bennett und Baugh.

¹⁴) Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 607/20 [1948].

¹⁵) Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 620/26 [1948].

V. F. PARRY, E. O. WAGNER, A. W. KOTH und J. B. GOODMAN, Golden, Colo.: Vergasung nicht-bituminöser (teerarmer) Kohlen und von Braunkohle in außenbeheizten Retorten¹⁶).

Die ausführlich behandelten, verfahrenstechnischen Grundlagen der Vergasung und des Wärmedurchgangs bei mittelbarer Beheizung führen zu folgenden Schlüssen:

- Dünne Reaktionszonen sind für die Erzielung großer Durchsätze und hoher Wirkungsgrade absolut notwendig, wenn das Ofenmaterial thermisch nicht überbeansprucht werden soll.
- Wenn es auch möglich ist, Synthesegas mit einem Verhältniswert von H₂:CO zwischen 1,9 und 10 herzustellen, so sind doch nur Gemische mit einem Wert unter 3 wirklich wirtschaftlich zu gewinnen.

Die Ergebnisse einer kleinen Versuchsanlage des Bureau of Mines in Golden (Colorado) mit einer Tageserzeugung von rund 210 m³ Gas und die einer etwa 5mal größeren, halbtechnischen Anlage in Grand Forks (N.-Dakota) werden beschrieben und in Vergleich gesetzt zu dem Bubiaq-Didier-Verfahren und dem sogenannten Freiberger Verfahren von Schmidt und Groh¹⁷). Bei rund 1000°C können stündlich bis zu 21 m³ Gas je m² Schachtfläche bei einem Wärmeübergang von etwa 17600 kcal/m² erzeugt werden. Innenbeheizte Gaserzeuger produzieren zwischen 300 und 2600 m³ Gas je m² Schachtfläche im Vergleich mit 300 bis 700 m³ für außenbeheizte Erzeuger. Die Kosten des Stahls belaufen sich für die empfohlene Wärmeübertragung durch Cr-Ni-Stahlretorten hierdurch bei etwa 6,4 mm starken Wänden und bei einer durchschnittl. Lebensdauer von 10 000 Betriebsstunden auf etwa 35 Cents je 1000 m³ Synthesegas. Für die Erzeugung derselben Gasmenge betragen die Kosten bei direkter Vergasung mit Sauerstoff etwa 1,06 bis 1,77 \$ allein für den Sauerstoff.

[VB 505] Gg. Sch.

¹⁶) Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 627/41 [1948].

¹⁷) A. Thau: Oel u. Kohle 38, 721/27 [1942]. — B. Neumann: a. a. O. I, S. 126 [1939].

Umschau

Fortschritte der Fermentationstechnik in den USA. Die Herstellung organischer Substanzen mit Hilfe von Fermenten ist in den letzten Jahren, besonders aber während des Krieges, zu neuer Bedeutung gekommen. Eine zusammenfassende Darstellung der Entwicklung, die von mehreren amerikanischen Konzernen gemeinsam veröffentlicht wurde¹⁸), betont die Schwierigkeiten, die bei der Herstellung geeigneter Apparaturen technischen Ausmaßes für fermentative Prozesse bestehen. Während auf der einen Seite gerade die Prozeßlenkung bei Anwesenheit lebendiger „Katalysatoren“ besonders gut beobachtet werden muß (pH-Wert, Temperatur, Zusammensetzung der Reaktionsteilnehmer) im Hinblick auf die optimalen Bedingungen der Fermente u. ä.), wozu eine Reihe von Meßinstrumenten an den Einrichtungen unvermeidlich sind, sollen auf der anderen Seite die Maschinen so einfach wie möglich gehalten werden. Die Oberflächen der Reaktionsgefäße müssen vollständig glatt sein, weil sich in Spalten und Rissen die Mikroorganismen festsetzen. Rohrsysteme müssen mit einem Minimum an Ventilen u. ä. hergestellt sein, da sie sonst sogar mit hohem Druckdampf nur schwer zu sterilisieren sind. Aus denselben Gründen müssen auch Flanschen und Dichtungsmanschetten vermieden werden; sie sind oft die Ursache für unerwünschte Änderungen der Reaktionen.

