

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Vergütung von Kunststoffen

Orientierende Fluorierungsversuche am Polyäthylen

Summary

The properties of plastics can be improved by a surface treatment. A number of known methods for the modification of the surface characteristics of polyethylene are discussed: heat treatment, chemical oxidation, Corona-discharge, electronic gun and crosslinking by peroxides.

The surface fluorination of polyethylene foils has been studied. The degree of fluorination could be followed by comparison of IR-diagrams. It was found that UV-radiation and a higher temperature increase the formation of fluorine radicals and could thus be used to accelerate fluorination. However, because of the thermoplasticity of the polyethylene the temperature can be increased within certain limits only. An increase of the intensity of the irradiation is thus the only practical way for achieving industrially interesting fluorination times.

1. Allgemeine Betrachtungen

Der Ausdruck «Vergütung» wurde der Metallurgie entlehnt. Ähnlich wie bei der Vergütung der Stähle wird beim Kunststoff durch Veränderung der Oberfläche versucht, eine Verbesserung der Gebrauchseigenschaften herbeizuführen¹.

1.1. Pffropfpolymerisation

Haben Makromoleküle noch Kettenübertragungseigenschaften, können zugegebene andere Monomere aufgefropft werden. Man spricht dann von einer Pffropfpolymerisation. Dabei besteht z. B. die Hauptkette aus einem Monomer A, das aufgefropfte andere Monomer B polymerisiert dann als Seitenkette an. Solche Pffropfpolymerisationen lassen sich auf verschiedene Arten herstellen. Für die Vergütung von Kunststoffen sind aber vor allem die Verfahren interessant, die eine Pffropfpolymerisation am fertigen Gegenstand erlauben, weil es so möglich ist, verschiedene Eigenschaften verschiedener Polymere, welche sich sonst ausschließen, zu kombinieren. Diese Aufpffropfung von Monomeren auf einen fertigen Gegenstand kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Sind z. B. OH-Gruppen vorhanden, kann man diese mit Äthylenoxyd oder Isocyanat reagieren lassen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Oberfläche zu peroxydieren. Diese Peroxydgruppen wirken wie bei einer normalen Polymerisation für ein zugefügtes Monomer als Katalysator, so daß das Monomer aufpolymerisiert.

¹ K. TANNER, *Kunststoffe, Überblick und Entwicklungstendenzen, Techn. Rdsch.* 1961, Nr. 17; *Matières plastiques, tendances modernes, Gazette de Lausanne*, 5. April 1962.

Eine andere interessante Methode zur Oberflächenpffropfung ist die Bestrahlung von Kunststoffen mit ultraviolettem Licht, Gammastrahlen (Co-60-Gammastrahlung) oder energiereichen Elektronen. Bei dieser Bestrahlung werden Hauptvalenzbindungen gespalten, was zur Abspaltung von Atomen, Atomgruppen oder zur Spaltung des Kettenmoleküls führen kann. Die dabei entstehenden Radikale stehen zur Verfügung für die Aufpffropfung von Monomeren oder führen zu einer Vernetzung. Diese Vergütung durch die Oberflächenpffropfung erlaubt z. B., die Oberfläche eines elastischen und zähen Kunststoffgegenstandes mit der Haut eines sehr harten und abriebfesten Pffropfpolymerisates zu überziehen. Diese Haut ist durch chemische Hauptvalenzbindungen verankert und natürlich viel fester gebunden als ein Lackfilm. Im weiteren kann durch die Oberflächenpffropfung die lästige Neigung vieler Kunststoffe zur elektrostatischen Aufladung herabgesetzt, die Oberfläche mit Wasser benetzbar oder wasserabstoßend gemacht werden.

1.2. Chemische Umwandlung der Oberfläche

Durch einen chemischen Eingriff kann die Oberfläche von Kunststoffen im Sinne einer besseren Benetzung, Bedruckung oder Verklebung vergütet werden. Parallel dazu wird die elektrostatische Aufladung herabgesetzt.

H. PEUKERT² untersuchte verschiedene Methoden zur Veränderung der Oberfläche bei Hochdruckpolyäthylen zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Klebstoffen, und W. KÜHN³ beschreibt verschiedene Behandlungsverfahren zur besseren Bedruckbarkeit von Polyäthylen. Die Behandlungsverfahren streben eine Oxydation, Vernetzung oder Halogenisierung an.

Nach M. KRITCHEVER⁴ können die Oberflächenbehandlungen von Polyäthylen zur besseren Verkleb- und Bedruckbarkeit in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. Methoden, welche eine Oxydation der Oberfläche bewirken,
2. Verfahren, welche die Anzahl der Doppelbindungen erhöhen.

² H. PEUKERT, *Ergebnisse von Klebuntersuchungen an Hochdruck-Polyäthylen, Kunststoffe* 48 (1958) 4-5.

³ W. KÜHN, *Polyäthylen-Vorbehandlung und -Bedruckbarkeit, Kunststoffe* 48 (1958) 242-4.

⁴ M. KRITCHEVER, *Vortrag auf dem Chemiker-Kongreß New York, September 1957.*

Oxydative Methoden sind: Hitzeeinwirkung, UV-Bestrahlung unter gleichzeitiger Hitzeeinwirkung, Einwirken von Ozon, Stickoxyden, Salpetersäure, Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, salpetrige Säure, Wasserstoffperoxyd, Alkalihypochlorid, Chlor mit gleichzeitiger UV-Bestrahlung und Bichromat-Schwefelsäure-Behandlung.

Dehydrierende Verfahren zur Vermehrung der Doppelbindungen sind: Eintauchen in die Flamme, Einwirken elektrostatischer Felder und Elektronenbeschuss mit hochbeschleunigten Elektronen.

Wärmebehandlung

Nach dem Verfahren von KREIDL⁵ wird Polyäthylen, seine Homologen und Mischpolymerisate einer Wärmebehandlung so unterworfen, daß nur die Oberfläche erhitzt, während die Rückseite gekühlt wird.

Die Änderung der Oberfläche ist im wesentlichen von der Zeit und Temperatur abhängig, indem kurze Zeit bei hoher Temperatur oder längere Zeit bei mäßiger Temperatur erhitzt wird.

Heiße Verbrennungsgase oder Luft, offene Flamme oder ein elektrisches Heizelement sind Erhitzungsmöglichkeiten.

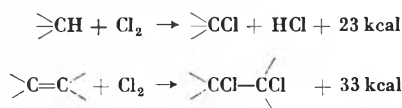
Durch IR-Untersuchungen konnten Keton- oder Carbonylgruppen, die beide bei 5,85 μ eine Absorptionsbande haben, und Doppelbindungen nachgewiesen werden. Dieses Verfahren umfaßt somit die Oberflächenoxydation und die Dehydrierung. Im weiteren treten Umlagerungen in der Molekülstruktur an der Oberfläche auf. Es handelt sich dabei um die Abnahme der Kristallinität in der Oberflächenschicht, sowohl bezüglich der Zahl wie auch der Größe der Kristallite. Dieser morphologische Vorgang in Verbindung mit der Oxydation bewirkt eine merkbare Änderung der Oberflächenspannung.

Chemische Oxydationsmittel

Eine reine Oberflächenoxydation bewirkt das Verfahren von L. E. WOLINSKI⁶. Polyäthylen wird bei 25 bis 65°C und UV-Bestrahlung einer wässrigen Lösung von Salpetersäure, einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, salpetriger Säure, Wasserstoffperoxyd oder Alkalihypochlorid ausgesetzt, dann mit Wasser gespült und getrocknet. Ein weiteres Oxydationsverfahren von HORTEN⁷ behandelt die Polyolefine mit Natriumbichromat-Schwefelsäure. Nach der Behandlung muß mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden.

Nach W. F. HENDERSON⁸ wird die auf dem Extruder geblasene Folie durch eine mit Chlorgas gefüllte Kammer unter Einwirkung von UV-Licht geleitet.

Eine Radikalkettenreaktion ist bei den geringen Reaktionsenthalpien noch möglich (vor allem bei noch vorhandenen Kohlenstoffdoppelbindungen)



Wahrscheinlich erfolgt aber bei der kurzen Einwirkungszeit eher eine Oxydation durch die mit der Luftfeuchtigkeit gebildete unterchlorige Säure.

Elektrostatische Verfahren

Korona-Entladung fördert einerseits die Bildung von Wasserstoffperoxydradikalen in feuchter Luft, andererseits vermindert die Feuchtigkeit die Bildung von Ozon. Ozon ist aber für den Erfolg der Oberflächenoxydation des Polyolefins maßgebend. So wird z. B. bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 5% eine Spannung von unter 5 kV benötigt, während bei 85% relativer Luftfeuchtigkeit 15 kV nötig sind⁹.

Werden nach G. W. TRAVER¹⁰ Polyolefinfolien einer Hochspannungs-Sprühentladung ausgesetzt, oxydiert sich die Oberfläche unter der Einwirkung von ionisierten Sauerstoffmolekülen und Ozon. Die Folien werden zwischen zwei etwa 1,5 mm auseinanderliegenden Elektroden mit einer Geschwindigkeit bis zu 45 m/min bei 12 kV Wechselstromspannung und Frequenzen von üblicherweise 2,6 kHz durchgeführt.

Nach einem Verfahren von E. SAUTER¹¹ werden Polyolefinfolien wie folgt einer Sprühentladung unterworfen: Die Folie wird unter Anliegedruck an einem Reibkörper vorbeigeführt, welcher sich dabei elektrostatisch auflädt. Die Entladung erfolgt über eine auf der Rückseite der Folie angeordnete Ableitungselektrode.

Beim Elektrokontaktverfahren der Modern Plastics Machinery Corp., Lodi (N.J.), passiert die Folie zwei Rollensätze, von denen der eine positive, der andere negative elektrische Ladung trägt. Die Folienbahn ist stets mit beiden Rollensätzen in Kontakt, so daß der Stromdurchgang lediglich von der Materialdicke abhängt. Dem Gleichstrom wird ein niederfrequenter Wechselstrom überlagert. Die Spannungen beider Ströme liegen in der Größenordnung von 2 kV, die Frequenz des Wechselstromes bei etwa 1 kHz (siehe auch TVF-Gerät der Demes Spezialgeräte K.G., Aystetten¹²).

Alle diese elektronischen Verfahren haben den Nachteil, daß nur Folien vergütet werden können.

Ein Niederdruck-Glimmentladungs-Verfahren nach H. FRÖHLICH¹³ erlaubt auch die Oberflächenvergütung

⁵ W. KREIDL, DBP 844348, AP 2632921; Polyäthylen-Vorbehandlung und -Bedruckbarkeit, *Kunststoffe* 49 (1959) 71-2.

⁶ L. E. WOLINSKI, E. I. du Pont de Nemours & Co.; DRP 1117302, Klasse 39a.

⁷ HORTEN, AP 2668134.

⁸ WILLIAM F. HENDERSON, The Visking Corporation Chicago, US-Pat. 2502841.

⁹ J. J. LERITZKI, F. J. LINDSEY und W. S. KACHAN, SPFF-J 20 (1964) 1305-8.

¹⁰ Vgl. STANLEY F. BLOYER, Treating Polyethylene for Printing, *Mod. Plastics* 32 (1955) 105-8.

¹¹ E. SAUTER, Siemens-Schuckert Werke AG, Irlangen, DBP 1019017.

¹² Vorbehandlung von Polyolefin-Folien, *Kunststoffe* 57 (1967) 45.

¹³ H. FRÖHLICH, Ein neues Gerät zur Vorbehandlung von Polyäthylen-Artikeln, *Kunststoffe* 51 (1961) 657-9.

von Formteilen. Decke und Boden der Behandlungskammer enthalten Metallplatten als Elektroden. An die Elektroden wird eine Wechselspannung von einigen 100 V gelegt. Bei einer Stromdichte von 1 bis 2 mA/cm² Elektrodenfläche und einem Luftdruck von rund 0,5 Torr erfüllt die Glimmentladung den Raum zwischen den Plattenelektroden ziemlich gleichmäßig. Die Brennspannung, etwa 200 bis 400 V ist nur vom Druck abhängig und steigt mit abnehmendem Druck. Durch die Variation der Elektrodenabstände zwischen 5 und 25 cm ändert sie dagegen nur wenig.

Bringt man zwischen die Elektroden einen beliebig geformten Artikel, so schmiegt sich das Plasma der Glimmentladung jeder Form des Gegenstandes vollständig an, da die mittlere Weglänge der Elektronen und Gasmoleküle beim Druck von 0,5 Torr in der Größenordnung von 0,1 mm liegt.

Obwohl der Gasdruck und damit die Sauerstoffkonzentration stark herabgesetzt ist, genügt die Konzentration der aktivierten Moleküle durchaus, um in wenigen Sekunden eine weitgehende Oberflächenoxydation zu bewirken.

Alle diese elektrostatischen Verfahren arbeiten mit zu geringen Intensitäten und mit zu kurzen Zeiten, um eine genügende Dehydrierung bzw. Radikalbildung der Kohlenwasserstoffketten zu bewirken, so daß eine Vernetzung nur in geringem Maße erfolgt.

1.3. Vernetzung

Elektronenbeschuß

Mit einem Van-de-Graaff-Beschleuniger für Elektronen mit einer Spannung von 3 MV und 3 kW Strahlenleistung ist eine Vernetzung der Polyäthylenoberfläche auch bei kurzen Bestrahlungszeiten möglich¹⁴. So können bei 20 Mrad Strahlungsdosen stündlich 2000 m mit Polyäthylen ummantelte elektrische Leiter mit einem Außendurchmesser von 3 mm vernetzt werden. Durch diese Oberflächenvernetzung wird die Temperaturstandfestigkeit wesentlich erhöht.

Auch Schrumpfkunststoffe können durch Strahlenvernetzung erhalten werden¹⁵. W. SCHMIDT-LORENZ und TH. GRÜNEWALD¹⁶ untersuchten die Einwirkung von Elektronenstrahlen von 0,5 bis 25 Mrad auf Verpackungsfolien aus Nieder- und Hochdruckpolyäthylen, Polyamid, Polyurethan, Polycarbonat, Polyvinylidenchlorid und Verbundfolien. Sie stellen Kettenspaltung, Vernetzung und Oxydation fest.

¹⁴ Größte Lohn-Bestrahlungsanlage Europas, *Kunststoffe* 53 (1963) 868.

¹⁵ H. PFENNINGER, Strahlungsvernetzte Schrumpf-Kunststoffe und ihre Anwendung in der Elektroindustrie, *Techn. Rdsch.* 1965, Nr. 52.

¹⁶ W. SCHMIDT-LORENZ und TH. GRÜNEWALD, Einwirkung von Elektronenstrahlen auf Verpackungsfolien, *Kunststoffe* 53 (1963) 281 ff., 54 (1964) 359 ff. und 691 ff.

Peroxydvernetzung

Die Vernetzung von Polyäthylen geschieht über eine direkte Verknüpfung von Polymerradikalen, die unter der Einwirkung organischer Peroxyde bevorzugt an tertiären Kohlenstoffatomen (Verzweigungsstellen) entstehen. Die Bildung der Radikale geht von einer Dehydrierung des tertiären Kohlenstoffatoms aus, bei der Wasserstoff in der Hitze mit dem aus dem Peroxyd gebildeten Oxyradikal reagiert und alkoholische Folgeprodukt liefert. Daneben bilden sich noch andere, hauptsächlich flüchtige Endprodukte¹⁷. P. NOWAK und M. SAURE führten Untersuchungen mit Dicumylperoxyd und 1,4-Di-tert. Butylperoxyd-diisopropylbenzol durch¹⁸. Die Untersuchungen betrafen aber nicht nur die Oberflächenvernetzung, sondern eine durchgehende Materialvernetzung bei der Verarbeitung des Polyäthylens. Es kann somit nicht von einer Vergütung gesprochen werden.

2. Vergütung von Polyäthylen durch Oberflächenfluorierung¹⁹

Eine echte Vergütung im Sinne einer Kombination zweier nichtverträglicher Kunststoffe bietet, neben der bereits erwähnten Pfropfpolymerisation, die Fluorierung der Oberfläche eines Polyolefins, indem das Wasserstoff durch das Fluoratom ersetzt wird. Es werden so die elastischen zähen Eigenschaften des Polyolefins mit der Blockierungsfreiheit, den hydro- und oleophoben Eigenschaften, der Unlöslichkeit und der von keinem anderen Kunststoff erreichten Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit des Polytetrafluoräthylens kombiniert.

2.1. Theorie

Bei der Fluorierung von Kohlenwasserstoffketten können folgende Reaktionen entstehen:

- Austausch von Wasserstoff gegen Fluor,
- Anlagerung von Fluor an Doppelbindungen,
- Anlagerung von Fluor unter Abspaltung des Wasserstoffes in der Form von Fluorwasserstoff,
- Spaltung der Kohlenstoffkette,
- Polymerisation gebildeter Kettenradikale.

Je nach den Bedingungen bei der Fluorierung von Kohlenwasserstoffen erhält man Fluorwasserstoffe oder Spaltung der Kohlenwasserstoffkette unter Bildung eines Gemisches fluorierter Teilstücke und Polymerisate. Wird unter milden Bedingungen durch Verdünnen des Fluors mit Stickstoff gearbeitet, werden zur Hauptsache partiell fluorierte Verbindungen erhalten²⁰.

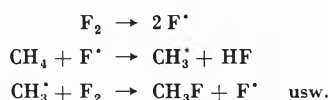
¹⁷ E. BEHR, *Kunststoffe* 53 (1963) 502 ff.

¹⁸ P. NOWAK und M. SAURE, Über Peroxyd-vernetztes Hochdruck-Polyäthylen, *Kunststoffe* 56 (1966) 390 ff.

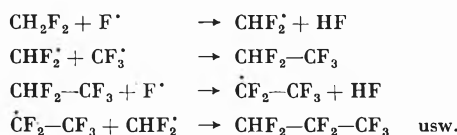
¹⁹ R. MERSTETTER, Technisch-chemische Diplomarbeit 1965 am Technikum Winterthur.

²⁰ L. A. BIGELOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 1171.

Die Fluorierungsreaktion verläuft als Radikalkettenreaktion. Die Radikalisierung des Fluors kann auf thermischem, katalytischem oder photolytischem Weg erfolgen.

