

Temperaturen Differenzen ermitteln, wobei gleichfalls gilt: $\log p_1 - \log p_2 = k (t_1 - t_2)$. Hierin liegt ein weiterer Vorzug der Dampfdruckthermometer, von der Billigkeit und Einfachheit der Herstellung ganz abgesehen.

[A. 232.]

Fortschritte und Änderungen auf dem Gebiete des Erdöls.

Von Fabrikdirektor ED. W. ALBRECHT, Braila.

(Eingeg. 25./8. 1924.)

Unter dieser Überschrift berichtet auf S. 357 und folgende des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift W. Franckenstein in sehr interessanter Weise über die Entwicklung dieses wichtigen Gebietes der chemischen Großindustrie.

Es sei mir gestattet, zu einer Stelle dieses Aufsatzes eine kurze Bemerkung zu machen.

Auf Seite 359 a. a. O. schreibt Dr. Franckenstein:

„Die rohe Behandlungsweise der früheren Raffination mittels Schwefelsäure entfernte wohl in gewissem Grade die lästigen schweren Kohlenwasserstoffe, Harze und sonstige Verbindungen, aber das geschah unter Verlust der aufgewandten Säure und Lauge und auf Kosten eines beträchtlichen Teiles des zu raffinierenden Materials. Bei dem Edelen - Verfahren hingegen wird nicht nur das flüssige Schwefeldioxyd bis auf geringe Mengen vollständig zurückgewonnen, sondern die in den Schwefeldioxydextrakten enthaltenen Kohlenwasserstoffe können als solche, sei es als aromatische oder als ungesättigte Verbindungen gewonnen und weiter verwertet werden.“

Ohne die Vorzüge des Edelen - Verfahrens im geringsten zu bestreiten, möchte ich doch bemerken, daß auch bei dem alten Raffinationsverfahren der Erdölprodukte mit konzentrierter Schwefelsäure weder die aufgewandte Säure und Lauge, noch die mit abgehenden Kohlenwasserstoffen verloren gingen.

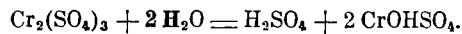
Bereits vor 28 Jahren, als ich Betriebsleiter eines größeren Mineralölwerkes in Rußland war, habe ich dort die sauren und alkalischen Raffinationsabfälle fast restlos aufgearbeitet, und zwar wurde aus den ersten die Schwefelsäure (als 66er Säure) wiedergewonnen, und der bis zur Neutralität ausgewaschene Säureasphalt kam als Kunstasphalt in den Handel. Gemischt mit echtem (Trinidad-)Asphalt, wurde er in erheblicher Menge zu Straßenpflasterungen verwendet.

Die alkalischen Abwässer wurden in der angegliederten Seifenfabrik mit verarbeitet, so daß die in den Fluß abgelassenen Abwässer keinerlei wertvolle Bestandteile mehr enthielten.

Eingehender habe ich hierüber bereits in der Chemiker-Zeitung (1920, Nr. 44) berichtet. [A. 197.]

Berichtigung.

In dem Aufsatz von E. Stiasny: „Neue Anschauungen über Chromgerbung“¹⁾ muß Fußnote ⁴⁾, Seite 914, heißen: Collegium 1921, 353; und nicht: Brennst.-Chem. 5, 123 [1924]. Ferner soll die Gleichung Seite 915, linke Spalte, Zeile 14 von unten heißen:



¹⁾ Vgl. Z. ang. Ch. 37, 914 [1924].

Auslandsrundschau.

Vergiftungen bei der Herstellung von Tetraäthylblei, das als Zusatz zu Motorbrennstoffen verwendet wird.

Von Ernst Behrle, Berlin-Wilmersdorf.

Schon während des Krieges wurden in den Vereinigten Staaten ausgedehnte Untersuchungen zur Erzielung eines Zusatzes zu Gasolin ausgeführt, der dessen Wirksamkeit in mit Motoren betriebenen Fahrzeugen erhöhen und die Abscheidung von Kohle auf ein Minimum beschränken könnte. Bei Explosionsmotoren, die unter starker Belastung oder mit minderwertigem Brennstoff arbeiten, tritt bekanntlich ein Klopfen auf (knocking oder pinking). H. R. Ricardo zeigte, daß die das Klopfen verursachenden Geräusche von der chemischen Zusammensetzung der Brennstoffe abhängig sind. Hierbei detonieren die Paraffine meistens, die Naphthene des russischen Petroleums weniger, die aromatischen Kohlenwasserstoffe gar nicht.