Die Benutzung von Lebewesen zu organischen Reaktionen in der Industrie hängt von drei Gesichtspunkten ab: einmal müssen geeignete Mikroorganismen unter nicht allzu extremen Bedingungen gedeihen und in großen Mengen gezüchtet werden können, weiter müssen physiologische Einheitlichkeit bewahrt und in hohem Maß Fermente erzeugt werden und schließlich dürfen die Prozesse selber nicht kompliziert zu überwachen und mit großem Energieaufwand verbunden sein. An der Forderung nach einfacher Prozeßführung scheitern die meisten fermentativen Prozesse, so daß heute in den USA nur verhältnismäßig wenig organische Synthesen fermentativ geleitet werden, obwohl durch die Antibiotica gerade dieses Gebiet einen großen Aufschwung erlebte. Drei Typen von Mikroorganismen werden benutzt: Hefen, einzellige Lebewesen, vor allem zur Herstellung von Aethanol Bakterien, ebenfalls Einzeller mit der Unterteilung in aerobische (die zum Gedeihen Luft brauchen) und anaerobische (unter Luftabschluß), die bei der Gewinnung von Butanol, Aceton, Butylenglykol, Essigsäure und Milchsäure zum Ansatz kommen, und schließlich Pilze (mehrzellige Lebewesen), die man zur Produktion von Zitronensäure, Gluconsäure, zur Herstellung von Enzympräparaten und schließlich in großem Maße zur Gewinnung der

modernen Antibiotica Penicillin und Streptomycin verwendet. In den USA teilt man fermentative Prozesse in vier Abteilungen ein:

- 1.) Herstellung reiner Kulturen,
- 2.) Auffinden und Produktion geeigneter Nährböden,
- 3.) kontrollierte Fermentation,
- 4.) Abtrennen und Wiedergewinnen von Haupt- und Nebenprodukten aus dem Reaktionsgut.

An der Spitze aller fermentativen Prozesse in den Vereinigten Staaten steht noch immer die Gewinnung von Aethanol. Zweifellos kann diese Stellung nur gehalten werden, wenn die landwirtschaftlichen Erzeugnisse Korn und Melasse im Preise sinken, weil dem fermentativen Alkohol in den anderen Verfahren nach Fischer-Tropsch und aus Sulfitlaugen scharfe Konkurrenz droht. In der Butanol- und Aceton-Fermentation sind große Fortschritte erzielt worden, seit es möglich ist, verschiedene Arten von Clostridium acetobutylicum industriell anzusetzen; die Ausbeuten liegen heute für Butanol zwischen 55 und 74%, die Aceton-Ausbeuten bei 40%. Während des Krieges ist ein erfolgreicher Fermentationsprozeß für 2,3-Butylenglykol eingeführt worden. Diese Verbindung besitzt großes Interesse, weil sie zur Gewinnung von Butadien (synth. Gummi) dienen kann. Bei dem Verfahren wird zunächst Kornmehlmaische gekocht und zu Zucker hydrolysiert. Nach Sterilisierung folgt die Fermentation mit reinen Bakterienkulturen. Nachdem sich das Reaktionsgut abgesetzt hat, wird die überschüssende klare Flüssigkeit abgehebelt, in Verdampfern konzentriert und das Butylenglykol durch Butanol extrahiert; die Trennung erfolgt durch Destillation, der sofort die Umwandlung in Butadien folgt. Bei den organischen Säuren verdient die Produktion der Zitronensäure Beachtung, die mit aerobischen Hefen in sehr schmalen Trögen durchgeführt wird. Fermentationsprozesse für Gluconsäure finden in horizontalen zylindrischen Aluminium-Trommeln statt. Hierbei werden Drücke von etwa 2 kg/cm² angewendet; Rotationsgeschwindigkeit, Luftdruck, Luftströmung, Temperatur und pH-Wert werden als „kritische Faktoren“ genannt.