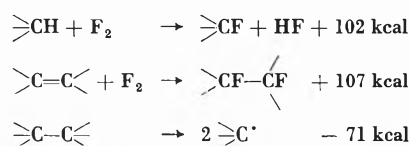


Die gebildeten Radikale können zu beliebigen Polymerisaten führen.



In dieser Art sind viele Reaktionsabläufe möglich, welche sich im allgemeinen nebeneinander abspielen²¹.

Der bei der Fluorierung von organischen Verbindungen oft auftretende heftige Reaktionsablauf ist aus den Reaktionsenthalpien der Radikalkettenreaktion leicht zu erklären. Die freiwerdende Wärmemenge ist wesentlich höher als die zur Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erforderliche Energie.



Die Bildung von unerwünschten Zersetzungsprodukten, Sekundärpolymerisaten oder Explosionen ist daher ohne weiteres verständlich, und es müssen Maßnahmen zur Steuerung des Reaktionsablaufes ergriffen werden.

Es bieten sich folgende Möglichkeiten zur Mäßigung des Reaktionsablaufes:

1. Verdünnung des Fluors mit Stickstoff (BIGELOW).
2. Durchführung der Umsetzung nach BOCKEMÜLLER²² in indifferenten Lösungsmitteln, wie Pyridin und Tetrafluor-dichlor-äthan, wodurch die Fluorkonzentration gering gehalten werden kann.
3. Gasphasenfluorierung nach BIGELOW, wobei ein Metallgitter zur Abführung der Reaktionswärme im Reaktionsraum angebracht wird.
4. Einführung des Fluors mit den Fluoriden der Übergangselemente, wie z.B. CuF_2 , CoF_3 , AgF_2 oder CeF_3 .²³

Wie aus dem Reaktionsmechanismus ersichtlich ist, muß das Fluor für den Start dissoziiert vorliegen. Bei Raumtemperatur ist der Dissoziationsgrad äußerst gering. Die Dissoziationskonstante beträgt für $\text{F}_2 \rightarrow 2\text{F} \cdot$ bei 20°C 10^{-20} Atm. Hohe Wärme kommt für die Radikalisierung von Fluor bei Polyäthylen wegen seiner Thermo-

plastizität nicht in Frage. Eine Radikalisierung durch elektrische Entladung oder über UV-Bestrahlung bietet praktisch die wenigsten Schwierigkeiten. Es wurde der Weg über die UV-Radikalisierung gewählt. Das Absorptionsspektrum des Fluors liegt zwischen 1000 bis 1400 Å.

Da die Lebensdauer des Fluorradikals beschränkt ist, kann eine Diffusion in die Oberfläche nicht erwartet werden. Für den Angriff des Fluorradikals an der Polymerkette ist es daher wichtig, die Kettenzwischenräume zu vergrößern, die Mikro-Brownsche Bewegung zu erhöhen und damit sterische Hinderungen möglichst zu eliminieren. Eine Erwärmung des Polyäthylens unterhalb seines Schmelzpunktes dürfte daher von Vorteil sein.

2.2. Apparatur

Da das Fluor im Handel nicht erhältlich war, wurde es im Laboratorium in einer eigens dafür gebauten Apparatur über eine Schmelzflußelektrolyse aus Kaliumfluorid/Fluorwasserstoff gewonnen.

Als UV-Lichtquellen dienten:

- Philips-UV-Lampe, Typ HPL E125,
- Heraeus-Niederdruck-Quecksilberdampf-Lampe Typ NK 6/20 (Max. rel. spektrale Energieverteilung des UV-Strahles bei Wellenlänge $254 \text{ m}\mu = 100$).

An die Fluorierungsapparatur wurden folgende Bedingungen gestellt:

1. Beständigkeit gegen das sehr aggressive Fluor und den bei der Fluorierung entstehenden Fluorwasserstoff.
2. Durchlässigkeit für das UV-Licht im Bereich von 1000 bis 1400 Å.
3. Temperaturbeständigkeit bei 120°C .
4. Gasdichtigkeit.
5. Kleiner Gasraum wegen möglichen Explosionen.

Als Reaktionsgefäß wurde ein einseitig offener Bleizylinder gewählt. Durch das Fluor bildet sich im Gefäßinnern eine weiße hochschmelzende Schicht von PbF_2 (Smp. $\text{PbF}_2 = 824^\circ\text{C}$), welche das Blei vor weiterem Angriff schützt.

Der Abschlußdeckel, gedichtet über einen Weichgummiring, bildete eine Plexiglasscheibe mit einer Kupferrohreinleitung für das direkt vom Elektrolyseapparat kommende Fluor und einer Kupferrohraufleitung für den gebildeten Fluorwasserstoff. Plexiglas ist für UV-Licht in allen Bereichen gut durchlässig. Allerdings liegt die oberste Temperaturstandfestigkeit unter 120°C , so daß wegen Verziehs der Platte mit der Temperatur nicht über 120°C gegangen werden durfte. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem temperaturgeregelten Ölbad geheizt. Um eine sichere Aufwärmung des Fluors zu gewährleisten, wurde die Kupferrohreinleitung bis knapp über den Gefäßboden geführt. Die UV-Lampe wurde direkt über der Plexiglasplatte montiert und mit einem querverlaufenden Luftstrom gekühlt.

2.3. Prüffolien

Hochdruckpolyäthylen mit einem mittleren Molekulargewicht von 20000 wurde in heißem Toluol gelöst, auf 90° warme Glasplatten vergossen und im Trockenschrank getrocknet. Über die Konzentration der Lösung konnte die Foliendicke festgelegt werden. Es wurden durchwegs Folien mit einer Dicke von 0,02 mm zur Prüfung verwendet. Das Herstellen der Prüffolien über die Toluollösung hatte gegenüber den extrusionsgeblau-

²¹ HADLEY und BIGELOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 3302.

²² W. BOCKEMÜLLER, *Organische Fluorverbindungen*, Stuttgart 1936.

²³ H. CADY, *Chem. Abstr.* 45 (1951) 789.

senen Folien den Vorteil, daß vollkommen unorientierte spannungsfreie Folien erhalten wurden. Im weiteren wurden gegessene Folien kalt 50% gereckt, um festzustellen, ob eine Orientierung der Ketten auf die Fluorierung einen Einfluß hat.

2.4. Experimentelle Durchführung der Fluorierung

Die Folien wurden mit Scotch-Klebern auf einer Nickelplatte (5 × 10 cm) befestigt. Die Nickelplatten erlaubten eine sofortige Abführung der Reaktionswärme.

Zunächst wurde mit Fluor, welches in verschiedenen Verhältnissen mit Stickstoff verdünnt war, gearbeitet und dabei festgestellt, daß das Polyäthylen mit dem verdünnten Fluor kaum zur Reaktion kam. Es wurde daher mit reinem Fluorgas direkt ab Elektrolysezelle gearbeitet.

Zur Untersuchung des Fluorierungsgrades wurden folgende zwei Methoden herbeigezogen:

1. *Lösungstest in Toluol*: Ein kleiner Abschnitt der fluorierten Folie wurde in 5 ml frischen Toluols bei Siedetemperatur gelöst. Es wurde festgestellt, ob die Auflösung vollständig eintrat, oder ob ein Rückstand von ungelöstem fluoriertem Polyäthylen zu beobachten war (fluorierte Kohlenwasserstoffketten sind in siedendem Toluol unlöslich). Diese Prüfung bot insofern keine eindeutige Beurteilung, als vernetztes Polyäthylen, welches kein Fluor enthält, ebenfalls schwer löslich ist.

2. *Infrarot-Absorptionsspektrogramm*: Die IR-Untersuchung (Beckman IR-SA) erlaubte die eindeutige Bestätigung, daß die beim Toluoltest positiv gefundenen Proben eine Fluorierung aufweisen und C-F-Bindungen vorliegen. Im weiteren konnten Aufschlüsse über die Strukturänderung der Makromoleküle bei der Fluorierung erhalten werden. – Zur leichteren Interpretation des IR-Diagramms wurden zwei Folien von 0,02 mm Dicke aus Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen gemessen. – Abb. 1 zeigt das Diagramm des bei den Ver-

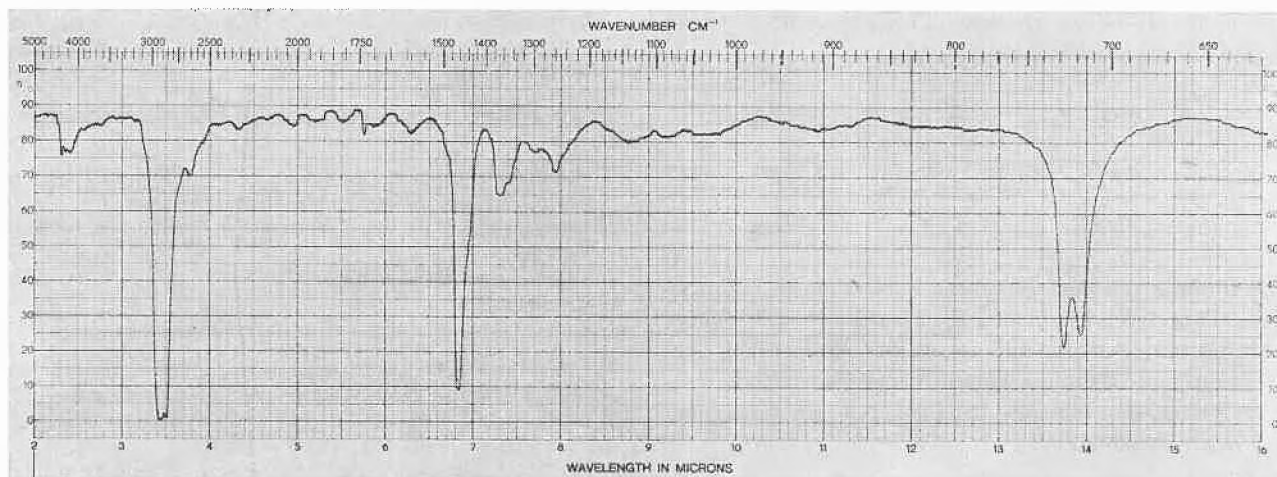


Abb. 1. Polyäthylen

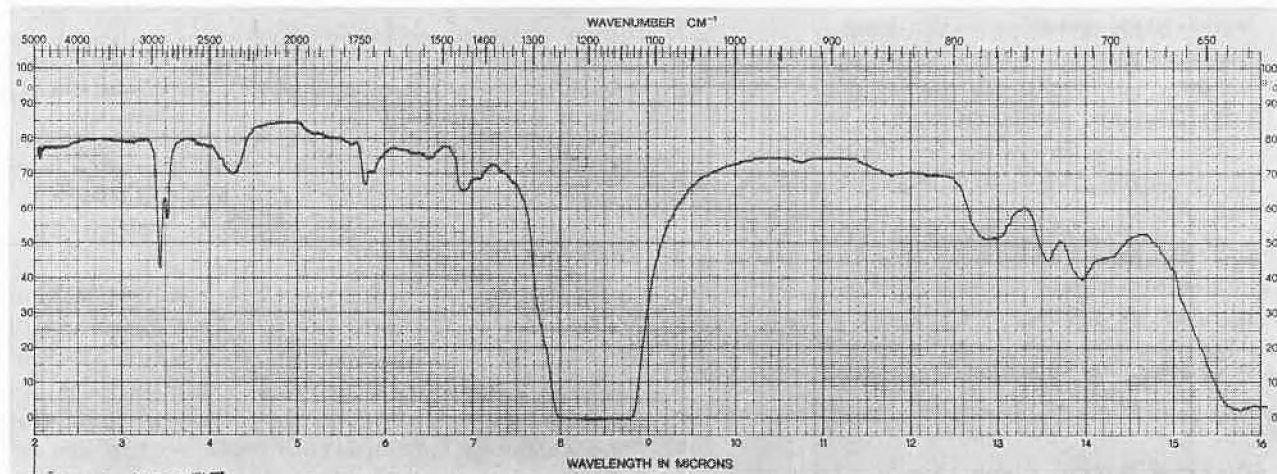


Abb. 2. Polytetrafluoräthylen

suchen verwendeten unbehandelten Polyäthylenfilmes, während Abb. 2 das Diagramm von Polytetrafluoräthylen zeigt. – Die Gegenüberstellung der beiden Diagramme ergibt das in Tabelle 1 festgehaltene Bild.

Tabelle 1. Gegenüberstellung der IR-Diagramme von Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen

Peak bei cm^{-1}	Polyäthylen	Polytetrafluoräthylen
720 } 730 }	–CH ₂ -Pendel oder Rocking-Schwingungen Aufspaltung des Dubletts wächst mit zunehmender Kristallinität	Abnahme
770	Nicht vorhanden	–C ₂ H ₂ -Gruppe als Seitenkette
1200		C–F-Bindungen. Die C–F-Gruppierung tritt mit einer sehr starken Absorption auf, so daß auch geringe Anteile nachweisbar sind
1250	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Überdeckt durch C–F-Bindungen bzw. verschwunden wegen Fluorierung
1370	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Wie oben
1470	Ebene Deformationsschwingungen der H-Atome	Gering wegen C–F
1721 } 1733 }	Carbonylgruppen	Etwas vergrößert
2940	Valenzschwingungen der –C–H der CH ₂ -Gruppen	Verringert wegen C–F

Wie aus den beiden Diagrammen und der Tabelle 1 ersichtlich, nimmt die Kristallinität bei Polytetrafluor-

äthylen, gegenüber Polyäthylen, stark ab. Die Absorption im Zusammenhang mit der Wasserstoffbindung zum Kohlenstoffatom verschwindet weitgehend zugunsten der C–F-Bindung. Die Carbonylbindungen, welche von der Herstellung, Verarbeitung oder der nachträglichen Luftoxydation herrühren, sind bei Polytetrafluoräthylen etwas vermehrt vorhanden.

Der Vergleich der Diagramme der reinen Materialien erlaubt nun die Interpretation des Erfolges einer Oberflächenfluorierung von Polyäthylen.

Untersuchungsergebnisse

Versuchsgruppe 1 und 2: Die Fluorierungsversuche mit der Philips-UV-Lampe bei 80°C und 115°C während je 1 Stunde waren erfolglos. Nach dem IR-Diagramm trat eine Fluorierung nicht ein, weil offenbar eine Radikalisierung des Fluors in unzulänglichem Maße stattfand. Im Toluoltest konnte dagegen eine teilweise Unlöslichkeit festgestellt werden, welche offenbar auf eine gewisse Oberflächenvernetzung zurückzuführen ist.

Versuchsgruppe 3: Bei einer Fluorierung während 3 ½ Stunden bei einer Temperatur von 120°C mit der Philips-UV-Lampe wurde ein gewisser Erfolg erhalten. Bis auf einen kleinen Rest zersetzte sich die Folie, schmolz zum Teil auf dem Nickelblechträger auf und kondensierte sich zum Teil an der Plexiglasplatte als klebrige harzartige Tropfen. – Das noch erhaltene Folienstückchen war klebrig und zeigte im IR-Spektrogramm geringe Anteile einer C–F-Bindung, starke Abnahme der Pendelschwingungen der –CH₂-Gruppen bzw. Verkürzung der CH₂-Folge in der Kette und ein Verschwinden der Kristallinität (Abb. 3). Im weiteren nehmen die Carbonylgruppen stark zu, da, bedingt durch die Apparatur und die Versuchsanordnung, eine geringe Luftverunreinigung des Fluors möglich war. Da beim Angriff von Sauerstoff, neben den Doppelbindungen, vornehmlich tertiäre Kohlenstoffatome bevorzugt werden, ist der Rückgang der tertiären Bindungen bei 1370 cm^{-1} verständlich. Diese Erscheinungen erlauben den Schluß, daß durch das UV-Licht die Erwärmung und die lange Reaktionszeit eine Krackung, Oxydation, Radikalisierung und Vernetzung der Ketten eingetreten ist. Die Forcierung der Radikalisierung des Fluors über die Temperatur brachte somit keinen Erfolg. Die

