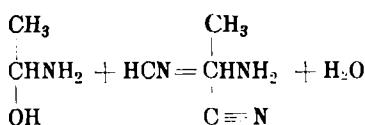


Kette in den ursprünglichen Zuckerarten eine an sich recht beständige ist.

Demgegenüber bildet die Zerbrechlichkeit der C-Kette beim Angriffe von Alkalien ein Kapitel für sich; hier dürfte Fischer recht haben, wenn er dieselben auf eine „Alkoholat“-Bildung ungefähr in der Mitte des Zuckermoleküls zurückführt⁹⁾.

Anhangsweise möchte ich aber noch die Beschleunigung der Cyanhydrin-Reaktion durch Zusatz einer kleinen Menge von Ammoniak besprechen, welche nach mir von E. Fischer (und anderen) vielfach benutzt wurde, aber meines Wissens bisher ohne theoretische Erklärung blieb. Bei „Laevulose“, „Dextrose“ und „Arabinose“⁸⁾ hatte ich anfänglich nur HCN angewendet; erst bei der Galactose ließ mich ein Zufall die Nützlichkeit der Ammoniakzugabe erkennen⁹⁾. Wie wirkt aber dieses NH₃?

In erster Linie könnte man denken an die Bildung eines „Aldehyd-Ammoniaks“; dies dürfte aber auszuschließen sein, weil E. Erlenmeyer und Passavant¹⁰⁾ gezeigt haben, daß



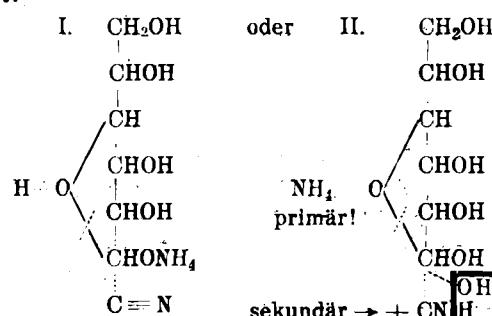
⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. 157, 27 [1926]; 165, 54 [1927].

⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 3066 [1885]; 19, 767 u. 3029 [1886].

⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 916 [1888]. — Von einem Interesse ist die Geschichte dieses „Zufalls“: Ich hatte meinen ganzen Vorrat an Galactose mit (selbst bereiteter) Blausäure angesetzt, bemerkte aber nach einer Anzahl von Stunden noch keinerlei Reaktion, was mich vermuten ließ, es könnten bei der Blausäuredarstellung Tröpfchen von Schwefelsäure mechanisch mit übergerissen worden sein und diese könnte die Reaktion verhindern; von der Blausäure besaß ich (beufs Prüfung) keinen Rest mehr, und so entstand der rasche Entschluß, einem etwaigen Verluste der damals sehr kostbaren Galactose vorzubeugen durch Zusatz von wenig Ammoniak. — Jetzt glaube ich, daß s. Zt. eine allzu niedrige Zimmertemperatur den Beginn der Reaktion (ohne Ammoniak) verzögert hatte.

¹⁰⁾ LIEBIGS Ann. 200, 124 [1880].

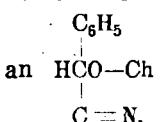
während meine Additionsprodukte aus Monosen + HCN sicher keine Gruppe CHNH₂ enthalten; dieses gleiche Radikal (mit schwer abspaltbarem NH₂) müßte aber auch entstehen, wenn das NH₃ als [NH₂ + H] die Aufspaltung des Lactolringes besorgen würde, gleichviel, ob dabei das NH₂ sich an den „Aldehyd-Kohlenstoff“ oder an das andere Ende des Ringes anlagert; folglich bleibt wohl nur die Annahme übrig, daß ein Ammonium-Alkoholat entweder direkt am „Aldehyd-Kohlenstoff“ (I) oder am oberen „Lactol-Kohlenstoff“ (II) entsteht, welches die Reaktion mit HCN begünstigt:



Den Vorgang I halte ich für wahrscheinlicher

Unterbleibt der ursprüngliche Zusatz von Ammoniak, so entsteht doch solches (durch Hydrolyse), sobald die Hauptreaktion begonnen hat, und dadurch erklärt sich die von mir oft beobachtete, allmählich einsetzende Beschleunigung der HCN-Addition.

Andererseits soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß nach Bredig und Fiske¹¹⁾ Benzaldehydyanhydrin das damals als Katalysator benutzte Chinin zu binden vermochte, wobei freilich noch die Art dieser Bindung aufzuklären wäre; dabei könnte man jedoch auch denken



[A. 200.]