[U 216] W.

Elektrolytische Herstellung von Fluor. W. C. Schumpp, R. C. Young u. K. J. Radimer¹⁹) haben die günstigsten Bedingungen zur technischen Herstellung von elementarem Fluor aus einer Schmelze von Kaliumfluorid und das geeignete Material für die Apparatur ermittelt. Für die Zelle von 300 kg Inhalt bewährte sich Stahl gegenüber Kupfer und Stahl mit Kupferauskleidung. Die Anode bestand aus einem nichtgraphitierten Kohlenstoffstab mit einem Kupferstab zur Haltung und Stromzuführung. Zur Isolation diente Portlandzement oder eine Mischung von Polytetra-

¹⁸) Industr. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 244/48 [1947].

fluoräthylen mit CaF_2 . Eine Nickelanode hat die Nachteile des Ni-Verbrauchs, starker Schlammbildung und niedriger Stromausbeute. Die Kathode ist ein dünner Stahlzylinder. Die Zelle arbeitet mit 7,5–8 V und einer Stromdichte von 6,5–10,8 A/dm² an der Anode. Die Gesamtzellenspannung und der Spannungsabfall wurden in einer Laboratoriumsapparatur, die Leitfähigkeit in einem Spezialgefäß aus „Saran“ oder Hartgummi mit Platinelektroden gemessen. Der HF-Gehalt der Schmelze wurde durch laufende Kontrolle des spezifischen Gewichtes mit einem besonders dazu konstruierten Schwimmer aus Monelmetall überwacht. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß die Elektrolytschmelze an der Kathode in dauernder Bewegung gehalten wird, wodurch die Anwendung tieferer Temperaturen und höherer Stromdichten, ohne daß störende Polarisation eintritt, ermöglicht werden soll. Ein Zusatz von Lithiumfluorid (ähnlich wirkt auch AlF_3), das zu 1% in der Schmelze löslich ist, setzt den Erstarrungspunkt der Schmelze so weit herab, daß unter 100° gearbeitet werden kann. [U 230] Dr. Mo.

Einfache und leistungsfähige Laboratoriumskolonne. Eine einfache, stabile, leistungsfähige und im Betrieb unempfindliche Laboratoriumskolonne wurde von W. Zedlitz 1946 entwickelt und hat sich seitdem im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig bestens bewährt. Sie ist ausgebildet als doppelwandige, konisch verjüngte Füllkolonne mit Dephlegmator, Bild 1 und 2. Die eigentliche Trennung geht im inneren gefüllten Rohr vor sich, das durch die im äußeren Mantel aufsteigenden Dämpfe geheizt wird.

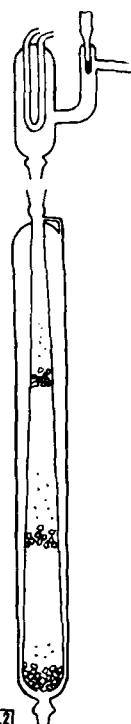
Der Doppelwandteil der Kolonne ist 500 bis 700 mm lang. Die Außenwand hat 5 cm Dmr. Der innere konische Teil hat einen unteren Durchmesser von 40 mm und verjüngt sich zum oberen Ende bis auf 16 mm. Er wird mit möglichst dünnwandigen Raschingringen gefüllt, die im unteren Drittel 6 mm, im mittleren Drittel 5 mm und im oberen Drittel 4 mm Länge und Durchmesser haben sollen. Weitere Einzelheiten der Kolonne und des Dephlegmators gehen aus der Zeichnung hervor.