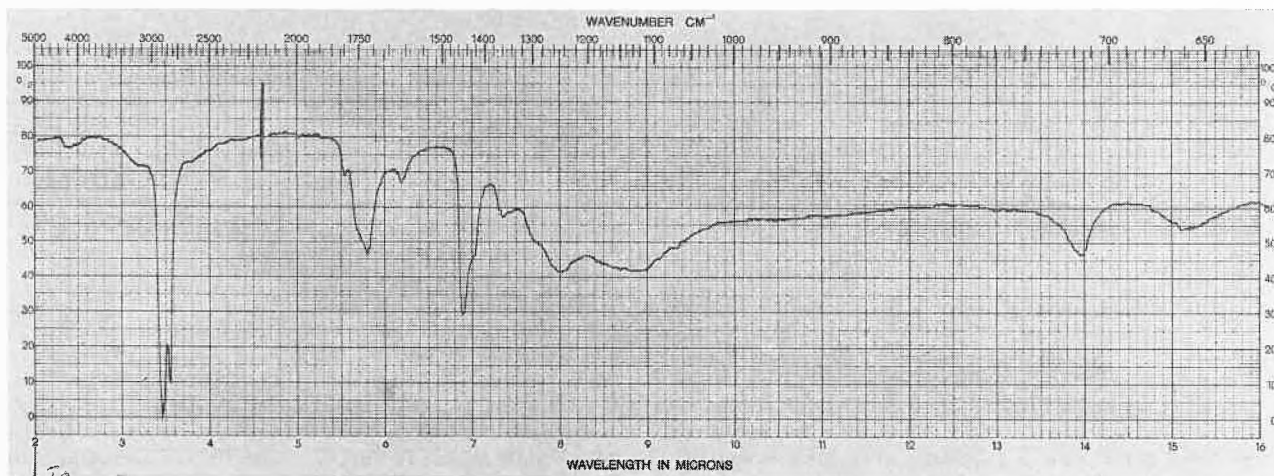


Abb. 3. Versuch 3

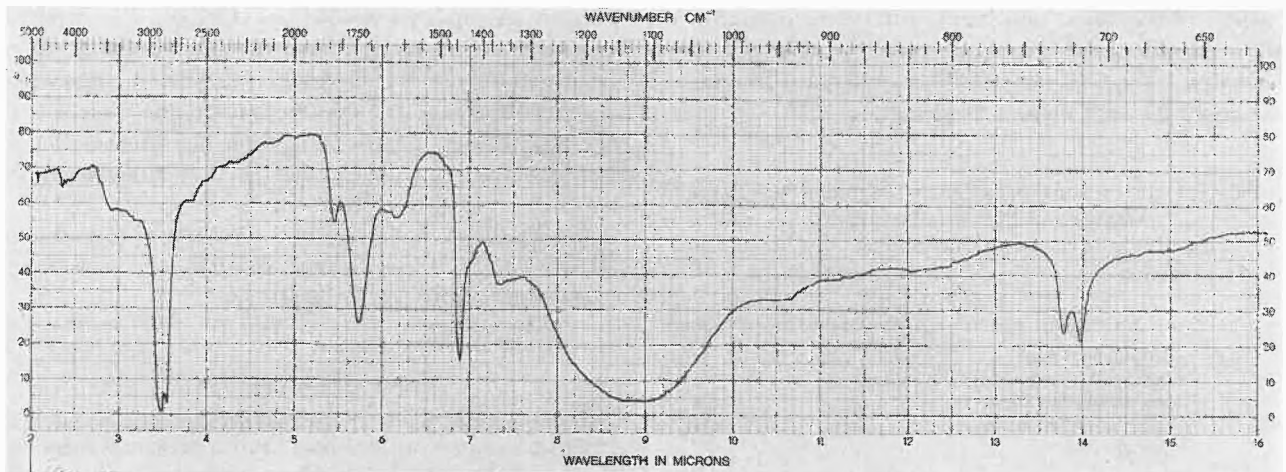


Abb. 4. Versuch 4: Klare Folie

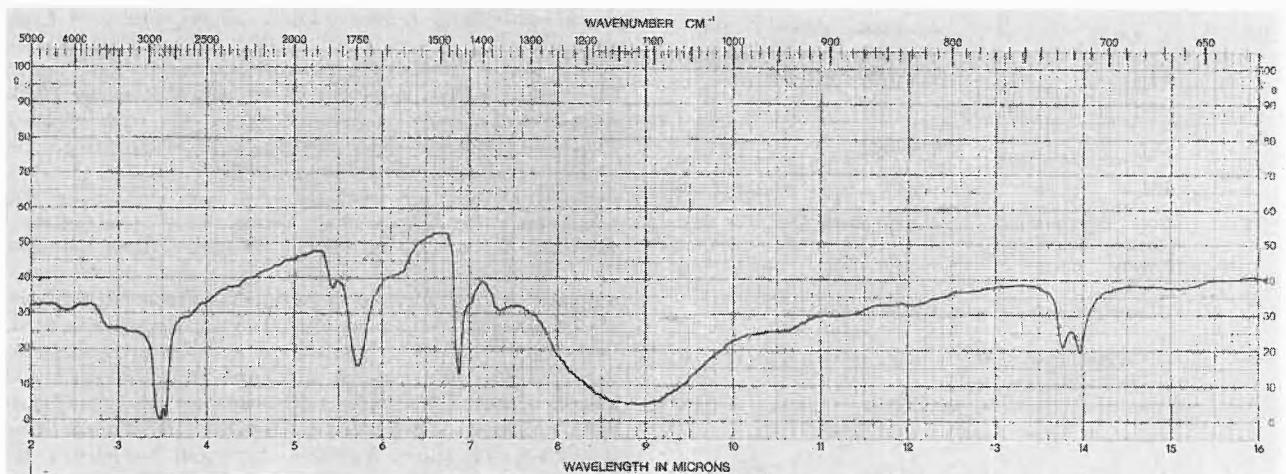


Abb. 5. Versuch 4: Trübe Folie

folgenden Versuche wurden daher mit einer stärkeren UV-Lampe durchgeführt.

Versuchsgruppe 4: Die Belichtung bei diesen Versuchen erfolgte mit der Hg-Dampflampe bei 90°C während 3½ Stunden. Die erhaltene Folie ist stellenweise trüb und hat, ähnlich dem Polytetrafluoräthylen, einen antiadhäsiven Griff. – Das IR-Spektrogramm zeigt, daß eine merkliche Fluorierung eintritt (Abb. 4 und 5). Die Carbonylgruppen nehmen wegen der Oxydation deutlich zu. – Die Gegenüberstellung der Diagramme von klaren und getrübten Folienstellen (Abb. 4 und 5) zeigt keine Unterschiede. Bei der getrübten Folie ist lediglich eine erhöhte Streuung der IR-Strahlen festzustellen. – Der Toluolttest ergibt eine vollständig unlösliche Folie. Ein Unterschied zwischen der unorientierten und der verreckten Folie konnte nicht festgestellt werden. – Die Erhöhung der Intensität der UV-Strahlung ergab somit eindeutig eine Vermehrung der Fluorradikale und damit eine stärkere Oberflächenfluorierung. – Die Temperaturerniedrigung um 30°C eliminierte die Krackung des Polyäthylens.

Versuchsgruppe 5: Fluorierung bei 100°C während 5½ Stunden und Belichtung mit der Hg-Dampflampe. Wie Abb. 6 zeigt, ändert sich das IR-Diagramm mit Ausnahme einer etwas geringeren Carbonyl-Bildung kaum. (Es wurde versucht, durch bessere Spülung des Reaktionsgefäßes mit Fluor den mit der Polyäthylenfolie eingeschleppten Sauerstoff zu verdrängen.) Eine stärkere Fluorierung wurde nicht erreicht, weil sie sich nur auf die Oberfläche auswirken kann. Ein Unterschied zwischen der unorientierten und der verreckten Folie konnte auch hier nicht festgestellt werden (Abb. 7).

Versuchsgruppe 6: Fluorierung bei 100°C während 1 Stunde und Belichtung mit der Hg-Dampflampe. – Das IR-Diagramm (Abb. 8) zeigt eine bedeutende Absorptionsabnahme im C–F-Bereich. – Der Toluolttest zeigt ein Anlösen der Folie, allerdings in geringerem Maße als bei der unbehandelten Polyäthylenfolie. Das Diagramm ist dem des reinen Polyäthylens sehr ähnlich, zeigt aber eine deutliche, wegen der Existenz vieler Isomere sehr breite Absorption zwischen 1000 und 1200 cm⁻¹, welche der C–F-Bindung entspricht.

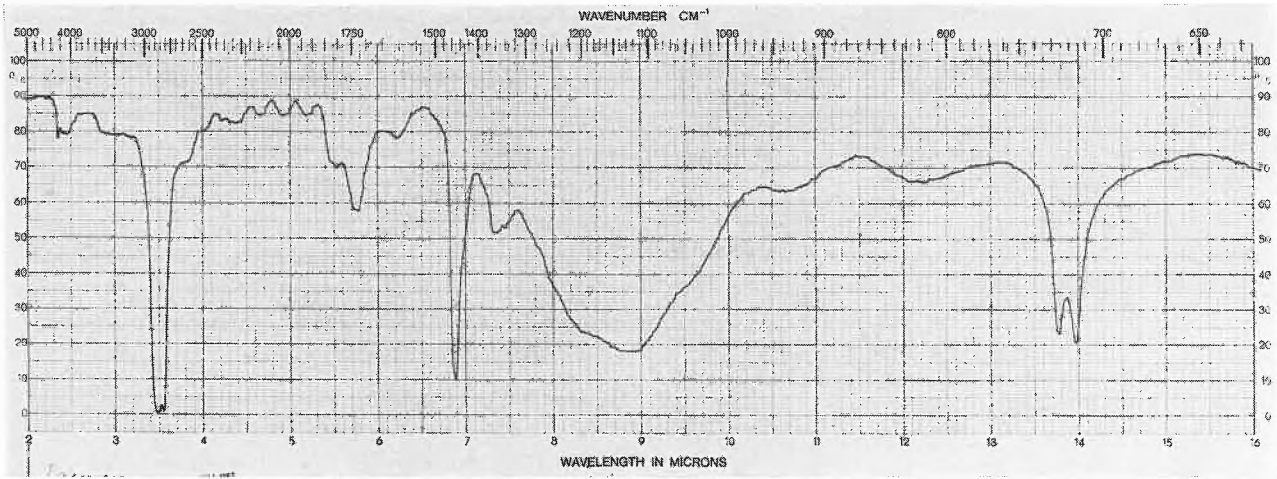


Abb. 6. Versuch 5: Folie unverstreckt

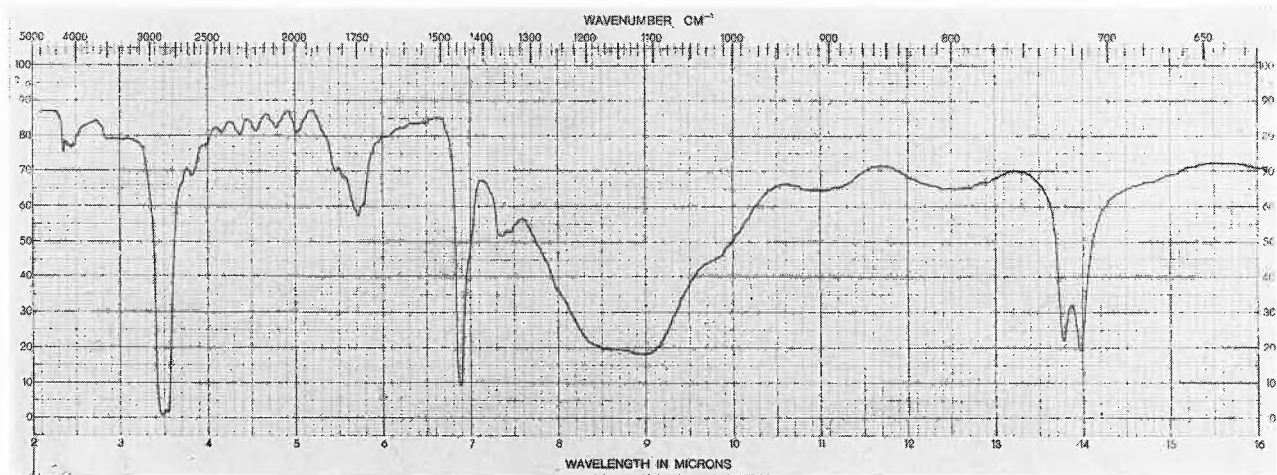


Abb. 7. Versuch 5: Folie 50% verstreckt

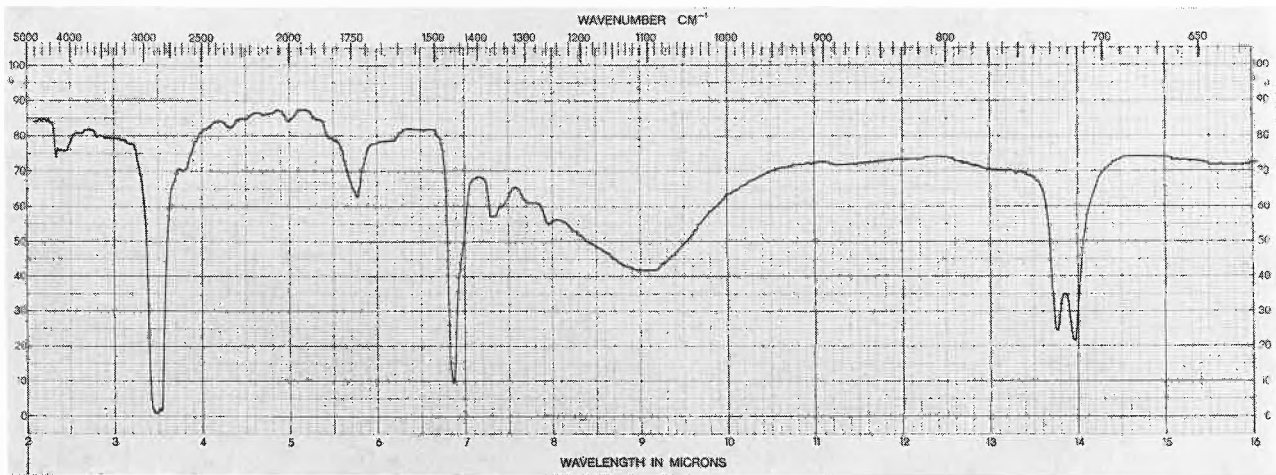


Abb. 8. Versuch 6

3. Zusammenfassung

Wie aus den Untersuchungen und den Resultaten hervorgeht, ist eine Steigerung der Radikalisierung des Fluors über die Temperatur, wegen der Thermoplastizität des Polyäthylens, nicht möglich. Die Lösung besteht in der Intensivierung der UV-Strahlung.

Die Oberflächenfluorierung ist nicht nur abhängig von der Intensität der UV-Strahlung, sondern auch von der Zeit. Durch eine intensivere UV-Strahlung oder eine andere Bestrahlungsart, welche eine stärkere Radikalisierung des Fluors, eventuell verbunden mit einer Radikalisierung der Kettenmoleküle bewirkt, kann die Zeit wesentlich verkürzt werden.

Interessant wären Versuche mit beschleunigten Elektronen oder γ -Strahlen.

Versuche zur Radikalisierung des Fluors und der Kunststoffoberfläche durch beschleunigte Elektronen und γ -Strahlen sind im Gang, die Resultate werden in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt.

Ein Einfluß der Verstreckung auf die Fluorierungsintensität konnte nicht festgestellt werden.

Die erhaltene Oberflächenfluorierung ergibt ein total anderes Verhalten der vergüteten Oberfläche gegenüber dem unvergüteten Polyäthylens. Die wesentlichsten Eigenschaftsänderungen sind die folgenden:

- Erhöhte Chemikalienbeständigkeit,
- Unlöslichkeit in Lösungsmitteln,
- Erhöhung der Wärmestandfestigkeit,
- Unentflammbarkeit,

- Adhäsionsarme Oberfläche, ähnlich dem Polytetrafluoräthylen.
- Zu den bereits bestehenden hydrophoben kommen die oleophoben Eigenschaften.

Die Oberflächenfluorierung führt zu keinen Schrumpfeffekten wie die Vernetzung, was für viele Anwendungen vorteilhaft ist.

Sofern es gelingt, die Fluorierungszeiten wesentlich zu verkürzen, ergeben sich interessante parktische Anwendungen. Abschließend seien daher einige Anwendungsmöglichkeiten aufgeführt:

1. Oberflächenvergütung von Kabelisolationen für thermisch beanspruchte Leiter.
2. Oberflächenvergütung von Monofilfäden für Filtergewebe zur Filtrierung von Suspensionen vom Öl/Wasser-Typ, z. B. Abwasserschlamms, Farbstoffsuspensionen usw.
3. Oberflächenvergütung von Monofilfäden für Transportbänder.
4. Oberflächenvergütung von Lagerschalen.
5. Oberflächenvergütung von Zahnrädern.
6. Oberflächenvergütung von Verpackungsfolien für Fette.

Für die Kontrolle der Auswertung der IR-Diagramme danke ich Herrn Prof. Dr. HEDIGER, Eglisau, bestens.

K. TANNER

Technikum Winterthur

Untersuchungen an römischen Wandmalereien*

Summary

Fragments of Roman wall painting from Switzerland have been investigated by electron microscopy, X-ray and electron diffraction, electron microprobe analysis and by X-ray fluorescence spectroscopy. X-ray fluorescence showed that the significant elements of the pigments were copper, calcium and silicon for blue, and iron for yellow, red, brown and light green specimens, respectively. By X-ray diffraction and selected area electron diffraction Egyptian Blue $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ could be evaluated. Red pigments give X-ray patterns of Hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. From microprobe analyses, the author considers yellow pigments to be Ochres (Kaolinite with traces of $\alpha\text{-FeOOH}$) and light green pigments Glauconite, a clay mineral containing Fe^{2+} and K^+ . The structure of the painting was evaluated and compared with VITRUV's instructions. The technical quality of the specimens described seems to be much lower than that of specimens from Italy, which have been described in the literature.

B. KAPOSSY¹ veröffentlichte 1966 die Rekonstruktion von Wandmalereien aus zwei römischen Villen in der

Schweiz, von denen die eine 1941 in Münsingen und die andere 1947 im Hinterbohl bei Hölstein BL entdeckt worden war. Über die Pigmente und den Aufbau der Fragmente vorerst der Hölsteiner Villa wird nachfolgend berichtet (ein Übersichtsartikel ist andernorts in Vorbereitung²).

Seit der Arbeit von W. KLINKERT³ weiß man, daß sich das römische Wandbild von modernen Fresken auch in der Herstellungsweise unterscheidet. Während ein modernes Fresko von der Mauer bis zum Malgrund immer feinkörnigere Putzschichten enthält, ist die Abfolge der Korngröße beim klassischen antiken Fresko-Wandbild gerade umgekehrt (Abb. 1). Bis zu sieben aufeinanderfolgende Putzschichten, die gegen außen (vom Mauerwerk weg) immer grobkörniger werden und nur zuäusserst wieder ausgeglichen sind, begünstigen das Heraussdiffundieren des Wassers; während moderne Fresken

* Vorgetragen vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 2. Februar 1968.

¹ B. KAPOSSY, Römische Wandmalereien aus Münsingen und Hölstein, *Acta Bernensia* 4 (1966).

² R. GIOVANOLI, Untersuchungen an Fragmenten von römischen Wandmalereien, *Jb. Schweiz. Ges. Ur- u. Frühgeschichte* (Basel), im Druck. Dasselbst ausführliche Bibliographie.

³ W. KLINKERT, Bemerkungen zur Technik der pompejanischen Wanddekoration, *Mitt. dtsch. arch. Inst., Röm. Abt.* 64 (1957) 111.

demnach von außen nach innen trocknen, ist beim antiken Wandbild das Gegenteil der Fall. Der Malgrund bleibt daher sehr lange feucht, und die mit Kalkmilch angeriebenen Pigmente verbinden sich mit dem noch nicht abgebindenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ des feuchten Malgrunds sehr innig und dauerhaft.