¹¹⁾ Biochem. Ztschr. 46, 7 [1912].

Gesundheitsschädigungen durch Lack-Lösungsmittel.

Von Dr.-Ing. G. SIEBERT, Köln

(Eingeg. 12. Okt. 1928.)

Die gesteigerte Verwendung von Lackbenzinen an Stelle des Terpentinöls bei der Herstellung von Öl-lacken, ganz besonders aber auch die Einführung der Celluloselackierung auch in kleineren Lackierereibetrieben haben in erhöhtem Maße die Aufmerksamkeit auf die physiologischen Wirkungen der als Lösungs- und Verdünnungsmittel in der Lackindustrie zur Verwendung gelangenden Stoffe gelenkt.

Vor allem sind es die Kohlenwasserstoffe und deren Chlorverbindungen, die zu gewerblichen Vergiftungen Anlaß geben können und denen in der Gewerbeopathologie eine überragende Bedeutung zukommt. Ihre Giftwirkung beruht hauptsächlich auf ihrer Eigenschaft als FettlösungsmitteL Sie wirken auf die Fette des Körpers ein und stören die Struktur der Zellen, da sie die Fette und fettlöslichen Substanzen wie Lecithin und Cholesterin zu lösen vermögen. Je stärker ihr Fettlösungsvermögen und je geringer ihre Wasserlöslichkeit, um so energischer ist ihre Giftwirkung; diese

tritt beim Zentralnervensystem in erster Linie in Erscheinung. Sie durchdringen die Haut, gelangen in den Körper und rufen die verschiedensten Störungen und Schädigungen hervor. Es zeigen sich jedoch hinsichtlich der physiologischen Wirkung der Kohlenwasserstoffe ganz erhebliche graduelle Unterschiede. Auf der einen Seite kennt man solche, deren Giftwirkung nur sehr gering ist, also gewerblich indifferente und praktisch harmlose Verbindungen; ihnen stehen andere gegenüber, die als gefährliche und tödliche Gifte von hervorragender gewerbehygienischer Bedeutung bezeichnet werden müssen, und die schwere Schädigungen hervorbringen können. Es mag von vornherein erwähnt sein, daß diese letzten heute in der Lackindustrie nicht mehr zur Verarbeitung gelangen. Zu ihnen gehört das Tetrachloräthan, dessen Giftwirkung sehr intensiv ist. Tetrachloräthan wirkt betäubend und erzeugt als Dauer-vergiftung schwere Schädigungen des Stoffwechsels, Gelbsucht, fettige Entartung der Leber und Muskel-

schwund. In den Vorkriegsjahren und auch während des Krieges fand Tetrachloräthan als Lösungsmittel für Acetylcellulose ausgedehnte Verwendung. In der Flugzeugindustrie Berlin-Johannisthal traten bei der Verarbeitung derartiger Flugzeuglacke im Jahre 1914 vierzehn Vergiftungen mit zwei Todesfällen auf, in einem Münchener Flugzeugbetrieb neun Vergiftungen mit einem Todesfall; seine Verwendung ist bei uns heute polizeilich verboten. In Lacken ausländischen Ursprungs erscheint seine Anwesenheit jedoch nicht völlig ausgeschlossen. Jedenfalls liegt mir eine französische Zeitschrift dieses Jahres vor mit zahlreichen Angaben über Acetylcelluloselacke für Metalle, die sämtlich zum Teil sehr bedeutende Mengen Tetrachloräthan enthalten. Unsere deutsche hochentwickelte Lösungsmittelindustrie hat jedoch auch für Acetylcellulose Lösungsmittel geschaffen, die eine Verwendung dieses gefährlichen Stoffes ausschließen. Im Trichloräthylen begegnen wir einem Chlorkohlenwasserstoff von wesentlich harmloserer Natur, der zur Herstellung von Abbeizmitteln vielfach gebraucht wird, ohne daß sich hieraus Schädigungen ergeben haben. Tetrachlorkohlenstoff dient hin und wieder zur Erhöhung des Flammpunktes niedrig entflammbarer Lösungsmittel. Seine physiologische Wirkung ist nicht sehr groß; einer weitgehenden Verwendung in der Lackindustrie stehen überdies schon der Preis, seine allzu rasche Verdunstung und sein intensiver Geruch entgegen. Stark reizend wirkt dagegen Chloraceton, das vermöge dieser Wirkung im Kriege als Kampfgift verwandt wurde. Chloraceton, das selbst für die Lackfabrikation nicht in Frage kommt, verdient aber deshalb einige Beachtung, weil es sich unter Umständen im Lack selbst bilden kann. So erkrankten in einer Fabrik eine Anzahl Arbeiter an Augenverätzungen, z. T. unter Trübung der Hornhaut; die Ursache war die Verwendung eines Acetonöls oder eines Acetonersatzes als Lösungsmittel eines Lederlackes. Der Acetonersatz bestand aus Aceton und organischen Chlorverbindungen. Es ist anzunehmen, daß unter dem Einfluß des Lichtes im Lack die Bildung von Chloraceton stattfand, das die genannten Schädigungen verursachte. Das Monochlorbenzol gehört gleichfalls zu den Verbindungen, die ihrer toxischen Wirkung wegen im Laufe der Jahre durch weniger giftige Lösungsmittel ersetzt worden sind. Obwohl es gute Lösungseigenschaften besitzt, findet es heute wohl nur noch in seltenen Fällen zur Lösung gewisser Harze und einiger organischer Farbstoffe für die Herstellung von Zaponlacken Verwendung. Es ist auch hierfür durch andere Lösungsmittel von weniger unangenehmem Geruch unschwer zu ersetzen. Von besonderer Bedeutung, zumal für die Industrie der Celluloseesterlacke sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe wie Benzol und seine Homologen. Von diesen kommt dem Benzol zweifellos die stärkste Giftwirkung zu. Ob dagegen die Verwendung von Toluol und Xylol zu Bedenken Anlaß geben kann, ist eine umstrittene Frage. Es sei an dieser Stelle auf vergleichende Untersuchungen hingewiesen, die das Benzol-Komitee des National-Safety-Council ausführen ließ¹⁾. Danach wurde verschiedenen Tiergruppen Benzol, Toluol und Xylol in Olivenöl gelöst subkutan und intraperitoneal injiziert und auch von ihnen in steigenden Konzentrationen inhalirt. Die Vergiftungssymptome wurden täglich beobachtet, die Gewichtskurven verfolgt, und die Blutveränderungen zahlenmäßig registriert. In den in Frage