Das durch den Dephlegmator laufende Kühlwasser wird zweckmäßigerverweise dadurch ein wenig vorgewärmt, daß man es erst durch den Kühler laufen läßt, der zur Kondensation der übergehenden Dämpfe vorgesehen ist. Die Kolonne erlaubt eine Destilliergeschwindigkeit von 150–250 cm³/h. Ihre Leistung wird geschätzt auf die von 12–15 theoretischen Böden. Damit genügt sie neben ihren praktischen Vorteilen auch vollauf den Anforderungen, die normalerweise an eine gute Kolonne gestellt werden.

[U 192] W. Zedlitz

Bild 1
Laboratoriumskolonne

Bild 2 (darüber)
Dephlegmator
der Kolonne



U 192

tionsviskosimeter gegeben. Ein vollständiges Fließdiagramm sollte stets dreidimensional aufgebaut sein, um die gegenseitige Abhängigkeit der drei Größen Scherkraft — Zeit — Fließverhalten aufzuzeigen.

Abschließend wird gezeigt, wie die Erkenntnisse über das Fließverhalten auf die Verarbeitung der Kunststoffe im Betrieb angewandt werden können. Im Einzelnen wird auf die Verhältnisse beim Folienziehen auf dem Kalander, auf das Strangpressen, den Spritzguß, das gewöhnliche Pressen und das Bedecken von Oberflächen mit Lacken usw. eingegangen. Quantitative Angaben sind noch nicht möglich, sondern können erst aus zukünftigen Forschungsergebnissen abgeleitet werden. [U 228] K. S.

Eine Apparatur für Entflammbarkeitsmessungen an Nebeln höhersiedender Flüssigkeiten, insbesondere Schmierölen und Oelen für hydraulische Systeme, beschreiben M. V. Sullivan, J. K. Wolfe und W. A. Zimmerman³⁾. Sie beruht darauf, daß in einer „Flammenausbreitungskammer“, in der sich der Oelnebel und ein Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch befinden, die geringste Sauerstoff-Konzentration bestimmt wird, in welcher sich die durch ein elektrisches Zündsystem hervorgerufene Entflammung noch fortpflanzt. Die gesamte Apparatur besteht aus der Flammenausbreitungskammer, einem Oelvernebler, einer Oelpumpe mit Meßsystem, einem Gasmischer und Strömungsmesser und einem elektrischen Zündsystem. Die Abmessungen sind so gewählt, daß eine kompakte Apparatur entsteht, mit deren Hilfe an 25 bis 100 cm³ Prüfflüssigkeit rasch Entflammbarkeitsprüfungen ausgeführt werden können. Der Hauptteil, die Flammenausbreitungskammer, ist in Bild 3 wiedergegeben.

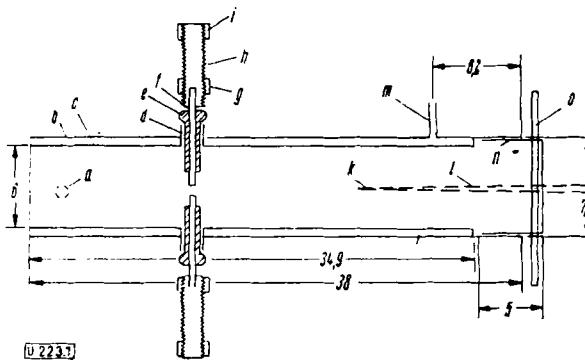


Bild 3. Flammenausbreitungskammer des Meßgerätes zur Entflammbarkeitsprüfung. Maße in cm. Erläuterung s. Text.