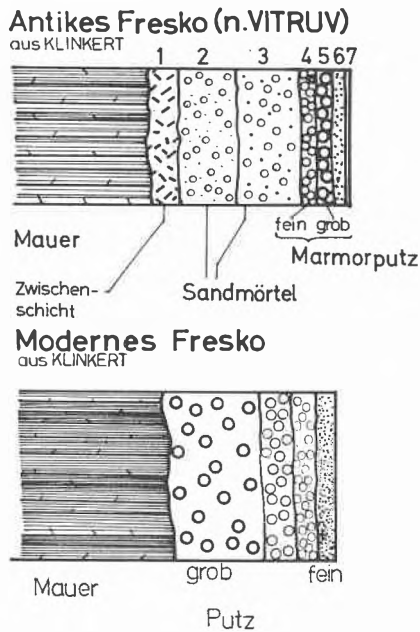


Abb. 1. Schematische Darstellung des Aufbaus antiker bzw. moderner Freskowandbilder

Die in dieser Arbeit untersuchten Malereifragmente – nachstehend werden diejenigen aus Hölstein besprochen – bestehen aus Bruchstücken von 10 bis 20 cm Durchmesser und 2 bis 3 cm Stärke. Die vorkommenden Farbtöne können auf die Grundfarben Blau, Weinrot, Lichtgrün, Gelb und endlich auf das Weiß des Kalkstucks zurückgeführt werden. Alle blauen Fragmente sind stark ankorrodiert, die roten in geringerem Ausmaß, und die übrigen sind gut erhalten.

Durch Röntgenfluoreszenz wurde folgender Elementbestand ermittelt:

- im Kalkputz Ca (Begleitelement: Sr) und Si,
- in blauen Pigmentschichten Cu, Ca, Si,
- in roten Pigmentschichten Fe, Si, Ca (ferner Spuren von Cu),
- in gelben und grünen Schichten Spuren von Fe, sonst wie reiner Kalkputz.

Durch Röntgenbeugung, teilweise nach dem Herauslösen des Hauptbestandteils aller Pigmentschichten, des Kalks, konnten die Pigmente $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) und $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (Ägyptischblau) identifiziert werden. Alle anderen farbgebenden Körper sind dagegen jenseits der röntgenographischen Erfassungsgrenze. Durch Elektronenbeugung konnten an grünen und gelben Fragmenten

vermittelt Extraktions-Oberflächenabdrücken Tonminerale nachgewiesen werden, während in blauen Fragmenten die (hho)-Zone des Ägyptischblaus aufgefunden wurde.

Für die Untersuchung mit der Elektronen-Mikrosonde CAMECA des Laboratoriums für Mikro-Röntgenspektroskopie der Universität Bern (Leitung: Professor W. NOWACKI) wurden aus den Fragmenten herausgebrochene Stücke von $\frac{1}{2}$ bis 1 cm Durchmesser quer angeschliffen und poliert. Danach konnten Aufnahmen im Fluoreszenzlicht der jeweiligen Elemente aufgenommen werden; hier wird (in Abb. 2) als Beispiel ein rotes Fragment gezeigt. Die hellen Stellen geben den Ort des Elementvorkommens an. Man erkennt die hier etwa $40\ \mu$ starke Pigmentschicht, in der sich alles Eisen, die Hauptmenge des Siliciums, aber nur vereinzelt Spuren von Kupfer vorfinden. Das Calcium tritt vor allem in den unter der Pigmentschicht liegenden Putzschichten in Erscheinung.

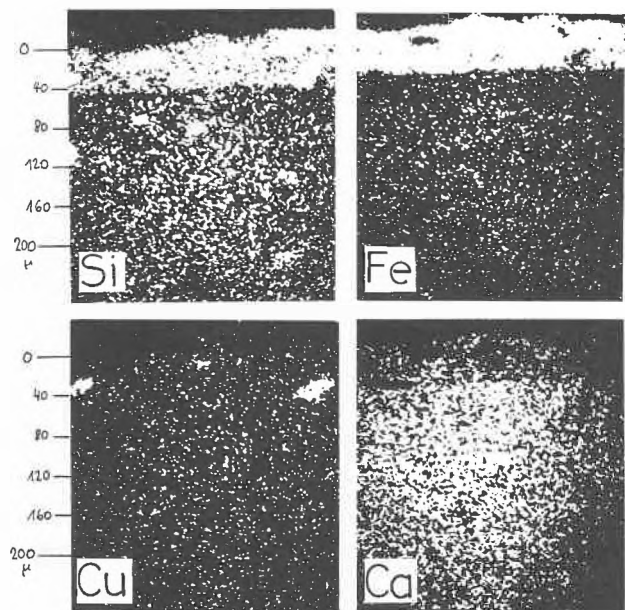


Abb. 2. Querschnitt durch ein rotes Wandbildfragment aus Hölstein; Bilder im Fluoreszenzlicht des jeweiligen Elements (gleicher Ausschnitt). CAMECA-Mikrosonde

Analoge Aufnahmen an weiteren Malereifragmenten zeigen, daß die Pigmentschicht bei blauen Proben durchwegs sehr dick und heterogen aufgebaut ist, während an gelben und grünen Proben bedeutend dünnere und sehr homogene Pigmentschichten zu finden sind. Ein Beispiel für die gute Einarbeitung einer grünen Pigmentschicht in den Malgrund bietet Abb. 3; hier wird die Elementkonzentration als Profil in willkürlichen Einheiten als Funktion der Schichttiefe dargestellt. Der parallele Verlauf der Eisen- und Kaliumkonzentration und die Abwesenheit von Kupferverbindungen gestatten insgesamt den Schluß, daß der farbgebende Körper hier das Tonmineral Glaukonit (Grünerde) ist. Wegen der sehr

dünnen Pigmentschicht und der gegenüber dem Hauptbestandteil Kalk sehr geringen Konzentration des Glaukonits konnte röntgenfluoreszenzspektrometrisch nur das Eisen, nicht aber das Kalium nachgewiesen werden (vgl. oben).

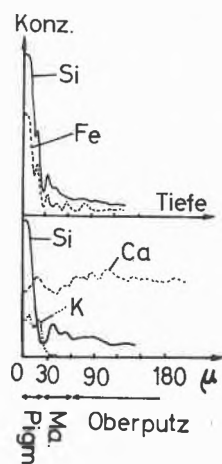


Abb. 3. Konzentrationsprofil eines lichtgrünen Wandbildfragments aus Hölstein. Pigm. = Pigmentschicht; Ma. = Marmorkalkputz. CAMECA-Mikrosonde

Übrigens muß in diesem Falle das Silicium in zwei verschiedenen Phasen (Kristallarten) vorliegen, da es unter der Pigmentschicht, im Oberputz, nochmals auftritt, obwohl hier kein Glaukonit vorliegen kann. Auf Grund der röntgenographischen Befunde handelt es sich bei dem in der Tiefe angezeigten Silicium mit Sicherheit um Quarz, d. h. um Sandkörner.

Gesamthaft darf gesagt werden, daß die gelben und grünen Farbtöne echte antike «Fresco Buono»-Technik im Sinne KLINKERTS (bzw. VITRUVS) darstellen, daß die blauen Fragmente dagegen kaum mehr einer echten

Fresko-Technik entsprechen, während die roten Fragmente eine Zwischenstellung einnehmen. Es ist nun nicht einzusehen, weshalb ein und derselbe Handwerker die eine Farbe und ihren Auftrag beherrscht und die andere gar nicht; die Unterschiede im Auftrag müssen ihren Grund in der Sache haben. Nach synthetischer Herstellung des Ägyptischblaus, dessen spektroskopische Untersuchung A. LUDI⁴ besorgte, konnten wir die Angaben der Alten bestätigen: Das grobkristalline Rohprodukt erleidet beim Zermörsern eine erhebliche Abschwächung der Farbtiefe (ohne daß sich das Absorptionsspektrum ändert). Die blauen Fragmente müssen somit in voller Absicht dick und mit einem zusätzlichen Bindemittel bemalt worden sein, weil andernfalls eine feinkörnigere und in der Farbtiefe unbefriedigende Fraktion des Ägyptischblaus hätte verwendet werden müssen. Auch diejenigen roten Fragmente, die kleine Anteile von Ägyptischblau enthalten, sind demnach absichtlich dicker ausgeführt.

Schließlich kann gesagt werden, daß die vier vorgefundenen Schichten (Pigment, 20 bis 100 μ; Marmorkalkputz, etwa 20 μ; Oberputz, etwa 1 mm; Unterputz 2 bis 3 cm) nicht an die technische Qualität der besten Vorbilder, etwa in Pompeji, heranreichen.

Der Autor ist Herrn G. BURRI und Herrn H. RUDOLF (Laboratorium für Mikro-Röntgenspektroskopie der Universität Bern), Fräulein E. ETTINGER, Herrn W. FAHRER und Herrn A. PORTMANN (Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Bern) für ihre Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

R. GIOVANOLI

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

⁴ A. LUDI und R. GIOVANOLI, Die Lichtabsorption von $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$; Cu^{2+} in planar quadratischer Koordination, *Naturwiss.* 54 (1967) 88.

Zur heterogenen Katalyse der Bildung von Fluorophosphaten*

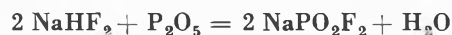
Summary

The incubation time of the reaction of NH_4HF_2 with P_4O_{10} —37 minutes at room temperature—can be reduced by the presence of aqueous vapour and by the catalytic action of several metals. This reduction depends on the degree of humidity and the active surface of the metal catalyst added. PO_3F^{2-} , PO_2F_2^- and $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$ ions were shown to be the reaction products by means of cellulose chromatography.

Einleitung

Um reines, für reaktionskinetische Untersuchungen geeignetes Natriumdifluorophosphat darzustellen, setz-

ten RYSS und TUL'CHINSKII¹ Natriumhydrogenfluorid** mit Phosphorpentoxid bei 110 bis 320°C um, wobei neben der gewünschten Reaktion



noch Nebenreaktionen stattfanden, die zur Bildung von Dinatriummonofluorophosphat, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, führten. Mischungen mit dem Molverhältnis $\text{NaHF}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 3, 4$

** Nach Abschluß unserer Untersuchungen wurde dieselbe Reaktion von den gleichen Autoren auch mit Kaliumhydrogenfluorid durchgeführt².

¹ I. G. RYSS und V. B. TUL'CHINSKII, *Zh. Neorg. Khim.* 7 (1962) 1313 und *Russ. J. Inorg. Chem.* 1962, 677.

² V. B. TUL'CHINSKII, I. G. RYSS und V. I. ZUBOV, *Zh. Neorg. Khim.* 11 (1966) 2694.

* Eingegangen am 9. Februar 1968.

und 6 lieferten 58, 67 und 78% der theoretischen Menge an NaPO_2F_2 . Denselben Reaktionsverlauf beobachtet man, wenn an Stelle von NaHF_2 Ammoniumfluorid eingesetzt wird³. Wegen der andersartigen Löslichkeitsverhältnisse kann jedoch das entstehende Ammoniumdifluorophosphat nicht in reiner Form isoliert werden.

Da wir diesen Typus von Reaktionen auf die Reihe der Arsenverbindungen übertragen wollten, schien es von Interesse, die optimalen Bedingungen für die Synthese von Fluorophosphat zu ermitteln. Es war zu erwarten, daß bei Verwendung des tiefer schmelzenden Ammoniumsalzes an Stelle von NaHF_2 die Reaktion unter mildereren Bedingungen einzuleiten ist. Deshalb versuchten wir, die Umsetzung mit Ammoniumhydrogenfluorid, NH_4HF_2 , durchzuführen. Tatsächlich ließ sich diese Umsetzung durch Erhitzen auf nur etwa 60 °C einleiten. Bei Versuchen, die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen durchzuführen, zeigte es sich zudem, daß sie durch Metalle und Wasserdampf in erheblichem Maß katalysiert wird.

Bei der dünn- und papierchromatographischen Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigte es sich, daß neben den obenerwähnten Ionen PO_2F_2^- und PO_3F_2^- zusätzlich noch das Difluorodiphosphat-Ion, $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$, entstanden war. VAN WAZER *et al.*⁴ hatten dieses Ion im System $\text{P}_4\text{O}_{10}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ vermutet. Diese Vermutung konnte auf Grund der Untersuchungen von STÖLZER und SIMON⁵, die 1963 $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$ auf anderem Wege herstellen und in Form verschiedener Salze isolieren konnten, bestätigt werden.

Experimentelles

Phosphorpentoxid, Ammoniumfluorid, Ammonium- und Kaliumhydrogenfluorid waren Merck-Präparate. Das Ammoniumhydrogenfluorid wurde während 12 h im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet, die anderen Fluoride im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid.

Da bei Festkörperreaktionen die Größe der Oberfläche der reagierenden Substanzen eine wesentliche Rolle spielt, wurde zur Ermittlung der Korngröße-Verteilung des Ammoniumhydrogenfluorids eine Analysensiebung in der Prüfsiebmaschine «Laviv ST 52» durchgeführt. Die Siebdauer betrug 10 min und die Einwaage 30 g (Tabelle 1, Abb. 1).

Tabelle 1. Siebanalyse des verwendeten Ammoniumhydrogenfluorids

Sieb DIN 4188 [mm]	Klassenrückstand [g]	Rückstand [%]	Rückstandssumme R [%]
+ 0,8	1,1	3,7	3,7
+ 0,5	3,7	12,3	16,0
+ 0,25	12,5	41,7	57,7
+ 0,2	4,9	16,3	74,0
+ 0,16	4,5	15,0	89,0
+ 0,1	2,9	9,7	98,7
+ 0,063	0,4	1,3	100,0

³ W. LANGE, *Chem. Ber.* 62 (1929) 786.

⁴ D. P. AMES, S. OHASHI, C. F. CALLIS und J. R. VAN WAZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 6350.

⁵ C. STÖLZER und A. SIMON, *Chem. Ber.* 96 (1963) 288.

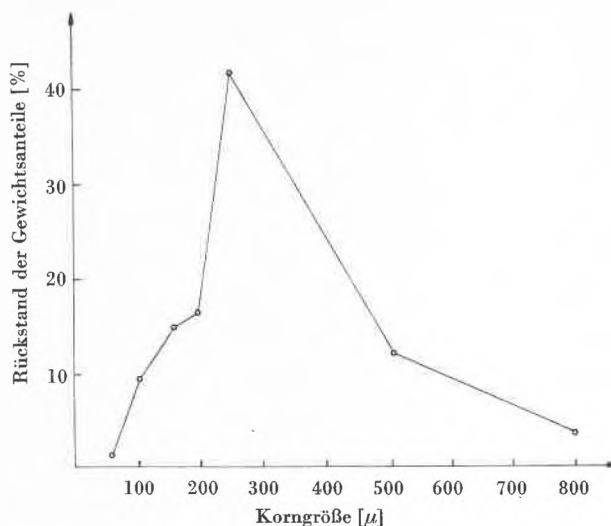


Abb. 1. Kornverteilung des verwendeten Ammoniumhydrogenfluorids

Die Reaktion zwischen NH_4HF_2 und P_2O_5 wurde einmal in einem Porzellantiegel, dann aber in einem Platintiegel ausgeführt. Dabei machten wir die Beobachtung, daß im Porzellantiegel das Gemisch auf etwa 60 bis 70 °C erwärmt werden mußte, im Platintiegel jedoch die Reaktion schon bei Raumtemperatur einsetzte, was offenbar auf eine Katalyse durch Platin beruhte. Um den Einfluß des Platins und anderer Metalle bei dieser Reaktion zu studieren, brachten wir daraufhin die Reaktionsmischung in einem Teflonbecher in Gegenwart von verschiedenen Metallen zur Reaktion. Bei diesen Versuchen stellten wir fest, daß die Reaktionszeit von Art und Oberfläche des katalysierenden Metalls, außerdem aber auch noch von der Luftfeuchtigkeit abhängig ist.

Als Katalysatoren wurden Metallplättchen von rechteckiger Form verwendet. Diese wurden vor jedem Versuch mit einem Poliertuch (SIA) behandelt, mit trockenem Äther gewaschen und in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrt. Magnesium wurde in Form von Spänen verwendet, die mit trockenem Äther gewaschen und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet wurden.

Für die Durchführung der Versuche wurden jeweils Mischungen mit dem Molverhältnis $z = \text{NH}_4\text{HF}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2, 3$ und 4 verwendet; die Einwaagen betragen jeweils 1,80 g P_2O_5 (0,012 Mol) und 1,44 g NH_4HF_2 (0,025 Mol) für $z = 2$, 2,16 g NH_4HF_2 (0,037 Mol) für $z = 3$ und 2,88 g NH_4HF_2 (0,050 Mol) für $z = 4$.

Zum Vergleich führten wir die Reaktion auch mit NH_4F^3 (Molverhältnis $z = 3$) und KHF_2^2 ($z = 4$) unter den gleichen Bedingungen durch. Die Einwaagen betragen 1,80 g P_2O_5 (0,012 Mol) und 1,38 g NH_4F (0,037 Mol) bzw. 3,95 g KHF_2 (0,050 Mol). Die Mischungen der beiden Komponenten wurden zunächst in einem Teflonbecher unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Ansätze mit Ammoniumfluorid und Kaliumhydrogenfluorid zeigten unter diesen Bedingungen auch nach mehreren Tagen keine Reaktion, während NH_4HF_2 mit P_2O_5 sich ohne sichtbare Gas- und Wärmeentwicklung nach 2 bis 3 Tagen, je nach Molverhältnis, umgesetzt hatte. Die Reaktionsprodukte wurden dünn- und papierchromatographisch nachgewiesen (s. u.).

In einer zweiten Versuchsreihe wurde versucht, dieselben Reaktionsgemische in Gegenwart von Metallen umzusetzen. Die beiden Komponenten wurden während 3 min in einer verschlossenen Polyäthylenflasche gut durchgemischt und die Mischung über den in einem Teflonbecher (Durchmesser = 3,5 cm) vorgelegten Katalysator gleichmäßig verteilt.