kommenen Konzentrationen erwiesen sich die Homologen des Benzols als Nerven- wie als Blutgifte als praktisch ungiftig. Sie sind deshalb dort, wo es der industrielle Prozeß erlaubt, als Lösungsmittel zu empfehlen, um die durch Benzol hervorgerufenen Unfälle und Berufskrankheiten zu vermeiden.

Was die Benzine bzw. Lackbenzine anbetrifft, die in der modernen Öllackfabrikation als Ersatz für das teure Terpentinöl in allergrößtem Maßstab zur Verarbeitung gelangen, so können diese wohl unter besonderen Umständen, ähnlich wie das Benzol, gewisse Schädigungen zur Folge haben, die jedoch in den meisten Fällen nicht schwer und anhaltend sind. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die gut rektifizierten Benzine auf gleiche Stufe mit Terpentinöl und reinen Kienölen zu stellen sind. Sie sind nicht absolut unschädlich, aber sie wirken nicht unter allen Umständen schädigend. Denn das wirkliche Auftreten einer Schädigung ist von mehreren Vorbedingungen abhängig, wie es bei allen starken und schwachen Giften der Fall ist. Konzentrations-, Mengen- und Verdunstungsverhältnisse sind hierbei maßgebend. Heute verwenden wohl alle namhaften Lackfabriken nur solche Lackbenzine, deren Eigenschaften denen des Terpentinöls weitgehend ähneln. Neuere Untersuchungen haben übrigens ergeben, daß auch das früher als harmlos und ungefährlich bezeichnete Terpentinöl keineswegs vollkommen indifferent ist, sondern sowohl in flüssiger Form auf der Haut eine Reizung hervorrufen kann, als auch eingeatmet auf die Schleimhäute der Augen, Nase und Luftröhre einzuwirken, bei längerer Dauer sogar die Nieren nachteilig zu beeinflussen vermag. 16 mg Terpentinöl in 1 Liter Luft töten eine Katze innerhalb einer Stunde. Beim Menschen wurden bei einem Gehalt von 4—6 mg Augen- und Kopfschmerzen, Schwindel, Übelkeit und Pulsbeschleunigung beobachtet. Einen wohl sehr selten und nur unter ungewöhnlichen Bedingungen oder bei Außerachtlassung selbstverständlicher Schutzmaßnahmen eintretenden Fall einer tödlichen Vergiftung durch Lack- und Firniswärmpe beschreibt Egli²⁾. Danach starb ein Arbeiter, der sich während zweier Tage in einem Wasserkasten, der mit einer wasserfesten Anstrichfarbe gestrichen war, aufhalten mußte, an den Folgen der Einatmung der Firniswärmpe, die aus Benzin und Terpentinöl bestanden. Daselbst³⁾ wird auch auf benzolhaltige Rostschutz- und Kesselanstrichmittel hingewiesen, die zu Vergiftungen Anlaß geben können.