ben. Er besteht aus einem zylindrischen Doppelmantel *b*, *c* mit Kühlwasserein- und -auslaß *a* bzw. *m* und Messingstützen *d* als Halter für Porzellanisolatoren *e*, die an einander gegenüberliegenden Stellen angeordnet sind. Die Elektroden *f* sind Kupferstäbe, die in Messinghaltern *h* mit Außengewinde befestigt sind; eine Sechskantmutter *g* ist an der Grundplatte der Apparatur befestigt, eine zweite *i* ist an *h* angelötet. Der Abstand der Elektrodenspitzen läßt sich aus der Ganghöhe der Gewinde bestimmen. Die gestrichelten Linien bei *l* sind die Leitungen eines Thermoelementes, dessen heiße Lötstelle sich bei *k* befindet, etwa in der Mitte zwischen dem Zündsystem und dem rückwärtigen Ende der Kammer, das durch eine dicht aufsitzende Messingkappe *n* mit Porzellanisolierungen für die Thermoelement-Leitungen und einem als Handgriff dienenden Messingstab *o* verschlossen ist. An eine Bohrung nahe dem Boden dieser Kappe wird die Düse der Vernebelungspistole angeschlossen. Das vordere Kammerende bleibt offen, um der Gefahr einer Explosion vorzubeugen. Die Kammer ist liegend, mit etwa 5 Neigung gegen die Horizontale, angeordnet. Die Düse der Vernebelungspistole ist so durchgebildet, daß keine Luft aus der Atmosphäre in die Kammer eintreten kann und die Zusammensetzung des darin befindlichen Gasgemisches nicht verändert wird. Der Oelnebel wird in die Kammer mit einer Geschwindigkeit von 10 l/min eingeführt, was genügt, um Diffusion oder Verdünnung durch die Atmosphäre am offenen Kammerende zu vermeiden. Sauerstoff und Stickstoff werden durch Strömungsmesser einer Mischkammer zugeführt und gelangen aus dieser in die Apparatur; durch Druckmesser und -regler werden sowohl der Druck in der Vernebelungspistole, die mit 1,7 kg/cm² arbeitet, wie auch die Strömungsgeschwindigkeit geregelt. Bei der Versuchsausführung wird die Oelpumpe mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, es wird ein bestimmtes Gasgemisch eingeregt, das mindestens 45 s die Kammer durchspült, dann wird die Vernebelungspistole in Tätigkeit gesetzt und 15 s später der Lichtbogen gezündet und 5 s brennen gelassen. Beträgt der Thermoelement-Galvanometerausschlag innerhalb von 5 s weniger als 1 mV, so gilt der Versuch als negativ; nun-

Rheologische Probleme bei der Verarbeitung von Kunststoffen⁴⁾. Die Untersuchung der Fließeigenschaften von Kunststoffen ist aus theoretischen wie aus praktischen Gründen wichtig; die bisher vorgeschlagenen Geräte und Methoden hatten jedoch nur begrenzten Wert. Es sind drei verschiedene Arten von Deformation möglich: die gewöhnliche elastische, die hochelastische und die viskose Deformation⁴⁾. Ganz allgemein werden diese Mechanismen von folgenden Konstanten beherrscht: 1.) einer Reihe von Elastizitätsmoduln, 2.) einer Reihe oder einem Spektrum von Relaxationszeiten, und 3.) einem Viskositätskoeffizienten.

Ist die Kraft, die auf das Material einwirkt, ihrerseits nicht konstant, so muß berücksichtigt werden, daß die Elastizitätsmoduln und die Viskosität von der Frequenz der Kraftänderungen abhängen. Der Zusammenhang zwischen molekularen Eigenschaften und Viskosität läßt sich durch die von Eyring entwickelte Theorie deuten. Hiernach wird der Fließprozeß gedeutet als stufenweiser Verlauf eines Prozesses, in dem sich Moleküle oder Teile von Molekülen von einer Gleichgewichtslage zu einer anderen bewegen, die von der ersten durch eine Energieschanke getrennt ist.

Folgende Geräte dienen zum Messen des Fließverhaltens: Parallelplatten-Plastometer, Kapillarviskosimeter, Kugelfallviskosimeter, Rotationsviskosimeter, Kriechmesser (Drehung oder Spannung), Penetrometer. Der Vorzug wird dem Rota-

³⁾ Vortrag auf einem Symposium „Chemische Technik in der Kunststoffindustrie“, gehalten auf der 112. Sitzung der Amer. Chem. Soc.