Gemessen wurde der Zeitraum zwischen dem Beschicken des Reaktionsgefäßes mit den Edukten und dem Eintritt der sehr heftig verlaufenden Reaktion, im folgenden Inkubationszeit genannt, ferner die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit des Raumes, in dem die Versuche durchgeführt wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Wurden verschiedene Mischungen der Edukte P_4O_{10} und NH_4HF_2 bei Raumtemperatur der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so trat nach einer Einwirkungszeit von 30 bis 48 min (Tabelle 4) eine sehr heftige Reaktion unter starker Wärme- und Gasentwicklung ein, und es bildeten sich dabei klare Schmelzen. Noch kürzere Inkubationszeiten wurden ermittelt, wenn die Reaktion zudem noch in Gegenwart von Metallen durchgeführt wurde. In den Tabellen 2 und 3 sowie in Abb. 2 sind einige Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 2. Der Einfluß von Wasserdampf und von Platin + Wasserdampf auf die Inkubationszeit für verschiedene Mischungen von Ammoniumhydrogenfluorid und Phosphorpentoxid. Temperatur: 22°C. Relative Luftfeuchtigkeit: 61%

Molverhältnis z	Katalysator	Oberfläche des Pt-Blechtes [cm ²]	Inkubationszeit ^a [min]
2	Wasserdampf	—	29
3	Wasserdampf	—	21
4	Wasserdampf	—	16
2	Pt + Wasserdampf	8	23
3	Pt + Wasserdampf	8	15
4	Pt + Wasserdampf	8	11

^a Die Inkubationszeiten waren innerhalb ± 1 min reproduzierbar.

Tabelle 3. Einfluß verschiedener Metalle auf die Inkubationszeit für die Mischung von Ammoniumhydrogenfluorid und Phosphorpentoxid mit dem Molverhältnis $z = 2$ in Gegenwart von Wasserdampf. Temperatur: 22°C. Relative Luftfeuchtigkeit: 56 bis 58%

Katalysator	Oberfläche bzw. Menge [cm ²] bzw. [g]	Inkubationszeit ^a [min]
—	—	37
Fe	8	31
Ni	8	28
Cu	8	21
Zn	8	28
Pt	8	21
Au	6	22
Mg ^b	0,3	21

^a Die Inkubationszeiten waren innerhalb ± 1 min reproduzierbar.

^b Bei diesem Versuch konnte beobachtet werden, wie sich die Partikeln des Gemisches zuerst um den Mg-Span ordneten und wie dann von hier aus die Reaktion einsetzte.

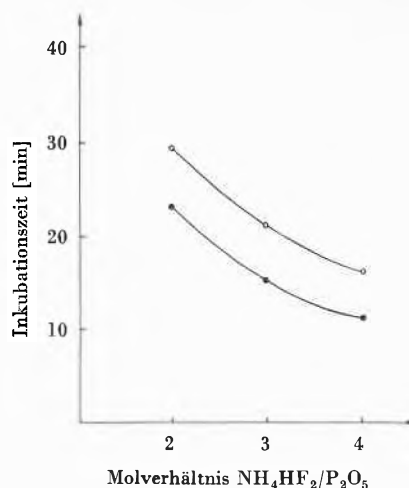
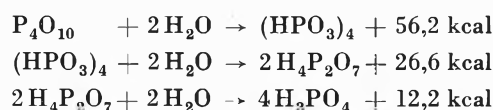


Abb. 2. Abhängigkeit der Inkubationszeit vom Molverhältnis NH_4HF_2/P_2O_5 in Gegenwart von Wasserdampf \circ — \circ und Wasserdampf + Platin \bullet — \bullet .

Um näheren Aufschluß über einen möglichen Reaktionsmechanismus gewinnen und den Einfluß der Wärmetönung einer Hydratation des P_4O_{10} ⁶



abschätzen zu können, wurde 1. die Temperatur der Mischungen während der Inkubationszeit gemessen, 2. die Reaktion unter Feuchtigkeitsausschluß durch Temperaturerhöhung ausgelöst und 3. die Menge Wasser bestimmt, die von den verschiedenen Mischungen bis zum Ende der Inkubationszeit aufgenommen wurde.

In den Mischungen mit $z = 2$ und 3 konnte eine nur geringe (um 2°C), in derjenigen mit $z = 4$ überhaupt keine Temperaturerhöhung festgestellt werden. Im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen reagieren alle Mischungen erst beim Erwärmen auf etwa 60°C. Außerdem betrug das Molverhältnis Phosphorpentoxid/adsorbierter Wasserdampf 18 für die Mischung mit $z = 2$ und 27 für jene mit $z = 3$, während in Mischungen mit $z = 4$ eine analoge Bestimmung wegen des raschen Eintritts der Reaktion nicht durchführbar war; nach Ablauf der Reaktion war jedoch der adsorbierte Wasserdampf durch die von der Reaktion verursachte Gewichtsabnahme durch Gasentwicklung gerade kompensiert.

Die als Katalysatoren wirkenden Metalle büßen – mit Ausnahme von Platin – nach dreimaligem Gebrauch ihre Aktivität ein, vielleicht infolge Ausbildung einer Fluoridschicht. Andererseits trat eine Verkürzung der Inkubationszeit ein, wenn der Katalysatoranteil, d.h. die Metalloberfläche bzw. der Gehalt an Wasserdampf, vergrößert wurde (Tabelle 4).

⁶ J. R. VAN WAZER, *Phosphorous and its Compounds*, Interscience Publishers, New York 1958, Band I.

Tabelle 4. Abhängigkeit der Inkubationszeiten von der Platin-
oberfläche und vom Wasserdampfgehalt. Temperatur: 22°C,
Mischungen mit $z = 2$

Pt-Oberfläche [cm ²]	Relative Luftfeuchtigkeit [%]	Inkubationszeit [min]
2	57	32
4	57	26
8	57	22
—	50	48
—	56	37
—	62	30

In Mischungen aus NH_4F und P_4O_{10} vom Molverhältnis $z = \text{NH}_4\text{F} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3$ konnte bei Zusatz von Platin und in Anwesenheit von Wasserdampf auch nach mehreren Stunden keine Umsetzung festgestellt werden, während in Mischungen aus KHF_2 und P_4O_{10} mit dem Molverhältnis $z = \text{KHF}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 4$ in mehrere Stunden dauernder Reaktion eine Umsetzung beobachtet wurde. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Reaktivität der verschiedenen Fluoride von der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung abhängig ist, die im NH_4F besonders ausgeprägt und im NH_4HF_2 schwächer als im KHF_2 ⁷ ist. Ein Bildungsmechanismus kann auf Grund dieser ersten, orientierenden Ergebnisse nicht angegeben werden.

Zur Chromatographie von Fluorophosphaten

Wie bereits erwähnt, ergaben die dünn- und papierchromatographischen Untersuchungen der Schmelzen die Anwesenheit der Ionen PO_2F_2^- , PO_3F_2^- , $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$ und PO_4^{3-} .

Papierchromatographisch wurden Fluorophosphate bereits von KOLDITZ und FELTZ⁸, von VAN WAZER *et al.*⁴ und von STÖLZER und SIMON⁵ unter Benutzung saurer und schwach ammoniakalischer⁸ sowie auch stark ammoniakalischer⁵ Fließmittel erfaßt. Bezüglich des sauren Fließmittels (75 ml Isopropanol, 25 ml Wasser,

5 g Trichloressigsäure, 0,3 ml 20-prozentiger Ammoniak) und des stark ammoniakalischen Fließmittels (60 ml *n*-Propanol, 30 ml 25-prozentiger Ammoniak, 10 ml Wasser) wurde auf die Erfahrung dieser Autoren zurückgegriffen. Letzteres wurde zur Trennung der Ionen $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ und $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$ verwendet, die im sauren Chromatogramm den gleichen R_f -Wert aufweisen⁵.

Für die Trennung der Fluorophosphate benutzten wir Celluloseplatten (beschichtet mit Cellulosepulver Macherey, Nagel MN 300) und zu Vergleichszwecken das Papier Schleicher & Schüll Nr. 2043 a. Auf dem Papier chromatographierten wir etwa 15 h bei 20 bis 22°C aufsteigend; die gefundenen R_f -Werte stimmten mit den aus der Literatur⁵ bekannten überein.

Auf den Celluloseplatten betrug die Entwicklungszeiten 2 h (ammoniakalisches Fließmittel) bzw. 3 h (saurer Fließmittel) bei 20 bis 22°C aufsteigend. Die Identifizierung erfolgte durch die Molybdänblaureaktion nach HANES und ISHERWOOD⁹, mit folgendem Sprühreagens: 1 g Ammoniummolybdat, 85 ml Wasser, 10 ml HCl 1N, 5 ml 60-prozentiger Perchlorsäure. Die Platten wurden besprüht, und das Molybdänblau durch kurze Bestrahlung mit UV-Licht entwickelt.

Auf den Dünnschichtchromatogrammen war die Sequenz der aufgetrennten Ionen dieselbe wie auf den Papierchromatogrammen. Folgende R_f -Werte wurden aus vielen Versuchen ermittelt:

Ion	PO_2F_2^-	PO_3F_2^-	$\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2^{2-}$	PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
R_f sauer	0,83	0,67	0,54	0,78	0,48
R_f ammoniakalisch	0,83	0,40	0,64	0,21	0,10

Herrn Professor S. FALLAB und den Herren Dres. H. J. HELLER (J. R. Geigy AG) und B. PRIJS danken wir für ihr Interesse an dieser Arbeit.

W. FRINGELI, E. CLASS und H. ERLÉNMEYER†

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

⁷ L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 418.

⁸ L. KOLDITZ und A. FELTZ, *Z. anorg. allg. Chem.* 293 (1957) 155.

⁹ C. S. HANES und F. A. ISHERWOOD, *Nature* (London) 164 (1949) 1107.

Kristalliner Komplex von Kaliumrhodanid mit Valinomycin, einem Antibiotikum hoher Kaliumionenselektivität. EMK-Messungen an künstlichen Membranen*

Summary. EMF measurements on liquid membranes show a highly selective interaction of the antibiotic valinomycin with K^+ compared with Na^+ . A crystalline 1:1 complex of valinomycin with potassium thiocyanate has been prepared.

Wie früher gezeigt werden konnte^{1,2,3} ergeben sich durch EMK-Messungen an künstlichen Membranen An-

¹ Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Chimia* 20 (1966) 436.

² Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Microchem. J.* 12 (1967) 125.

³ H.-K. WIPF, LAVINIA A. R. PIODA, Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 377.

* Eingegangen am 13. März 1968.

haltungspunkte über die Kationenselektivität von Antibiotika (vgl. auch⁴). Diese Selektivitätsreihenfolgen laufen parallel zu den entsprechenden Komplexbildungskonstanten^{3,5,6} wie auch zu dem ionenspezifischen Verhalten dieser Antibiotika in Lebermitochondrien⁷⁻¹³.

Zur Messung derartiger Selektivitätsreihenfolgen hat sich vor allem die folgende Meßkette bewährt:



Der Aufbau der Indikatorelektrode ist in der Abbildung wiedergegeben. Das Antibiotikum wird als 0,5 bis 1,0 mm dicker Film (Membran) als Lösung (z. B. in Tetrachlor-

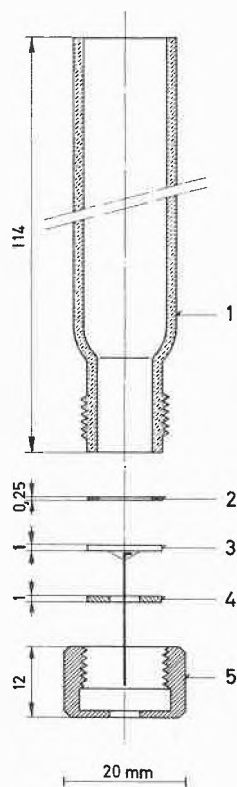


Abb. 1. 1 = Glasrohr mit Gewinde, 2 = Ring aus Polyäthylen, 3 = Silberplatte mit angelöteter Elektrodenableitung, 4 = Gummiring, 5 = Teflonhülse

- ⁴ P. MUELLER und D. O. RUDIN, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 26 (1967) 398.
⁵ M. M. SHEMYAKIN, YU. A. OVCHINNIKOV, V. T. IVANOV, V. K. ANTONOV, A. M. SHKROB, I. I. MIKHALEVA, A. V. EVSTRATOV und G. C. MALENKOV, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 29 (1967) 834.
⁶ LAVINIA A. R. PIODA, H. A. WACHTER, R. E. DOHNER und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1373.
⁷ C. MOORE und B. C. PRESSMAN, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 15 (1964) 562.
⁸ B. C. PRESSMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 53 (1965) 1076.
⁹ R. S. COCKRELL, E. J. HARRIS und B. C. PRESSMAN, *Biochemistry* 5 (1966) 2326.
¹⁰ S. N. GRAVEN, H. A. LARDY, D. JOHNSON und A. RUTTER, *Biochemistry* 5 (1966) 1729.
¹¹ S. N. GRAVEN, H. A. LARDY und A. RUTTER, *Biochemistry* 5 (1966) 1735.
¹² M. HÖFER und B. C. PRESSMAN, *Biochemistry* 5 (1966) 3919.
¹³ B. C. PRESSMAN, E. J. HARRIS, W. S. JAGGER und J. H. JOHNSON, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 58 (1967) 1949.

kohlenstoff) auf die Silberplatte 3 aufgebracht und mit Meßgut überschichtet. Je nach Antibiotikum und Probelösung ergeben sich 10 bis 60 Minuten nach Auswechseln des Meßgutes stabile EMK-Werte.

Einzelheiten über die eingesetzte Referenzelektrode finden sich an anderer Stelle². Für jeweils 0,1 M wässrige Lösungen¹⁴ der Chloride der untersuchten Kationen er-

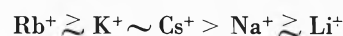
gaben sich für eine künstliche Membran aus Valinomycin^{15, 16, 17} (etwa 0,1 M in CCl_4) relativ zum Lithiumion die in der Tabelle wiedergegebenen EMK-Werte.

Tabelle 1. EMK-Werte von Meßkette (1) für Valinomycin bei 25°C in mV

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
0	5 ± 4	43 ± 3	50 ± 4	42 ± 4

Die angegebenen Fehlergrenzen sind die Standardabweichungen.

Dementsprechend ist die Selektivitätsreihenfolge:



Sie steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten von Valinomycin in Lebermitochondrien¹⁰ sowie mit EMK-Messungen an Lipidmembranen⁴. Erwartungsgemäß liegen die Komplexbildungskonstanten von Valinomycin mit Kalium- deutlich über denen mit Natriumionen^{3,5}.

In Analogie zur Herstellung von kristallinen Komplexen von Nonactin⁶, Monactin⁶, Enniatin A³ und Enniatin B³ mit Alkalisalzen (vgl. auch⁵) ist im Hinblick auf die Röntgenstrukturanalyse ein kristallines 1:1-Addukt von Valinomycin mit Kaliumrhodanid isoliert worden. Die Infrarotspektren des Produktes unterscheiden sich deutlich von jenen der Ausgangsmaterialien.

Experimentelles

Valinomycin-Kalium-Rhodanid

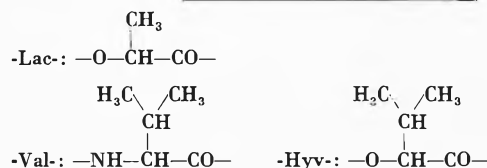
Eine Lösung von 9,4 mg Kaliumrhodanid in 1 ml Aceton wurde bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von 108,1 mg Valinomycin in 2 ml Aceton getropft. Der kristalline Ein-

¹⁴ Die Lösungen wurden mit Triäthanolamin (etwa 1,0 M) und Essigsäure (etwa 0,5 M) auf pH = 8 gepuffert.

¹⁵ H. BROCKMANN, M. SPRINGORUM, G. TRÄXLER und I. HÖFER, *Naturwiss.* 50 (1963) 689.

¹⁶ M. M. SHEMYAKIN, N. A. ALDANOVA, E. I. VINOGRADOVA und M. YU. FEIGINA, *Tetrahedron Letters* 28 (1963) 1921.

¹⁷ Valinomycin: $\text{---}[\text{-L-Lac-L-Val-D-Hyv-D-Val-}]_3\text{---}$



dampfrückstand wurde in etwa 3 ml warmem Essigester gelöst, worauf sich beim Stehenlassen feine Nadeln bildeten. Ausbeute: 89,1 mg (73,8% der Theorie). Zur Reinigung wurde dieses Rohprodukt aus Essigester fraktioniert umkristallisiert. Smp. 253 bis 254°C (Valinomycin Smp. 175 bis 176°C).

C ₅₅ H ₉₀ N ₇ O ₁₈ SK	ber.	C 54,68	H 7,45	N 8,11	K 3,23%
	gef.	C 54,64	H 7,45	N 8,07	K 3,36%

IR-Spektrum (CHCl ₃)	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	$\tilde{\nu}_{\text{SCN}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C=O Ester}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Amid I}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Amid II}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C-O Ester}}$
Valinomycin	3310	—	1755	1655	1535	1180
und 3390 (Schulter)						
Valinomycin · KSCN	3310	2060	1740	1655	1535	1195

Die IR-Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 125 aufgenommen.

Die Potentialmessungen erfolgten mit Hilfe eines integrierenden Digitalvoltmeters (Modell DY-2401 C der Hewlett-Packard Co., Palo Alto, California, USA). Als Impedanzwandler am Eingang des Digitalvoltmeters diente ein Gleichstrom-Meßverstärker Typ 71 S der Firma Knick, Berlin 37 (Deutschland).

Die C, H, N-Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt, wobei ein Perkin-Elmer-Modell 240 Elemental Analyzer eingesetzt wurde.

Die vorliegende Arbeit ist durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 4312) unterstützt worden. Herrn PD Dr. W. KELLER-SCHIERLEIN danken wir für die Überlassung des Valinomycins.

LAVINIA A. R. PIODA, H.-K. WIPF und W. SIMON

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Zur Frage der Potentialumkehr im Korrosionselement Eisen/Zink*

In kalten natürlichen Wässern wird Eisen durch Zink gegen einen Korrosionsangriff kathodisch geschützt. Bei Temperaturen über 60°C kann sich Zink in Trinkwässern bisweilen spontan passivieren, so daß unter diesen Bedingungen in einem Korrosionselement Eisen/Zink das Eisen angegriffen wird. Dieser als Potentialumkehr bekannte Effekt wurde mit elektrochemischen Methoden vor allem von KAESCHE¹ untersucht. Der Morphologie und der Struktur der im Zusammenhang mit der Potentialumkehr gebildeten Deck- und Schutzschichten wurde bisher kaum Beachtung geschenkt.