Nicht selten ist das Auftreten von Kopfschmerzen und anderen leichten Vergiftungsscheinungen beim Aufenthalt in geschlossenen, frisch gestrichenen Räumen oder beim Arbeiten in solchen Räumen mit Öllack oder Lackfarben. Diese sind gleichfalls auf Terpentinöl- oder Benzindämpfe oder bei Leinölfarben, namentlich bei Bleifarben, auf die Wirkung entstehender ungesättigter Aldehyde zurückzuführen. F. Löhle beschreibt einen solchen Fall⁴⁾, der sogar vorübergehende Bewußtlosigkeit zur Folge hatte.

Die Schädigungsmöglichkeit nahezu sämtlicher in der Lackindustrie gebräuchlichen Lösungs- und Verdünnungsmittel hängt in hohem Maße, abgesehen von den äußeren Bedingungen, von der Empfänglichkeit der betreffenden Arbeiter selbst ab. Diese ist außerordentlich verschieden und kann auch je nach dem Gesundheitszustand bei

¹⁾ Egli-Rust, Unfälle beim chemischen Arbeiten, 1925, Seite 115.

²⁾ loc. cit., S. 122.

³⁾ Dtsch. Lackierer-Ztg. 7, 31 [1927].

ein und derselben Person wechseln. Es gibt Menschen mit erstaunlicher Widerstandsfähigkeit und andererseits solche, die ungewöhnlich empfindlich sind. Weiterhin spielt auch die Gewöhnung an den betreffenden Stoff eine Rolle, die ebenfalls, je nach der Natur des Menschen, ganz verschieden ist. Chronische Erkrankungen werden wohl von keinem der gebräuchlichen Mittel verursacht, da diese in ihrer überwältigenden Mehrheit zu rasch wieder ausgeschieden werden, um dauernde Organveränderungen hervorrufen zu können.

Recht häufig begegnet man in der Praxis der Ekzembildung, die früher bei schlecht gereinigten russischen Kienölen oft auftrat, die aber auch heute beim Arbeiten mit Lacklösungsmitteln nicht selten zu beobachten ist. Mir sind Fälle bekannt, in denen Arbeiter durch Waschen der Hände in Lackbenzin und beim Arbeiten damit unter Hauterkrankungen zu leiden hatten. Die Haut, namentlich an den Händen, wurde unter Juckreiz gerötet, es traten Pusteln auf, die Flüssigkeit, selbst Eiter absonderten. Solche Erkrankungen heilen vielfach nur langsam aus, jedoch war die Empfindlichkeit der einzelnen Arbeiter gegenüber diesen Stoffen ganz individuell verschieden. Sehr viele haben auch bei täglicher Berührung mit Terpentinöl und Lackbenzinen niemals unter derartigen Erscheinungen zu leiden, während andere häufig davon befallen werden. Einreiben der gut getrockneten Hände mit Vaseline in dünner Schicht oder mit Glycerin hat alsbald Besserung zur Folge.

Zum Schluße seien noch in ihrer Gesamtheit die außerordentlich zahlreichen Lösungsmittel für Celluloseester berücksichtigt, in der Hauptsache Ester organischer

Säuren, wie Athyl-, Amyl- und Butylacetat, Butylpropionat, Milchsäureester, Glykolderivate und viele andere, deren Dämpfe sich durch mehr oder weniger unangenehmen Geruch bei der Verarbeitung der mit ihrer Hilfe hergestellten Lacke bemerkbar machen. Sie alle vermögen in stärkeren Konzentrationen nervöse Erscheinungen, Kopfschmerzen, Schwindelanfälle, Übelkeit und Magenstörungen hervorzurufen. Da die Cellulolacke, sofern es sich um die Lackierung größerer Gegenstände und Flächen handelt, mittels Spritzpistolen aufgetragen werden, ist mit ihrer Verarbeitung eine starke Verstäubung verbunden. Bestmögliches Absaugen der Dämpfe und das Tragen von Schutzmasken sind daher unerlässliche Voraussetzungen, die einen wirksamen Schutz vor Gesundheitsschädigungen gewährleisten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es wohl kein Lösungsmittel gibt, das als absolut unschädlich bezeichnet werden kann. Die Eigenschaft als Fettlösungsmittel birgt bereits eine gewisse Schädigungsmöglichkeit in sich. Die vorstehend geschilderten Verhältnisse finden selbstverständlich die sorgfältigste Beachtung von Seiten der Industrie. Die Verarbeitung einwandfreier und nach Möglichkeit ungefährlicher Lösungs- und Verdünnungsmittel ist für die Lackfabrikation selbst schon deshalb ein zwingendes Gebot, weil die Arbeiter in der Lackindustrie durch ungeeignete Stoffe in viel höherem Maße als die Verbraucher gefährdet sind, da sie bei der Herstellung der Lacke mit diesen Mitteln viel intensiver, besonders in heißem und konzentriert-dampfförmigem Zustande in Berührung kommen, so daß ungünstige Wirkungen schon bei der Fabrikation selbst, also an erster Stelle, erkannt werden.