⁴⁾ R. Buchdahl u. H. K. Nason, Industr. Engng. Chem. 40, 642/51 [1948].

⁵⁾ Ind. Engng. Chem. 39, 1607 [1947].

mehr wird die O₂-Konzentration erhöht und die Messung wiederholt, bis das Thermoelement einen Ausschlag von 1 mV oder darüber ergibt. In dieser Weise wird die Mindestkonzentration an O₂ für die Flammenfortpflanzung im Ölnebel bestimmt. Die Meßergebnisse sind in den niedrigeren O₂-Konzentrationsbereichen auf $\pm 1\%$, in den höheren auf $\pm 2\%$ reproduzierbar. Um zuverlässige Resultate zu erhalten, müssen die Elektroden häufig gereinigt werden. In Tabelle 1 sind einige Ergebnisse, die an verschiedenen Flüssigkeiten.

Tabelle 1: Entflammbarkeit einiger Schmieröle und hydraulischer Flüssigkeiten

Flüssigkeit	Viskosität in Cen- tisto- ks bei 38°C	Selbst- entzündungs- punkt			Oel- n. bel- dungs- grenze %O ₂	Be- merkung
		Flammpunkt a) °C	Zünd- punkt a) °C	zün- dungs- punkt °C		
Benzol (analysenrein)	0,62	11	—	700	12	3 l/min
n-Hexadecan	3,1	135	141	240	12	5 l/min
hydraul. Öl für Flugzeuge (AN-VV-O-366 b)	14,4	101	105	—	12	5 l/min
Schmieröl nach Marine-Vorschrift (NS 2135)	66	185	215	365	38	1 l/min
					Anzahl der C- Atome im Molekül	
Diphenyläther	2,6	128	135	—	11	0
Chlordiphenyläther	3,0	127	168	—	27	1
Dichlordiphenyläther	4,9	148	240	—	32	2
Trichlordiphenyläther	8,7	157	255	—	43	3
Pentachlordiphenyläther	—	—	—	—	80	5
Trikresylphosphat	29	260	363	628	19	-
Polydimethylsiloxan (DC 190)	22,6	116	—	460	39	-
Polydimethylsiloxan (DC 190-200)	201	245	—	—	65	-
Polyäthylsiloxan (DC 400)	10,5	131	—	320	13	-
Aethylenglycol	8,7	116	—	465	40	-
" + 35% H ₂ O	—	—	—	475	67	-
Diäthylenglycol-monoäthyläther	2,8	99	—	420	12	-
" + 45% H ₂ O	—	—	—	—	60	-

a) nach C.O.C. (Cleveland open cup)-Methode, A.S.T.M.-Verfahren D 92-45.

sigkeiten erhalten wurden, zusammen mit Werten für Flammpunkt, Zündpunkt (die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit sich in Gegenwart einer spezifizierten Zündquelle entzündet und mindestens 5 s lang weiterbrennt) und Selbstantzündtemperatur wiedergegeben. [U 223] Hn

Neue Bücher

Buchbesprechung

Die Silicone, Siliziumorganische Kunststoffe. Von Robert Soder, Novelectric-A.-G. Publikationsdienst Zürich. 1947. 59 S. m. 17 Bildern.

Die seit den 30er Jahren von den Corning-Glassworks (jetzt Dow Corning Corp. Midland USA) und der General Electric, Schenectady, USA, technisch ausgewerteten polymeren organischen Silicium-Verbindungen haben besonders im letzten Kriege eine vielseitige praktische Anwendung erfahren. Erst seit 1944 ist über die Erfolge mit diesen neuen Kunststoffen, die nach Kipping nicht ganz richtig als Silicone bezeichnet werden, Näheres bekannt geworden. Das Schrifttum ist sehr schnell angewachsen und hat auch in deutschen Fachzeitschriften Niederschläge in Gestalt von Referaten gefunden.