Da am passiven Zink der kathodische Teilvorgang der Sauerstoffdepolarisation abläuft, ist die Vermutung naheliegend, daß eine Schicht aus *n*-leitendem Zinkoxid wesentlich zu einer Potential- und Stromumkehr im Korrosionselement Eisen/Zink beitragen muß. Wie das Experiment zeigt, ist jedoch eine bloße Zinkoxidbedeckung für eine Potentialumkehr nicht hinreichend. Es müssen zusätzlich die Bildungsbedingungen eines weiteren Korrosionsproduktes garantiert sein, das durch seine Morphologie befähigt ist, anodische Bezirke gegen die Außenlösung weitgehend abzuschließen. Zudem muß der Stabilitätsbereich dieses Korrosionsproduktes im Vergleich zu Zinkoxid zu tieferen *pH*-Werten hin erweitert sein. Wir erinnern uns², daß an anodischen Stellen Zinkionen in die Lösung diffundieren, während sich zur Ladungskompensation gleichzeitig H⁺-Ionen zur Anode hin bewegen. Durch die lokal erhöhte H⁺-Konzentration wird eine schon vorhandene Zinkoxidschicht abgebaut, was zu einer Vergrößerung der Lokalanoden führt. Eine

wirksame Abdeckung einer Lokalanode ist somit nur durch ein Korrosionsprodukt gewährleistet, das bei vergleichsweise tiefen *pH*-Werten beständig ist. Diese Anforderung erfüllt in natürlichen Wässern das Pentazinkhexahydroxiddicarbonat (PZHC)³.

Zur experimentellen Überprüfung dieser Überlegungen wurden Korrosionsversuche an Zink (Reihe A) sowie an Eisen/Zink-Elementen (Reihe B) in Lösungen mit bestimmtem Hydrogencarbonatgehalt unter vorgegebenem Kohlendioxidpartialdruck bei Temperaturen von 40 bis 80°C durchgeführt. Die Lösungen (H₂O, 5 · 10⁻³ M und 10⁻¹ M NaHCO₃) wurden mit einem Gemisch von 1% Kohlendioxid in Sauerstoff bzw. mit reinem Sauerstoff durchspült. Die Versuche dauerten jeweils 44 Stunden.

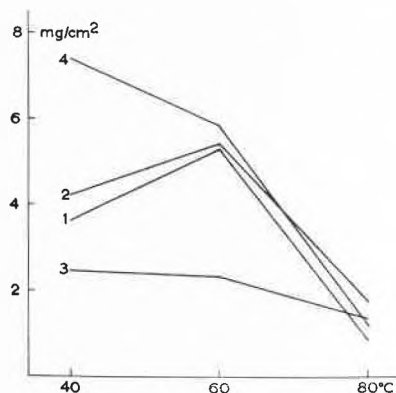


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Gewichtsverluste von Zinkblechen in verschiedenen Lösungen (Versuchsreihe A). Versuchsdauer: 44 Stunden. 1: H₂O mit O₂ durchspült; 2: H₂O mit 1% CO₂ in O₂ durchspült (gleiche Gasspülung auch für 3 und 4); 3: 5 · 10⁻³ M NaHCO₃; 4: 10⁻¹ M NaHCO₃

* Eingegangen am 14. März 1968.

¹ H. KAESCHE, *Heizung - Lüftung - Haustechn.* 13 (1962) 332. Ausführliche Literaturangaben zu diesem Problem finden sich in W. WIEDERHOLT, *Korrosionsverhalten von Zink*, Band 2: Verhalten von Zink in Wässern, Metall-Verlag, Berlin 1965.

² W. FEITKNECHT, *Werkstoffe u. Korros.* 6 (1955) 556.

³ R. GRAUER und W. FEITKNECHT, *Corros. Sci.* 7 (1967) 629.

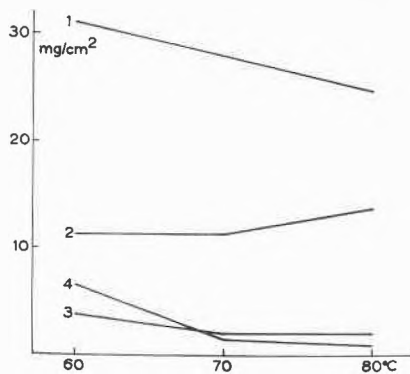


Abb. 2. Gewichtsverluste von Zinkblechen in Kontakt mit Eisenblechen gleicher Oberfläche (Versuchsreihe B). Versuchsbedingungen wie bei Abb. 1

Die bei den einzelnen Versuchen ermittelten Gewichtsverluste der Zinkproben sind aus den Abbildungen 1 und 2 ersichtlich. Die Bleche der Versuchsreihe A bedecken sich in den Lösungen ohne Hydrogencarbonatzusatz mit einer Oxidschicht, die mit steigender Temperatur kompakter und dünner wird. In den Lösungen 3 und 4 bestehen die Schichten aus PZHC. Sie sind bei 80°C ebenfalls dichter als bei tieferen Temperaturen. Stellenweise sind diese Proben nur mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt; an solchen Stellen erscheinen sie blank. In leitender Verbindung mit Eisen (Reihe B) bleibt das Zink in den hydrogencarbonatfreien Lösungen stets anodisch. Dementsprechend wird die Zinkauflösung verstärkt, und es bilden sich dicke Ablagerungen von Oxid, die ausgehende Lochfraßstellen locker abdecken. In den hydrogencarbonathaltigen Lösungen ist das Zink gegenüber dem Eisen anfänglich ebenfalls anodisch. Im Verlauf

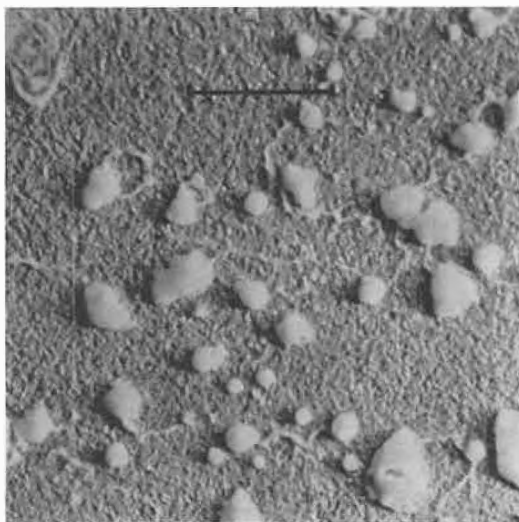


Abb. 3. Oberfläche eines Zinkblechs nach der Potentialumkehr. 44 Stunden 70°C, $5 \cdot 10^{-3}$ M NaHCO_3 in Kontakt mit Eisen. Zwischen den PZHC-Halbkugeln, die ursprüngliche Lokalanoden überdecken, liegt eine dünne Zinkoxidschicht, deren Eigenfarbe nicht erkennbar ist. --- 1 mm

etwa einer Stunde wechselt jedoch der Korrosionsstrom die Richtung oder er sinkt auf Null ab. Die Zinkbleche bleiben dabei weitgehend blank. Nur einzelne Stellen sind mit PZHC überdeckt (Abb. 3).

Während sich bei 80°C in der sauerstoffdurchspülten Lösung auf dem isolierten Zink eine weitgehend gleichmäßige Oxidschicht ausbilden kann, wird eine solche Schicht, ausgehend von kleinen anodischen Bezirken, im Kontakt mit Eisen abgebaut, weil durch die verstärkte anodische Strombelastung die Zinkauflösung erhöht und damit der pH-Wert an den Lokalanoden herabgesetzt wird. Die anodischen Bezirke weiten sich aus, bis schließlich ein stationärer Zustand erreicht wird. In Gegenwart von Hydrogencarbonat wird dagegen die Ausdehnung der Lokalanoden verhindert, weil die austretenden Zinkionen unmittelbar vor der Anode als PZHC gefällt werden. Die Wirkung dieser in feinen, ineinander verfilzten Schuppen anfallenden Verbindungen beruht somit auf einer Hemmung des Anodenvorgangs, so daß schließlich auf dem Zink nur noch Kathodenvorgänge an den mit dünner Zinkoxidschicht bedeckten Anteilen ablaufen können. Das Zink wird also nach der Bildung des PZHC gegenüber dem Eisen kathodisch. Anhäufungen von PZHC an ursprünglichen Lokalanoden lassen sich nicht nur, wie in Abb. 3 gezeigt, lichtmikroskopisch, sondern an isolierten Oxidschichten auch elektronenmikroskopisch bis zu kleinsten Dimensionen nachweisen (Abb. 4).

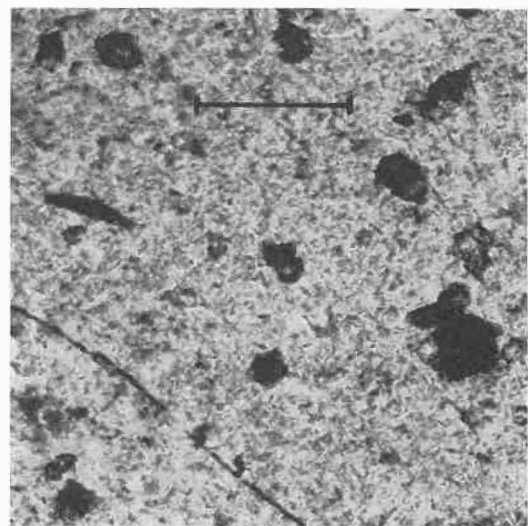


Abb. 4. Isolierte Zinkoxidschicht von der Probe in Abb. 3. Kleinste Lokalanoden sind durch Anhäufungen von PZHC überdeckt. --- 1 μ

Die Potentialumkehr im Korrosionselement Eisen/Zink wird also durch eine submikrokristalline gleichmäßige Bedeckung mit *n*-leitendem Zinkoxid verursacht, wobei die Fehlstellen in dieser Schicht durch nichtleitendes PZHC abgedeckt werden. Die Ausbildung gleichmäßiger dünner Zinkoxidschichten wird durch Temperatursteigerung wesentlich begünstigt.

Dieses Modell ist durch weitere Untersuchungen zu verfeinern, da vorläufig eine Anzahl von Fragen offen bleibt. Völlig ungeklärt ist insbesondere die Ursache der von KAESCHE¹ beschriebenen temperaturabhängigen Potentialschwankungen. Für die begünstigende Wirkung von Nitraten auf die Potentialumkehr⁴ steht eine befriedigende Erklärung ebenfalls noch aus. Über weitere

Versuche soll zu gegebener Zeit in *Corrosion Science* berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT danken wir für anregende Diskussionen. Die Arbeit wurde finanziell vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

R. GRAUER und K. BLASER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Notiz zur Darstellung des Spirohexans* Spirozyklische Verbindungen, XII¹

Im Jahre 1960 stellte DONALD E. MCGREER² Spirohexan (III) aus 1,1-Bis-jodmethyl-cyclobutan und Zink nach einer von D. E. APPLEQUIST, G. F. FANTA und B. W. HENRICKSON³ modifizierten Gustavson-Reaktion dar. Sieben Jahre vorher versuchten YA. M. SLOBODIN und M. V. BLINOVA⁴ die Darstellung von III durch Reduktion des aus 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclobutan und PBr₃ erhaltenen Dibromids II mit Zinkstaub. Als einziges Produkt isolierten sie in 76prozentiger Ausbeute Methylen-cyclopentan. Nach DONALD E. MCGREER² könnte die Entstehung von Methylen-cyclopentan durch Umlagerung von II bei der Enthalogenerierung oder durch Erweiterung des Cyclobutan-Rings bei der Umsetzung von 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclobutan mit PBr₃ erklärt werden.

Nach den guten Erfahrungen, die wir bei der Synthese von Trispiro [2,1,1,2,1,1] undecan und Pentaspiro [2,1,1,1,1,2,1,1,1] heptadecan aus 2,2,6,6-Tetra-brommethyl-spiro [3,3] heptan bzw. 2,2,10,10-Tetra-brommethyl-trispiro [3,1,1,3,1,1] tridecan und Zinkstaub gemacht hatten⁵, wandten wir uns der Enthalogenerierung von II zu. Wir behandelten 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclobutan-ditosylat⁶ (I) mit LiBr in sied. Aceton, um durch dieses schonende Verfahren⁷ eine Ringerweiterung auszuschießen. Das in 71prozentiger Ausbeute erhaltene II – verschieden im Brechungsindex von dem der russischen Autoren⁴ – setzten wir mit Zinkstaub in wässrigem Äthanol nach G. GUSTAVSON⁸ um und erhielten nach dem Aufarbeiten eine Flüssigkeit, die Brom-Lösung schwach entfärbt. Das Gaschromatogramm⁹ zeigt

drei Vorbanden, eine Hauptbande und eine nachfolgende Nebenbande. Durch Vergleich der Retentionszeiten konnten die drei Vorbanden dem Vergällungsmittel des verwendeten Äthanol zugeschrieben werden. Durch Behandlung der Substanz mit Brom bei –20°C und Abdestillieren der nicht bromierten Produkte konnte im Gaschromatogramm der Anteil der Nebenbande verringert werden, jedoch nicht der Anteil der drei Vorbanden.

Durch präparative Gaschromatographie an einer Sili-congummisäule bei 65°C konnte die Hauptsubstanz analysenrein erhalten werden. Das IR-Spektrum war verschieden von den IR-Spektren¹⁰ der möglichen Umlagerungsprodukte Methylen-cyclopentan, 1-Methyl-cyclopenten-(1) und 2-Methyl-penten-(1). Es zeigt Banden¹¹ bei 3090, 3010 und 1006 cm⁻¹, die sich dem Cyclopropan-Ring und solche bei 988 und 920 cm⁻¹, die sich dem Cyclobutan-Ring zuordnen lassen. DONALD E. MCGREER² beschreibt das IR-Spektrum des Spirohexans (III) frei von Banden der Region 1500–2800 cm⁻¹, was wir – abgesehen von Oberschwingungen bei etwa 2000 cm⁻¹ – ebenfalls beobachten konnten. Es ist somit sicher, daß es sich bei unserer Hauptsubstanz um reines III handelt. Damit wird die Annahme des kanadischen Autors² bestätigt, daß bei der von YA. M. SLOBODIN und M. V. BLINOVA⁴ durchgeführten Umsetzung des 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclobutans mit PBr₃ bereits Ringerweiterung eingetreten sein muß.

Experimenteller Teil

1,1-Bis-brommethyl-cyclobutan (II)

In einem 1-Liter-Rundkolben (Rückflußkühler und CaCl₂-Rohr) werden 31 g I⁶ und 20 g wasserfreies LiBr in 500 cm³ abs. Aceton gelöst und 25 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird vom ausgefallenen Lithiumtosylat abgesaugt und das Filtrat mit 1,5 l Wasser versetzt. Man trennt das ausgeschiedene II, das schwerer als Wasser ist, ab und extra-

* Eingegangen am 15. März 1968.

¹ XI. Mitteilung: E. BUCHTA und A. KRÖNIGER, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

² *Can. J. Chem.* 38 (1960) 1638.

³ *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1715.

⁴ *J. allg. Chem.* 23 (1953) 1994 [*Chem. Abstr.* 49 (1955) 3835 f].

⁵ Spirozyklische Verbindungen, X: E. BUCHTA und W. MERK, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

⁶ E. BUCHTA und K. GEIBEL, *Liebigs Ann. Chem.* 648 (1961) 36.

⁷ HOUBEN-WEYL-MÜLLER, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Band V/4, S. 409, Verlag Thieme, Stuttgart 1960.

⁸ *J. prakt. Chem.* [2] 36 (1887) 300.

⁹ 2-m Hexaäthylenglykoldimethyläther-Säule, 19°C, 50 cm³ Helium/sec.

¹⁰ DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim, Nr. 7392, 4705, 3268.

¹¹ Die Zuordnung der Banden wurde vorgenommen nach L. J. BELLAMY, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955.

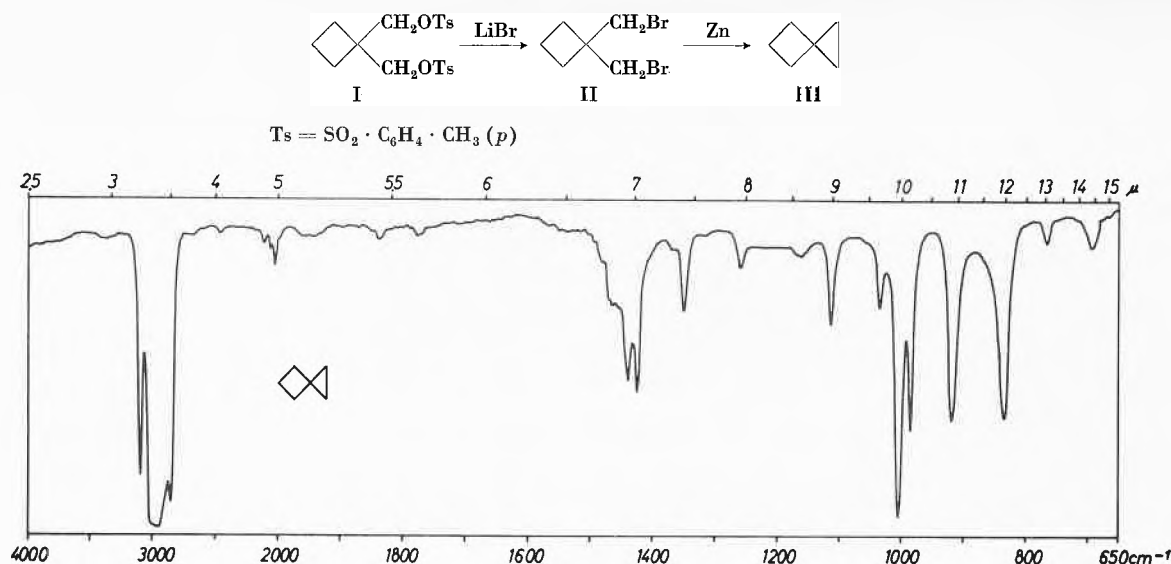


Abb. 1. IR-Spektrum von III, Kap.-Film 100%

hiert die Wasser/Aceton-Phase dreimal mit Äther. Die organischen Phasen werden vereinigt, über CaCl_2 getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert, zuletzt im Vakuum. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert, wobei die Öltemperatur 125°C nicht übersteigen darf (heftige Zersetzung!). Man erhält 12,5 g (71% der Theorie) farbloses Öl vom Sdp._{1,5} 65° ; n_D^{20} 1,5310.