Die Detonationen lassen sich durch eine Reihe von Stoffen vermeiden. In England wurde ein Shell-Gasolin auf den Markt gebracht, das durch Zusatz von an aromatischen Kohlenwasserstoffen reicher Fraktionen des Borneopetroleums verbessert worden war. In andern Fällen wurde Benzol oder auch Alkohol zugegeben. Midgley und seine Mitarbeiter im Laboratorium der General Motors Corporation fanden, daß Anilin und Xylydin in einer zugefügten Menge von 1—5 % genügten, um die Detonationen zu verhüten, während bei Diäthylselenid und Diäthyltellurid schon 1—1/10 % ausreichten. Da aber z. B. die Menge des in Amerika verfügbaren Tellurs, das als unverwendbares Nebenprodukt von Kupferraffinerien abfällt, nur ein Prozent der zur Befriedigung der Nachfrage nötigen Quantität ergeben hätte, wurde schließlich allen oben angegebenen Verbindungen das Tetraäthylblei, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, vorgezogen, das zudem noch die stärkste Wirkung zeigte.

Zum Verständnis der Art und Weise, wie der Zusatz von Tetraäthylblei praktisch ausgeführt wird, und zur Vermeidung von Verwirrung ist folgendes auseinanderzuhalten:

Die reine Verbindung Tetraäthylblei ist kein Gas, wenn auch leicht flüchtig. Sie wird hergestellt durch Reaktion eines Bleisalzes (Chlorid oder Oxyd) mit einer äthylhaltigen Verbindung (Äthylbromid oder Äthylchlorid). Tetraäthylblei als solches wird nicht im Gasolinhandel vertrieben, sondern wird in der Form von „ethyl fluid“ geliefert.

Ethyl fluid ist eine Mischung von Tetraäthylblei (60—75 %) mit einem Träger. Dazu wurde zeitweise Kohlenstofftetrachlorid verwendet wegen seiner Eigenschaft, das Blei zu lösen, das sich öfters an verstopften Punkten im Laufe der Verbrennung des Äthylgasolins vorfand. Dieser Träger ist wenigstens teilweise ersetzt durch eine Alkylhalogenverbindung (z. B. Äthylenbromid) mit etwas Anilinöl. Die Mischung ist bei mangelnder Sorgfalt gefährlich in der Handhabung. Sie ist kein Gas und enthält kein Äthylgasolin.

„Äthylgasolin“ (ethyl gasoline), auch (sehr schlecht abgekürzt) als Äthylgas (ethyl gas) bezeichnet, ist der das Klopfen verhindernende Brennstoffzusatz. Er wird dargestellt durch Zumischen von 5 ccm ethyl fluid (die zwischen 3 und 4 ccm Tetraäthylblei enthalten) zu jeder Gallone Gasolin beim Einfüllen in den Tank des Automobils, was einem Zusatz von etwa 1 % Tetraäthylblei entspricht. Bis zum heutigen Tage waren die Leute auf den Vertriebsstellen die einzigen Hersteller des Äthylgasolins. Zur Vermeidung von Schaden durch giftige Dämpfe war an mehr als 10 000 „manufacturer of ethyl gasoline“ Ethyl fluid in besonderen Behältern zum leichten Zumischen zu Gasolin geliefert worden. Es ist bei den Händlern bisher auch noch kein einziger Vergiftungsfall bekannt geworden.

Im August begann nach der Bildung einer Gesellschaft, die die Interessen sowohl der Standard Oil Co. of New Jersey als auch der General Motors Research Corporation verknüpfte, erstere Gesellschaft in ihrer Bayway-Raffinerie bei Elizabethville, New Jersey, die technische Synthese von Tetraäthylblei

in größerem Maßstabe auszuprobieren. Die temporäre Anlage hatte eine Leistungsfähigkeit von 100 Gallonen täglich und sollte nach Angaben der Gesellschaft nur etwa sechs Monate im Betrieb sein, um einige Fragen der Herstellung zu klären, wie z. B. der Verwendbarkeit von Äthylchlorid statt Äthylbromid bei der Äthylierung des Bleichlorids. Bei der bekannten Giftigkeit der Bleiverbindungen stand die Versuchsfabrik außer der medizinischen Überwachung durch die Ärzte der Gesellschaft noch unter der speziellen Kontrolle von Dr. J. H. Thompson, einer Autorität auf dem Gebiet der Vergiftungen in Betrieben. Die fünfundvierzig Angestellten wurden öfters untersucht, insbesondere genau auf Symptome von Gasvergiftungen beobachtet. Andere Vorsichtsmaßregeln bestanden in der Verwendung von Gasmasken, Gummihandschuhen und anderer Schutzkleidung.