Das vorliegende, in deutscher Sprache erschienene Schriftchen (mit dem Firmenzeichen der General Electric) behandelt den Gegenstand vorwiegend nach technologischen Gesichtspunkten und ist als Berater für den Praktiker bei der Verarbeitung der Silicone gedacht. Einleitend sind Historie und Chemie der Silicone kurz dargestellt, die drei Verfahren zur Gewinnung der Ausgangsstoffe werden kurz erläutert: 1.) das Grignard - Verfahren ($SiCl_4$ + Grignardsche Verb.), nach dem die Dow Corp. arbeitet, 2.) das General Electric Verfahren (Halogenalkyl + Kupfersilicid) und 3.) das Anlagerungsverfahren ($SiCl_4$ an ungesättigte Kohlenwasserstoffe). Ferner werden die Bedingungen zur Hydrolyse der Silane, die Kondensation der Silanole zu Siliconen und deren verschiedene Strukturformen (Kette, Ring, Netzwerk) erörtert. Die Eignung der Siliconöle für Stoßdämpfung, Hydraulik, Schmierung, Elektro-Isolierung sowie für Diffusionspumpen wird mit Zahlenmaterial belegt, bei den Siliconharzen und -lacken wird ihre gute elektrische Isolierfähigkeit, ihre Wärmebeständigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit demonstriert und der Siliconkautschuk als ideales wärme- und kältebeständiges Dichtungsmaterial bild- und tabellenmäßig dargestellt. Das „Driofilmverfahren“ zum Wasserabweisendmachen z. B. von keramischen Isolatoren

oder von Papier wird in Theorie und Praxis beschrieben. Es spricht für die Sachlichkeit der Darstellung, daß auch auf gewisse Nachteile der Silicone hingewiesen wird, z. B. auf Mängel in der Schmierwirkung bei Reibung von Eisen auf Eisen oder Stahl auf Stahl, ferner auf die ungenügende mechanische Festigkeit der Filme sowie auf den hohen Preis der Silicone, der einer breiteren Anwendung noch im Wege steht. Auf die Alkaliempfindlichkeit der Drifilme wird leider nicht aufmerksam gemacht. Alles in allem dürfte das Schriftchen der Praxis zur Orientierung auf dem Silicongebiet sehr nützlich sein. [BB 706] Kleiner

Unfallverhütung

Giftwirkungen von o-Trikresylphosphat. Trikresylphosphat hat eine umfangreiche Anwendung gefunden, vor allem als Weichmacher bei der Herstellung von Lacken, Folien, Kunststoffen, als Gelatinierungsmittel für Sprengstoffe, als Sperrflüssigkeit für Tauchverschlüsse und Gasmessuhren, als Kälte- und Wärmeleitungsmittel, in Thermostaten, als Putz- und Extraktionsmittel. Wegen seiner Ähnlichkeit mit tierischen und pflanzlichen Ölen wurde es als Streckungsmittel für Speiseöle und Bratfette missbraucht. Sein Gehalt bis zu 30% an dem giftigen o-Trikresylphosphat hat zu Magen- und Darmstörungen, Nerven- und Muskelschmerzen, Lähmungen geführt, wird leicht von der Haut und den Schleimhäuten resorbiert und die nicht alsbald durch den Harn abgeführten Mengen kumulieren sich in den phosphatidhaltigen Lipoiden der Nerven- und Hirnsubstanz. Zur Erkrankung genügen schon 0,15 bis 0,3 g. Zur Vermeidung der irrtümlichen oder missbräuchlichen Verwendung des Trikresylphosphat als Speiseöl war unter dem 16. 9. 1943 eine Polizeiverordnung erlassen worden (RGBI. I S. 541), die für orthohaltiges Trikresylphosphat eine Färbung durch Zaponechtblau BL, ferner Kennzeichnung der Behälter mit Gefahrezettel „Gift“, räumliche Trennung bei Lagerung, Verarbeitung und Versand von Lebens- und Futtermitteln vorschrieb.