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (MG: 242,0). Ber.: C 29,78, H 4,16, Br 66,05; gef.: C 29,84, H 4,12, Br 65,98.

Spirohexan (III)

In einen 250-cm^3 -Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter) gibt man 60 cm^3 Äthanol und 10 cm^3 Wasser. Dann erhitzt man unter Rühren zum Sieden, gibt 10 g analysereinen Zinkstaub hinzu, läßt 10 g II zutropfen, spült mit 30 cm^3 Äthanol nach und hält 6 Stunden unter kräftigem Rühren im Sieden. Hernach versetzt man mit 50 cm^3 Wasser und destilliert aus dem Reaktionsgefäß bis zum Sdp. 80°C ab. Zum Destillat gibt man die doppelte Menge Wasser, trennt die obere, organische Phase ab, schüttelt sie dreimal mit Wasser und

trocknet über CaCl_2 . Die dekantierte Substanz liefert bei Normaldruck 2,8 g (83% der Theorie) farblose, eigenartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. $66\text{--}67,5^\circ\text{C}$. Anschließend wird mit einem Autoprep A-700 der Firma Wilkens Instruments präparativ gaschromatographisch gereinigt, wobei man als stationäre Phase eine 6-m-Trennsäule aus 30% Silicongummi SE30 auf Chromosorb P bei 65°C verwendet. Man erhält eine farblose, geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 67°C ; n_D^{20} 1,4239 (Lit. ²: n_D^{20} 1,4245).

Analyse: C_6H_{10} (MG: 82,1). Ber.: C 87,73, H 12,27; gef.: C 87,55, H 12,47.

WOLFGANG MERK dankt der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Unser Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

EMIL BUCHTA und WOLFGANG MERK

Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

Zur Problematik der Kleiderbrände

Kritische Betrachtung der bestehenden Flammtestmethoden

Von E. P. MARTIN

Kriminaltechnische Abteilung, Staatsanwaltschaft Basel-Stadt

Summary

In 1964 a federal law was enforced in Switzerland which forbids the sale of easily inflammable dress textiles. Nevertheless, several severe clothing fires, six of which were fatal, have since occurred. They have led the author to a reexamination of the situation in Switzerland and of the question whether the legal regulations have really eliminated the sale of easily inflammable dress textiles and clothing. A critical revision of the officially adopted testing method showed that the results obtained are unrealistic, insofar as the material is ignited fixed in a position

at an angle of 45° to the vertical. Practically all fatal or severe clothing fires occur with textiles hanging *vertically*, i.e. while the wearer is *standing up*. Flammability tests on textile samples and remains of burnt clothing which hung vertically indicate that the speed of the flame propagation is very much greater than in the 45° angle test. Tissue samples which would pass the official test as safe, gave in the vertical test burning times which were astonishingly short and clearly indicated a great danger of accidents. The author therefore comes to the conclu-

sion, that the alarming frequency with which severe clothing fires still occur, is at least partly a result of the insufficiently severe test method.

In order to prevent further clothing fires the author puts forward the following propositions for discussion:

1. Intensified research work on the development and the application of flameproofing chemicals for textiles of all kinds.
2. Discontinuation for the time being, of the officially approved test method using the U.S.A. 45° flammability tester.
3. Introduction of a test method with vertically hanging tissue samples with ignition at the lower edge, and assessment of discriminating limits for the burning time and the speed of flame propagation.
4. Promotion of safety propaganda with the assistance of the Swiss Association for the Prevention of Accidents.

The above propositions have been submitted to the Federal Health Department in Berne on February 7, 1968.

Zahlreiche, zum Teil tödlich verlaufene Kleiderbrände, vor allem aber der tragische Unfall einer jungen Chemikerin, der sich im Jahre 1963 in Basel¹ ereignet hat, haben Behörden und eine weite Öffentlichkeit auf ein Problem aufmerksam gemacht, welches bis anhin kaum beachtet wurde.

Sensationell aufgelegene Pressemeldungen, aber auch kritisch sachliche Verlautbarungen in Tageszeitungen, Radio und Fernsehen waren die äusseren Auswirkungen dieses tödlich verlaufenen Kleiderbrandes, der einem jungen hoffnungsvollen Menschen das Leben kostete.

Dieser Fragenkomplex wurde dann insofern zum Politikum, als im Basler Grossen Rat *Anträge für ein generelles Verkaufsverbot für leicht brennbare Kleiderstoffe* eingereicht wurden.

Bereits vor der öffentlichen Diskussion dieses alten und doch neuen Problems waren im Labor der Kriminaltechnischen Abteilung der Staatsanwaltschaft Basel-Stadt Untersuchungen im Gange, um die Ursachen solcher lebensgefährlicher Kleiderbrände festzustellen. Zuerst wurden die spärlichen Rückstände der fast völlig verbrannten Kleider der ums Leben gekommenen jungen Chemikerin untersucht.

Auf Grund der Analysenergebnisse gelang es zunächst, Art und Fabrikationszentrum (Weberei, Färberei und Konfektionsbetrieb) des verbrannten Kleides (Trainingsanzug) ausfindig zu machen.

Weitere Untersuchungen führten dann zur Feststellung, daß selbst primär nicht brennende Textilfasern, wie z.B. Polyamid, in Verbindung mit Chromfarbstoffen, aber auch schon nach einer Nachchromierung, eine gefährliche Brennbarkeit erlangen können. Das Gefahrenmoment bei brennbar gewordenem Polyamid wird noch erhöht, weil Nylongewebe bei Entflammung schmilzt, wobei das schmelzende Polyamid sich mit der Haut verkleben kann. Die am Körper sich festsetzenden Schmelzprodukte mit ihren relativ lang andauernden Temperaturen zwischen 200 bis 300°C können dann

¹ E. P. MARTIN, Zur Frage der Brennbarkeit moderner Textilgewebe, *Chimia* 18 (1964) 48-56.

lebensgefährliche Verbrennungen zweiten und dritten Grades bewirken.

Laboratoriumsversuche sowie weitere tödlich verlaufene Kleiderbrände ließen erkennen, daß auch Gewebe aus Baumwolle und solche aus Viscose- oder Kupferkunstseide-, Jute-, Flachs-, Naturseide- und Polyacrylnitrilfasern in für den Träger lebensgefährlicher Weise abbrennen können.

Es steht fest, daß leicht brennbare Textilien in der Regel nur mit einer offenen Flamme, d.h. bei relativ großer Hitze, entzündbar sind. Glühende Zigarettenasche u.dgl. bewirkt meist nur lokale, beschränkte Sengspuren. Hat aber ein leicht brennbares Textilgewebe einmal Feuer gefangen, so kann oft eine sehr schnelle und gefährliche Ausbreitung des Feuers beobachtet werden.

Auf Grund unserer Feststellungen hat das Eidgenössische Gesundheitsamt einen von uns eingereichten Vorschlag zur Verhinderung ähnlicher Unfälle angenommen, worauf der Bundesrat am 1. Januar 1964 eine Vorschrift² in Kraft setzte, die die Verwendung leicht brennbarer Textilien zur Herstellung von Kleidern verbot.

Dieser Bundesratsbeschluß berührte natürlich die Textilwarenhersteller, bei denen Befürchtungen laut wurden, es könnten durch ihn wirtschaftliche Interessen beeinträchtigt werden. Wenn auch kommerzielle Bedenken der Fabrikanten durchaus verständlich sind, so muß hier doch die Sorge um den Schutz menschlichen Lebens unbedingt an erster Stelle stehen.

Zur Klärung dieser neuen Situation wurde unter aktiver Teilnahme des Eidgenössischen Gesundheitsamtes und der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt St. Gallen eine Spezialkommission gebildet. Beigezogen wurden von seiten der

Faserproduzenten	2 Vertreter,
Textilverdlungsindustrie	4 Vertreter,
chemischen Industrie	3 Vertreter,
kantonalen Laboratorien	1 Vertreter.

Dieses Gremium bestellte in seiner ersten Sitzung eine Arbeitskommission und beauftragte sie, eine geeignete Prüfungsmethode auszuarbeiten und in praktischen Versuchen an Textilien die nötigen Erfahrungen zur Ermittlung der Grenzwerte zu sammeln.

Nach vielen Versuchen fiel die Wahl auf die in den USA seit 1954 praktizierte Methode mit dem «Flammability-Tester», beschrieben in den U.S. Commercial Standards Nr. 191-53, datiert vom 30. Januar 1953³, und in den «Rules and Regulations under the Flammable Fabrics Act»⁴, datiert vom 1. Juli 1954.

² Schweizerische Eidgenossenschaft, *Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen*, Artikel 464, Absatz 3, vom 1. Januar 1964.

³ United States Department of Commerce, *Flammability of Clothing Textiles* (Commercial Standard 191-53), U.S. Government Printing Office, Washington 25 (D.C.), vom 30. Januar 1953.

⁴ Federal Trade Commission, Washington (USA), *Rules and Regulations under the Flammable Fabric Act*, Effective July 1, 1954.

Die für die Prüfung vorgeschlagene *Flammtestapparatur* (siehe Abb. 1) besteht aus einer zugsicheren, ventilierten, von der Vorderseite durch eine verschließbare verglaste Türe zu bedienenden Kammer. Der Apparat enthält die notwendigen Einrichtungen, um unter genormten Bedingungen die in einem Winkel von 45° gegen die Vertikale in einem Probenhalter fixierten Prüflinge während einer Sekunde zur Entzündung zu bringen und den zeitlichen Brennverlauf festzuhalten⁵ (SNV-Richtlinie Nr. 98 899 vom 21. August 1959).

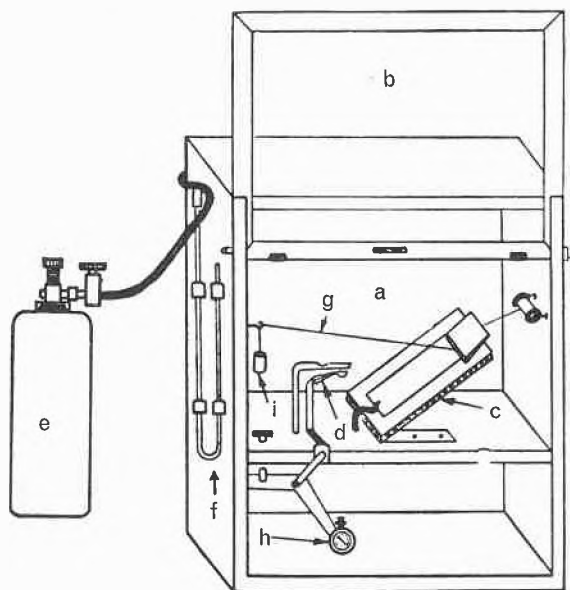


Abb. 1. U.S. Flammtester, FS 5908/1951

- a) Zugsichere Kammer
- b) Schiebetür
- c) Musterhalter in 45° Neigung
- d) Zündvorrichtung, Gasdüse, die durch einen Federmechanismus für eine Sekunde auf den Prüfling geschwenkt wird
- e) Butangasflasche, zur Speisung der Mikroflamme
- f) Gasdruckmesser
- g) Kontrollfaden aus Baumwolle
- h) Stoppuhr, wird im Moment des Flammeneinschlages automatisch gestartet und durch das beim Verbrennen des Baumwollfadens fallende Gewicht *i* gestoppt

Die Arbeitsregeln zur Bestimmung der Entflammbarkeit von Textilien sind in der SNV-Richtlinie Nr. 98 896 vom 18. Januar 1967⁶ detailliert umschrieben. Für die Beurteilung der Entzündlichkeit und Brennbarkeit der Prüflinge wird auf die am 21. August 1959 herausgegebene SNV-Richtlinie Nr. 98 899⁵ verwiesen, in welcher sub Position 5 festgehalten wird, daß die in der amerikanischen Gesetzgebung festgelegte *Limite von 3,5 Sekunden* Abbrandzeit für eine Gewebeprobe von 15 cm Länge eine vernünftige Grenzziehung darstelle, die es gestatten sollte, *leichtest brennbare* und damit besonders gefährliche Textilien zu erkennen und vom Gebrauch auszuschließen.

Für die Prüfung und Beurteilung von Textilien stehen somit heute die vor zehn Jahren und die 1966 herausge-

gebenen SNV-Richtlinien Nr. 98 899 und Nr. 98 896 zur Verfügung, in welchen als *leicht entflammbare Textilien* im Sinne des erlassenen Artikels 464, Absatz 3, der neuen Verordnung solche zu bezeichnen sind, welche in erwähnter Prüfung sowohl im Original- wie im gewaschenen Zustand zum Brennen kommen und bei welchen die Brenndauer eines oder mehrerer Prüflinge 3,5 Sekunden unterschreitet.

Hinweise über die Häufigkeit von Unfällen durch Kleiderbrände

Seit der im Jahre 1964 erfolgten Inkraftsetzung der eidgenössischen Verordnung², welche die Herstellung und den Handel mit leicht brennbaren Textilien gesetzlich regeln soll, ereigneten sich in unserem Lande weiterhin immer wieder schwere, meist tödlich verlaufende Kleiderbrände. Leider gelang es nur vereinzelt, die Brandursache zu ermitteln, so daß über die Brandentstehung meist nur Vermutungen vorlagen.

Die Untersuchung solcher Unfälle wird oft dadurch erschwert, daß an der Unfallstelle nur noch spärliche verkohlte Textilrückstände zurückbleiben; aber auch das Fehlen von Zeugen und die Unmöglichkeit, die Opfer einzuvernehmen, können die objektive Rekonstruktion des Geschehens bei solchen Untersuchungen oft wesentlich erschweren.

Eine im Jahre 1963 in der Schweiz bei den zuständigen Stellen durchgeführte Umfrage ergab, daß Kleiderbrände statistisch *nicht* erfaßt werden. Dennoch erhielten wir Kenntnis von 6 Kleiderbränden, welche in den Jahren 1960 bis 1963 in unserem Lande vorgekommen sind¹.

Die Anzahl der seit 1964 in der Schweiz vorgefallenen Kleiderbrände sind wegen des Fehlens einer systematischen Erfassung ebenfalls nicht genau bekannt.

Der Autor erhielt jedoch Kenntnis von 10 Kleiderbränden, wovon 6 mit tödlichem Ausgang. Hierzu bedarf es des Hinweises, daß sich mehr als die Hälfte, nämlich 6 Fälle, allein im Raume Basel ereignet haben.

Da nun Kleiderbrände vielerorts immer noch als normale Unfälle bewertet werden und die Behörden von solchen Ereignissen oft nur durch Zufall Kenntnis erhalten, dürfte die Gesamtzahl der sich in der Schweiz ereignenden Brände wesentlich höher liegen.

Angaben über die seit 1964 bis Januar 1968 in der Schweiz bekanntgewordenen Kleiderbrände

1. *Basel*: Im August 1964 explodierte eine im Bereich einer Baugrube verlaufende elektrische Starkstromleitung. Der durch den elektrischen Kurzschluß ausgelöste Lichtbogen entzündete das Überkleid eines Arbeiters. Als brennende Fackel ergriff der Mann die Flucht und wurde erst etwa 60 m von der Unfallstelle entfernt von einem Passanten aufgehoben. Das Opfer wurde hierauf durch einen Automobilisten in das nächstliegende Spital übergeführt. Der Arbeiter starb zehn Tage später.
Art des verbrannten Textilgewebes: Überkleid aus Baumwolle.

⁵ Schweizerische Normen-Vereinigung, SNV-Richtlinie Nr. 98 899 vom 21. August 1959.

⁶ Schweizerische Normen-Vereinigung, SNV-Richtlinie Nr. 98 896 vom 18. Januar 1967.

2. *Basel*: 22. Januar 1965 (V.Nr. 141/65)

Beim Hantieren am Gasherd ging die von einer Hausfrau getragene Berufsschürze in Flammen auf. Das sich sehr schnell ausdehnende Feuer konnte durch eine andere Person erstickt werden. Das Opfer wurde mit schweren, jedoch nicht tödlich wirkenden Verletzungen ins Spital übergeführt. Die zuerst in Brand geratene Berufsschürze war aus Baumwolle gefertigt. In Brand gerieten ferner: 1 Unterrock aus Nylon, 1 Slip aus Baumwolle sowie 1 Büstenhalter aus Baumwoll- und Rayonfasern (siehe Abb. 2).



Abb. 2. Brandschäden an den vom Opfer getragenen Kleidern (Unfall 2)

- a) Unterrock aus Nylon (schwarz)
- b) Wolljupe
- c) Stirnband aus Nylon
- d) Baumwollbluse
- e) Überreste der fast völlig verbrannten Halbschürze aus Baumwollstoff

3. *Corin vs.*: 9. Februar 1965: Die Kleider einer 62-jährigen Frau fingen Feuer, während sie ein offenes Feuer schürte. Das Opfer starb kurz nach der Überlieferung ins Spital.

Art des verbrannten Textilgewebes: unbekannt.

4. *Basel*: 12. Februar 1965 (V.Nr. 1015/65): Vermutlich beim Anzünden eines Streichholzes steckte ein weggespicktes brennendes Teilchen des Zündkopfes auf einem Tisch liegende Damenwäsche in Brand. Verletzt wurde niemand, hingegen entstand ein Gebäude- und Sachschaden im Betrage von etwa 2500 Franken.

Art des verbrannten Textilgewebes: angeblich Nylon.

5. *Lausanne*: 18. Februar 1966: Die Kleider einer Hausfrau, die im Begriffe stand, das Mittagessen zuzubereiten, gerieten, vermutlich durch Berührung mit dem Herdfeuer, in Brand. Die nach dem Vorfall in der Küche vorgefundenen Spuren wiesen darauf hin, daß sich das brennende Opfer

noch mit Wasser zu löschen versuchte. Die Frau legte sich anschließend mit völlig verkohlten Kleidern auf ein Sofa, wo sie von ihrem Gatten bewußtlos vorgefunden wurde. Das Opfer starb noch am gleichen Tage.