Samstag, 25. Okt., erkrankten fünf Angestellte gefährlich, wurden ins Spital gebracht, und einer starb noch am selben Tage. Im Laufe der folgenden Wochen starben nacheinander noch vier, und weitere Erkrankungen folgten. Erst nach dem vierten Todesfall veröffentlichten die Ärzte, daß die intravenöse Injektion von Natriumthiosulfat das Blei entfernte, während große Dosen Natriumbromid als Sedativ wirkten. Insgesamt verschieden fünf von den Angestellten und dreißig mußten in ärztliche Behandlung von insgesamt fünfundvierzig. Die Vergifteten zeigten geistige Störungen mit Tobsuchtsanfällen.

Die Angelegenheit erregte natürlich ungeheures Aufsehen, und nach den ersten Krankheitsfällen wurde die Fabrik geschlossen. Da keine mit dem Prozeß vertrauten Angestellten der Standard Oil Co. zu erreichen waren, lauteten die ersten Berichte über die Ursache des Unglücks recht verworren. Die Berichterstatter warfen die Begriffe „lead tetraethyl“, „ethyl fluid“ und „ethyl gasoline“ (siehe oben) anfangs kunterbunt durcheinander, wodurch die Bevölkerung und damit auch die Behörden so in Erregung gerieten, daß schließlich am 30. Okt. das Gesundheitsamt von New York und andern Städten den Gebrauch von mit Bleiverbindungen versetzten Motorbrennstoffen verbot, wie auch die Standard Oil Co. auf Veranlassung der Regierung von New Jersey den Verkauf von Äthylgasolin in diesem Staate einstellte.

Am 31. 10. erschien aus Washington ein Bericht des United States Bureau of Mines über seine bisherigen Versuche über die Gefährlichkeit von Äthylgasolin, aus dem hervorgeht, daß die Chemiker der Regierung der Vereinigten Staaten die Verwendung von Äthylgasolin für ungefährlich und unbedenklich halten. Obwohl nach Angaben des Chefarztes Dr. Sayers die Untersuchungen noch nicht ganz abgeschlossen sind, wurde zur Befriedigung des allgemeinen Interesses das bisherige Ergebnis mitgeteilt. Die Versuche gehen schon seit Monaten in der Pittsburgh Experiment Station des Bureau of Mines. Während über das Risiko bei der Herstellung des Tetraäthylbleis, die in der Fabrik erfolgt, und beim Zusammenmischen des Äthylgasolins, das beim Händler geschieht, noch keine bestimmten Angaben gemacht werden können, ist das Problem der Giftigkeit der Auspuffgase der Äthylgasolin verwendenden Automobile, die das ganze Volk angeht, genügend geklärt.

Versuche von über zehn Monaten Dauer zeigten, daß durch die Auspuffgase keine Bleivergiftung eintrat. Es wurden über hundert verschiedene Tiere: Tauben, Ratten, Hunde und Affen, einer bestimmten Konzentration von Auspuffgas aus einem Äthylgasolin verwendenden Motor ausgesetzt. Die Konzentration des Auspuffgases in Luft war die durchschnittlich beim Automobil auftretende, nämlich vier Teile Kohlenoxyd auf 10 000 Teile Luft, aber diese Zusammensetzung kann wegen der Giftigkeit des Kohlenoxyds nur eine Stunde lang ertragen werden. Deshalb wurden die Experimente so geleitet, daß in bezug auf den Kohlenoxydgehalt das Auspuffgas weniger als die Hälfte der durchschnittlichen Kohlenoxydkonzentration enthielt. Die Tiere wurden während ungefähr acht Monaten je drei oder sechs Stunden täglich dem Versuchsgas ausgesetzt und während dieser Zeit auf Symptome der Bleivergiftung, wie Kolik, Paralyse, Verlust von Appetit und Gewicht, geprüft. Ebenso untersuchte man das Blut und tötete öfters einzelne Tiere, um in ihren Geweben einen eventuellen Bleigehalt festzustellen.

Es konnten aber niemals Anzeichen einer Bleivergiftung

gefunden werden. Die Tiere wuchsen in normaler Weise. Späteres Ausprobieren am Menschen zeigte auch, daß das meiste mit den Auspuffgasen des Äthylgasolins eingeatmete Blei wieder ausgeatmet wird. Entsprechende Versuche widerlegten ferner die Befürchtung von Bleianhäufung in der Straßenluft durch die durchfahrenden, Äthylgasolin verbrauchenden Automobile.