[A. 194.]

Die Gewinnung von Benzol aus Gas vor 60 Jahren zum Patent angemeldet.

Mitgeteilt von Prof. Dr. H. DECKER, Jena.

(Eingeg. 24. November 1928.)

Vielfach ist man der Ansicht, es sei eine Errungenschaft der neueren Zeit, Benzol mittels Auswaschen mit schwerflüchtigen Lösungsmitteln aus dem Leuchtgas unserer Gasanstalten und dem Koksofengas zu gewinnen.

Allein schon vor 60 Jahren ist die technische Bedeutung dieser Quelle von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vollkommen erkannt und in Preußen zum Patent angemeldet worden. Nach unsren jetzigen Begriffen über den technischen Effekt hätte die Erteilung des Patents auch erfolgen müssen. Die Patentgesetzgebung und das Patentamt sind erst später durch die Bemühungen eines Werner Siemens in einem geeinigten Deutschen Reiche entstanden. 1869 hatte aber noch das Preußische Ministerium für Gewerbe und Industrie sich mit Patenten zu befassen, und der Amteschimmel hatte dort freie Bahn. Ein von Heinrich Caro dem Deutschen Museum in München überlassenes Dokument berichtet darüber folgendes:

Berlin, den 31. Mai 1869.

Auf die Eingabe vom 27. vorigen Monats, in welchem Ew. Wohlgeboren das durch die Verfügung vom 15. März bereits abgelehnte Gesuch des Agenten Wirt & Co. zu Frankfurt a. M. um Patentierung eines Verfahrens zur Gewinnung von Benzol aus Leuchtgas wieder aufnehmen, wird Ihnen eröffnet, daß auch aus den von Ihnen jetzt gegebenen Erläuterungen kein Anlaß entnommen werden kann, das erbetene Patent zu erteilen, weil bereits verschiedene Flüssigkeiten angewendet sind, um dem Steinkohlengase gewisse Bestandteile zu entziehen (Muspratt, Techn. Chemie Bd. 3, Seite 1512) und Niemand verhindert werden kann, Theeröle zu einem solchen Zwecke zu benutzen, auch bekannt ist, daß letztere sich mit dem Benzol vereinigen und die Leuchtkraft

von geringwertigem Gas sich erhalten läßt, wenn man daselbe durch gewisse flüchtige Kohlenwasserstoffe hindurchleitet (Muspratt, l. c., Seite 1649).

Ministerium für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten.
IX. Abtheilung
Herzog.

An den Director der
Badischen Anilin- & Soda-Fabrik
in Mannheim, Herrn H. Caro, Wohlgeboren,
zur Zeit, hier.

Der Erfinder hatte als Patentanspruch angemeldet die Abscheidung des Benzols und seiner Homologen aus den Steinkohlengasen durch höhersiedende Steinkohlenteeröle, Petroleume, Braunkohlenteeröle und Schieferöle. Insbesondere ist auch erwähnt, daß aus den Gasen viel mehr Benzol erhalten werden kann als aus der entsprechenden Menge Steinkohlenteer.

Ein schönes Zeugnis für die Beobachtungsgabe des Erfinders gibt die Schilderung des Versuches, Gas über konzentrierte Salpetersäure zu leiten:

Es bildete sich eine Ölschicht, die hauptsächlich aus Nitrobenzol bestand und das Gas vor der direkten Einwirkung der Salpetersäure schützte. Auffallenderweise vergrößerte sich aber das Volumen dieser Schicht bei weiterem Darüberleiten des Gases ansehnlich, und durch Destillieren konnte daraus Benzol isoliert werden.

Gewiß sind noch viele für die Geschichte der Technik wertvolle Angaben in den zurückgewiesenen Patentanmeldungen enthalten. Wo wären aber Angaben zu finden, wie weit sich diese Archive in Preußen und den andern Ländern erhalten haben?

[219.]