o-Trikresylphosphat ist löslich in Aethanol, Aceton, Trichloräthylen, in Salben, Speisefetten und -ölen. Kürzlich wurden einige Vergiftungsfälle beschrieben¹⁾: Ein Chemiearbeiter benutzte eine Mischung von Trikresylphosphat mit Aceton auf Putzwolle zur Reinigung von Kesseln und Maschinenteilen, wobei der giftige Gehalt an o-Trikresylphosphat durch die Haut aufgenommen wurde mit Vergiftungsfolgen Durchfall, Erbrechen, Kopfschmerzen, Wadenschmerzen, Lähmungen. Bei der Verwendung von Kunststoff-Folien, wie Weich-Igelit, die einen gewissen Gehalt an o-Trikresylphosphat hatten, ergaben sich gleichfalls Vergiftungsfälle: so stellte sich ein Landarbeiter selbst aus Zuckerrüben Schnaps her, den er destillierte, wobei die Alkoholdämpfe in einem außen durch Wasser gekühlten Schlauch aus Weich-Igelit kondensierten. o-Trikresylphosphat wurde herausgelöst und vergiftete den Schnaps. In einer Einkaufstasche aus Weich-Igelit wurden mit Trichloräthylen extrahierte Mohnabfälle 12 h aufbewahrt; der geringe Trigehalt löste o-Trikresylphosphat aus dem Igelit heraus und nach Verdunsten des Trichloräthylens wurden die Mohn-Rückstände zum Kuchenbacken verwendet. Nach Genuss des Kuchens traten Vergiftungsscheinungen auf. Ein Angestellter wickelte für eine Reise mit der Familie Butter in eine Igelitfolie ein. Die Butter löste allmählich o-Trikresylphosphat aus der Folie und ihr Genuss bewirkte die Erkrankungen der Familie. Ein 15jähriger Junge trug ohne Strümpfe Schuhe aus Weich-Igelit. Nach Wundlaufen wurden die Füße mit Hautoberfläche eingefettet, danach alkoholfeuchte Umschläge zur Abheilung der eiternden Wunden angewendet. Dabei lösten Salbe und Alkohol o-Trikresylphosphat aus dem Igelit und übertrugen es durch die Haut, wonach Wadenschmerzen und Lähmungen der Füße eintraten. Igelitschuhe sollten nicht ohne Strümpfe getragen werden, da auch durch den Hautalg der gesunden Haut o-Trikresylphosphat in den Körper eindringen kann.

Solche im Schrifttum bekannt gewordene Fälle haben die Industrie veranlaßt, teils andere Weichmacher zu verwenden, teils die Anwendung von Kunststoff-Folien im Haushalt, zu Kleidungsstücken, Spielzeugen einzuschränken. Allerdings waren bisher bei dem großen Kreis der mit Kunststoff-Folien in Berührung Kommenden und der in Herstellungsbetrieben Beschäftigten die Erkrankungen nicht häufig. Wie die geschilderten Fälle zeigen, sind die Vergiftungen von vielen Zufälligkeiten abhängig und werden bei richtigem Verhalten und Aufklärung der Verbraucher sowie der Beschränkung der o-Trikresylphosphat-Verwendung auf unbedenkliche Gebiete selten bleiben. Immerhin scheint Vorsicht geboten. Zur Förderung der Unfallverhütungsarbeit werden Mitteilungen bemerkenswerter Wahrnehmungen erbeten an Techn. Abt. der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Sektion Köln, Riehlerstr. 37.

[UV 812] Wi.

¹⁾ Dtsch. Gesundheitswes. v. 15. 3. 1948.