Auf Grund dieser Versuche setzen sich die Regierungschemiker der Vereinigten Staaten für die weitere ungestörte Verwendung von Äthylgasolin ein. Sie führen außerdem an, daß viele Chemikalien von größerer Gefährlichkeit im Handel vorkommen. Einen Begriff davon, welche Verbreitung Äthylgasolin genommen hat, gibt die Tatsache, daß es in Washington, wo es erst seit fünf Monaten eingeführt ist, ein Viertel des Gasolinverbrauchs ausmacht.

Durch diesen starken Verbrauch an Äthylgasolin wurde sowohl der Verbrauch an Blei wie an Brom stark gehoben. Es sei hier angefügt, daß kein guter Ersatz für Bromäthyl bei der Herstellung von Tetraäthylblei gefunden wurde, da Äthylchlorid versagt. Bei weiterer Entwicklung des Verbrauchs wird die Nachfrage von Brom weitaus die amerikanische Produktion übersteigen. Das Handelsministerium untersucht bereits die Möglichkeit der Steigerung derselben, wie auch die Bromproduktion in Deutschland. Ebenso sollen die Fabrikanten Vorkehrungen für eine Expedition nach Palästina getroffen haben, um gegebenenfalls den Bromgehalt des Toten Meeres auszunutzen.

Vor einigen Monaten wurden auch vom Chemical Warfare Service Untersuchungen über die Verwendung von Tetraäthylblei für kriegerische Zwecke gemacht. Es ist aber weder als Kampfgas noch in flüssiger Form brauchbar. Man stellte aber an der benutzten 95 %igen Flüssigkeit fest, daß sie wegen der Gefahr der Bleivergiftung sehr schwer zu handhaben war, daß aber auch selbst beim Bespritzen der Hände mit Tetraäthylblei dieses schnell und gefahrlos mittels Seife, Wasser und Cerosin entfernt werden konnte.

In einem Interview erklärte I. du Pont, Präsident der E. I. du Pont de Nemours & Co., daß bei den Versuchen zur Herstellung von Tetraäthylblei vor der Gewinnung im Großen seine Gesellschaft von einigen Unglücksfällen betroffen wurde, daß sich diese Schwierigkeiten aber inzwischen behoben hätten. Insbesondere haben sich die Verhältnisse im letzten Produktionsjahr, wo über hundert Arbeiter ständig beschäftigt waren, ständig gebessert. Während einer Periode von zwei Jahren haben sich drei Todesfälle ereignet.

Die Herstellung von Tetraäthylblei ist noch neu, und die Unglücksfälle sind nicht notwendig Anzeichen von Mangel an Sorgfalt sowohl von Seiten der Arbeiter als auch von Seiten der Fabrik. Es kann aber durch leichtfertige und zu schwammalende Berichterstattung eine solche Verwirrung in der öffentlichen Meinung angerichtet werden, daß es jahrelang dauert, bis eine von derartigen Unglücksfällen betroffene chemische Industrie wieder das Vertrauen des Publikums genießt.

Neue Bücher.

- Günther, Dr. P., Laboratoriumsbuch für die Sprengstoffindustrie. Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrie. Bd. 24. Halle (Saale). Verlag W. Knapp.
- Günther, P., Tabellen zur Röntgenspektralanalyse. Berlin 1924. Verlag J. Springer. G.-M. 4,80
- Gutbier, A., u. Birkenbach, L., Praktische Anleitung zur Maßanalyse. 4. neubearb. Aufl. Wittwer's Techn. Hilfsbücher. Bd. 8. Stuttgart 1924. Verlag K. Wittwer. Geb. G.-M. 8,50
- Gwosdz, Dr.-Ing. J., Kohle-Koks-Teer, Abhandlung zur Praxis der Gewinnung, Veredelung und Verwertung der Brennstoffe. Helbig, A. B., Brennstaub, Aufbereitung und Verfeuerung. Bd. 1. Dolch, M., Halbkoks. Bd. 2. Donath, E., Unterscheidung, Einteilung und Charakteristik der Mineralkohlen. Bd. 3. Thau, A., Braunkohenschwelöfen. Bd. 4. Halle (Saale) 1924. Verlag W. Knapp. Preis Bd. 1 brosch. G.-M. 6,50, geb. G.-M. 7,50; Bd. 2 brosch. G.-M. 4,50, geb. G.-M. 5,40; Bd. 3 brosch. G.-M. 2,40, geb. G.-M. 3,20; Bd. 4 brosch. G.-M. 4,30, geb. G.-M. 5,20