Art der verbrannten Textilien: Trainingsanzug aus weißer Baumwolle. Unterrock und Hemd aus Nylon, eine Wolljacke, ein Tricot-Slip aus Baumwolle, Strumpfhose (Material unbekannt) sowie eine rote Schürze aus Plastic.

6. *Genf/Consignon*: 7. November 1966. Auf unabgeklärte Weise gerieten die Kleider einer sich in der Küche aufhaltenden Hausfrau in Brand. Sie wurde bewußtlos mit total verbrannten Kleidern am Boden liegend vorgefunden. Sie erlitt Brandwunden auf der gesamten Körperoberfläche und im Gesicht. Das Opfer überlebte, leidet jedoch heute noch unter einem Nervenschock.

Art der verbrannten Textilien: unbekannt.

7. *Basel*: 9. Juni 1967 (V.Nr. 4234/67). Vermutlich infolge Unachtsamkeit beim Rauchen fingen die Kleider eines auf dem Klosett sitzenden alten Mannes Feuer. Das Opfer erlitt schwerste Verbrennungen und starb kurz darauf. Beim verbrannten Kleidungsstück handelte es sich um einen aus Wolle gefertigten blau-rot-schwarz eingefärbten Morgenrock. Die Analyse der Brandrückstände ergab u. a. einen hohen Anteil von Chrom und Kupfer, Elemente, die beim Färbeprozess auf die Wollfasern gelangt sind und möglicherweise die Brennbarkeit des sonst nur schwer entzündbaren Wollgewebes begünstigt haben.

8. *Muttenz bei Basel*: 16. Oktober 1967. Vermutlich beim Anzünden einer Zigarette fiel eine mit einem Nachthemd und einem Duster bekleidete Frau einem Kleiderbrand zum Opfer. Am Unfallort wurden Fingerhautfragmente vorgefunden, welche sich infolge Hitzeeinwirkung handschuhähnlich von den Fingern des Opfers abgelöst hatten (siehe Abb. 3). Wenige Stunden nach dem Vorfall starb die Frau.

– *Unterwäsche*: Baumwolltricot.

– *Duster*: wattiert gesteppter Stoff.

Außergewebe: hellrot gefärbte Acetatkunstseide.

Mittellage: Baumwollwatte.

Futterstoff: mattiertes Nylongewebe (siehe Abb. 4).



Abb. 3. Zwei an der Brandstelle gefundene Hautfragmente mit Fingernägeln (Unfall 8)

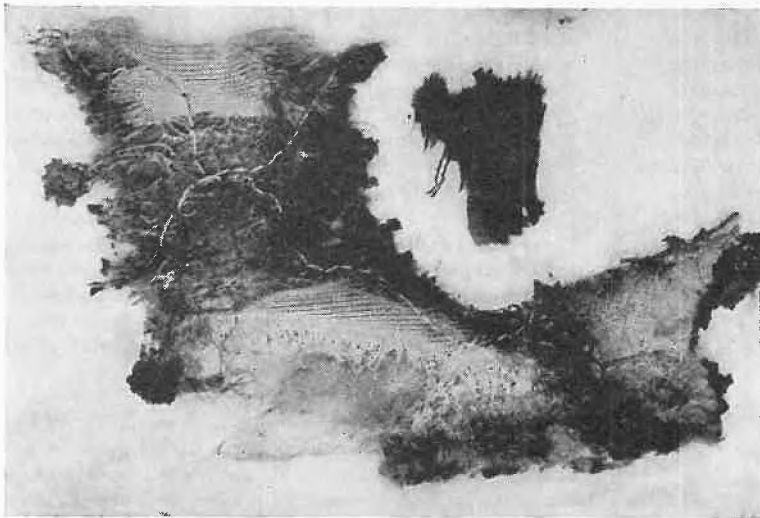


Abb. 4. Einziges am Brandort noch vorgefundenes Fragment des verbrannten Dusters (wattiert gesteppter Kleiderstoff). Aufnahmemaßstab 1:1 (Unfall 8)

9. *Basel*: 24. Dezember 1967 (V.Nr. 9646/67). Ein von einer Frau getragenes Hosenensemble kam mit einer brennenden Kerze des Weihnachtsbaumes in Berührung, worauf das Gewebe sofort in Flammen aufging. Das brennende Kleid wurde dem Opfer durch eine andere Person vom Leibe gerissen. Trotz der sehr kurzen Feuereinwirkungszeit entstanden schwerwiegende Brandverletzungen, die einen über zehn Wochen dauernden Spitalaufenthalt erforderten (siehe Abb. 5).



Abb. 5. Brandeinwirkung am Hosenkleid (Unfall 9)

Art der verbrannten Textilien: Im Jahre 1967 in die Schweiz eingeführtes Mischgewebe, bestehend aus:

44% Acetat

37% Viscose

12% Crylor (Polyacrylfaser)

7% Polyester (Terylene)

10. *Bern*: 16. Januar 1968. Die Kleider eines 4jährigen Mädchens gerieten beim Spiel mit Zündhölzchen und Kerzen in Brand. Das Kind starb in der darauffolgenden Nacht an den erlittenen Verbrennungen.

Art der verbrannten Textilien: Pyjama und Leibchen, beide aus Baumwolle.

Ist seit der im Jahre 1964 erfolgten Einführung der eidgenössischen Vorschrift ein Rückgang der Häufigkeit der Kleiderbrandunfälle eingetreten?

Wegen des Fehlens einer systematischen Erfassung aller in unserem Lande durch Kleiderbrände verursachten Unfälle fällt es nicht leicht, diese schwerwiegende Frage zu beantworten. Immerhin – die hier aufgeführten Vorfälle weisen darauf hin, daß von einem Rückgang wohl kaum gesprochen werden darf. Wir vermuten sogar eher eine Zunahme. Wie es sich in Wirklichkeit verhält, läßt sich leider nicht eindeutig feststellen.

Genügen die in der Schweiz erlassenen Vorschriften für eine Verhinderung von gefährlichen Kleiderbränden?

Nach der Inkraftsetzung der von uns vorgeschlagenen und vom Eidgenössischen Gesundheitsamt ausgearbeiteten Vorschrift, nach der

«zur Herstellung von Kleiderstücken und Geweben für Bekleidungsgegenstände keine leicht entflammaren oder durch eine Nachbehandlung, z. B. Färbung, Appretur usw., leicht entflammbar gewordene Textilien Verwendung finden dürfen»,

waren Behörde und Öffentlichkeit der Meinung, daß die bestehende Gefahr in Kürze behoben werden könne. Leider wurde diese Erwartung durch die seither vorge-

fallenen, dramatisch verlaufenen Kleiderbrände enttäuscht, denn es besteht kein Zweifel, daß es sich bei den in Flammen aufgegangenen Textilien um sehr leicht entflammbares Material gehandelt hat.

Wie kritisch die Situation ist, zeigten aber erst so recht die drei anfangs 1968 von uns untersuchten Brände, welche sich in Muttenz BL, Basel und Bern ereignet haben. In allen drei Fällen war es möglich, Rückstände der verbrannten Kleider sicherzustellen. Dieses Material war Gegenstand eingehender Analysen hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Färbung. In zwei Fällen reichten die vorhandenen, partiell noch nicht verbrannten Rückstände zur Durchführung von Flammtests aus.

Die Prüfung der Entzündbarkeit dieser aus *Baumwolle* und aus einem *Mischgewebe* (Acetat/Viscose/Crylor/Polyester) bestehenden Prüflinge erfolgte unter Benützung des in der Schweiz offiziell verwendeten USA-Flammtesters. Außerdem wurden Brennproben mit der Zündholzkopfmethode bei vertikal hängenden Textilgeweben ausgeführt.

Erzielte Resultate

a) Prüfung mit dem USA-Flammtester, SNV-Richtlinie 98896

Versuchsordnung: Ausmaße der Prüflinge: $6 \times 15,2$ cm (gemäß SNV-Richtlinien 98896 und 98899^{5,6}). Die zu prüfenden Proben werden zwischen zwei Metallrahmen gespannt und in Schräglage von 45° zur Vertikalen der Einwirkung einer Flamme von definierter Qualität während einer Sekunde ausgesetzt. Falls die Proben nach erfolgter Zündung weiterbrennen, wird die Zeit gemessen, die vom Augenblick des Beginns des Zündvorganges bis zum Durchbrennen eines Kontrollfadens verstreicht.

Die mit dem USA-Flammtester ermittelten Brandausbreitungszeiten betragen im Durchschnitt:

- *Mischgewebe*: Abbrand in 34 Sekunden (Unfall Nr. 9)
- *Baumwolle*, etwa 110 bis 120 g/m², Abbrand in 12 Sekunden (Unfall Nr. 10)

Die ermittelten Resultate liegen somit wesentlich über dem als Norm bezeichneten Wert von 3,5 Sekunden. Beim Abbrand des Mischgewebes wurde ein Schmelzprozeß mit Tropfenbildung beobachtet.

b) Zündholzkopftest

Versuchsordnung: Am unteren Ende eines 15 cm langen und etwa 2 cm breiten, vertikal und frei hängenden Textilstreifens wird ein Streichholzköpfchen mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners von oben her oder mit einem glühenden Messingdraht zur Entzündung gebracht (¹, S. 52).

Ermittelte Werte mit der Zündholzkopfmethode:

- *Mischgewebe*: Abbrand innerhalb 6 Sekunden (Unfall Nr. 9)
- *Baumwollgewebe*, etwa 110 bis 120 g/m², Abbrand innerhalb 4 bis 5 Sekunden (Unfall Nr. 10)

Bei der visuellen Jurierung des Brennverhaltens wurde beim Mischgewebe wiederum ein Schmelzprozeß mit Tropfenbildung beobachtet. Bei beiden Geweben wurde außerdem eine eindeutig zunehmende Brandfortpflanzungsgeschwindigkeit registriert. Der mit dem Mischge-

Tabelle 1

Probenbezeichnung	USA-Flammtester		Zündholzkopftest Probengröße 15 × 2 cm Brenndauer in Sekunden bis zum vollständigen Abbrand (noch nicht endgültig ausgearbeitete Methode)	Kantenzündung Probengröße 15 × 2 cm Zündzeit 2 Sekunden Brenndauer in Sekunden bis Flammenspitze am oberen Probenende inklusive Zünddauer
	SNV-Richtlinie 98896 Zündzeit 1 Sekunde	Zündzeit 2 Sekunden		
A Baumwollgewebe, 135 g/m ² , gebleicht	brennt nicht	10	18	3,7 (± 0,2)
B1 Baumwollgewebe, 260 g/m ² , roh	brennt nicht	23	29	6,5 (± 0,1)
B2 Baumwollgewebe, 260 g/m ² , gebleicht	brennt nicht	19	28	5,9 (± 0,2)
B3 Baumwollgewebe, 260 g/m ² , gefärbt mit lichtechten Direktfarbstoffen, dunkelblau, nachbehandelt mit kationischem Fixiermittel und Kupferkomplexsalz	brennt nicht	20	29	5,9 (± 0,4)
B4 Baumwollgewebe, 260 g/m ² , waschechte Hydrophobierung mit 5% Photobex FTN (Ciba)	brennt nicht	16	26	4,7 (± 0,7)
B5 Baumwollgewebe, 260 g/m ² , waschechte Flammfestausrüstung mit 27% Pyrovatex	brennt nicht	brennt nicht	brennt nicht, Zündholzkopf brennt allein 6 Sekunden	brennt nicht
C Baumwoll-Frotté, 330 g/m ² , gebleicht	40	nicht ausgeführt	32	5,9 (± 0,6)
D Baumwoll-Molton, 466 g/m ² , gebleicht	brennt nicht	41	brennt nicht, glimmt längere Zeit nach	14,6 (± 0,1)

webe (Unfall Nr.9) mit der Zündholzkopfmethode ermittelte hohe Grad der Entzündlichkeit und Brennbarkeit, nicht zuletzt aber die beobachtete rasch zunehmende Brandausdehnungsgeschwindigkeit bestätigten die vom noch lebenden Opfer gemachten Aussagen, daß das Mischgewebe nach erfolgter Zündung durch eine Kerzenflamme innerhalb weniger Sekunden mit rapider Beschleunigung und Ausbreitung des Feuers verbrannte.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse weiterer Flammtests an verschiedenen Baumwollgeweben zusammengestellt. Beurteilt wird das Verhalten der Prüflinge bei Anwendung des USA-Flammtesters (SNV-Richtlinie 98896) sowie der Zündholzkopfmethode und bei Kantenzündung an vertikal hängenden Proben. Die Zünddauer mit dem USA-Tester betrug 1 und 2 Sekunden, für die Kantenzündung einheitlich 2 Sekunden.

Die mit diesen drei Prüfmethode erzielten, zum Teil sehr unterschiedlichen Resultate zeigen primär, daß eine sichere Erfassung von leicht brennbaren Textilgeweben mit Hilfe des 45°-USA-Testers und einer Zünddauer von einer Sekunde *nicht* möglich ist.

Bei der Beurteilung der übrigen Prüfergebnisse stellt sich die nicht leicht zu beantwortende Frage, welche Art von Flammtests in Zukunft zur Prüfung von Textilgeweben Anwendung finden sollen. Nach Auffassung des Autors bedarf es hierzu weiterer eingehender Studien und Versuche.

Interpretation der Befunde

1. Die in diesem Bericht beschriebenen Unfälle beweisen, daß sich immer noch Kleiderstoffe im Handel befinden, welche leicht entflammbar sind und somit als gefährlich zu bezeichnen sind.
2. Das zur Zeit zur Anwendung gelangende «offizielle» Prüfverfahren mit dem 45°-USA-Tester (FS 5908/1951) muß als unrealistisch und ungenügend bezeichnet werden, weil die damit erzielbaren Werte bei manchen leicht oder sehr leicht entflammaren Textilgeweben einen scheinbar ungefährlichen Abbrand vortäuschen. Bei Anwendung des Vertikaltests ergeben die gleichen Prüflinge sowohl bei einer Kantenzündung als auch bei Zündholzkopfzündung oft außerordentlich kurze, Gefahr andeutende Abbrandzeiten.
3. Die zur Zeit üblichen Methoden zur Bestimmung der Entflammbarkeit und der Bewertungsmaßstab für die Beurteilung der Entzündlichkeit und Brennbarkeit genügen den vom Bundesrat erlassenen Vorschriften nicht, da mit ihnen die brandgefährlichen Textilien nicht sicher erfaßbar sind.
4. Flammtests an vertikal hängenden Textilproben hingegen sind nicht nur leichter durchführbar, sondern sie ergeben auch Resultate, die – im Sinne der eidgenössischen Vorschrift – leicht entflammare Gewebe sicherer erfassen lassen. Die Tests sind auch insofern realistischer, als fast alle tödlich oder lebensgefährlich verlaufenden Kleiderbrände bei vertikal hängen-

den Textilien, d.h. bei stehenden Personen, erfolgen. Bei Anwendung der Vertikalprüfmethode dürften allerdings viele bisher tolerierte, der derzeitigen Norm entsprechende Baumwollstoffe als leicht bis sehr leicht entflammbar und gefährlich taxiert werden.

Vorschläge für eine systematische Erfassung der leicht brennbaren Textilien und zur Verhinderung weiterer Kleiderbrandunfälle

1. *Eliminierung der zur Zeit angewandten Prüfmethode mit dem 45°-USA-Flammtester.*
2. *Einführung der Vertikalprüfmethode.*
Vorschlag für die Versuchsanordnung:
 - *Probengröße:* 5 × 25, eventuell 50 cm.
 - *Zündung:* an der unteren Kante der in einem zugfreien Raum bei Zimmertemperatur vertikal hängenden Prüflinge.
 - *Zündquelle:* normierte Gasflamme, 30 mm hoch.
 - *Zündungsart:* Kante 10 mm in die Flammenspitze eintauchend.
 - *Zündungsdauer:* 2 Sekunden.

Bewertung der Prüfungsergebnisse:

Bei den Flammtests sollten folgende Kriterien bewertet werden:

- a) Entzündlichkeit,
- b) Brenndauer,
- c) Brennverhalten (Schmelzvorgänge/Tropfenbildung),
- d) Zeitlicher Ablauf der Brandausdehnung.

Während die Entzündlichkeit und das Brennverhalten visuell bestimmbar sind, sollten *Brenndauer* und die bis anhin nicht erfaßte, jedoch sehr wichtige Zunahme der *Brandausdehnungsgeschwindigkeit* apparativ registrierbar sein. Es ist durchaus denkbar, das beim USA-Flammability-Tester angewandte System so zu modifizieren, daß die vorgeschlagenen Messungen der Brandzeit und der Brandausdehnungsgeschwindigkeit auch bei vertikal hängenden Stoffproben möglich sind. Für die sichere Erfassung des zeitlichen Ablaufes der Brandausdehnung könnte man z. B. die 25 cm lange, vertikal hängende aufgespannte Stoffprobe in Abständen von 5 cm mit horizontal verlaufenden Baumwollfäden überspannen und dieselben mit einer Zeitmeßvorrichtung so verbinden, daß beim Durchbrennen jedes einzelnen Fadens, z. B. auf einem kontinuierlich laufenden Papierband, meßbare Markierungen gesetzt werden.

3. *Intensivierung der Forschung zur Ermittlung und Einführung brauchbarer Imprägnierungsverfahren für Textilien aller Art (Flammfestausrüstungen).*
4. *Förderung des Sicherheitsdenkens beim Publikum, unter Mitwirkung des Schweizerischen Unfallverhütungsdienstes und der Presse.*

Zusammenfassung und Schlußbemerkungen

Mehrere schwere, teils tödlich verlaufene Kleiderbrandunfälle führten zu einer Überprüfung der in der Schweiz bestehenden Situation hinsichtlich der Feuergefährlichkeit von Kleiderstoffen. Zahlreiche Brennproben, insbesondere an Textilien, welche bei Kleiderbränden zurückblieben, führten zur Feststellung, daß entgegen der seit 1964 bestehenden eidgenössischen Vorschrift nach wie vor leicht bis sehr leicht entzündliche und brennbare Kleiderstoffe im Handel sind.

Eine kritische Überprüfung der heute offiziell zur Anwendung gelangenden Flammtestmethode zeigte, daß die damit erzielbaren Resultate insofern unrealistisch sind, als das Probematerial in einer Schräglage von 45° zur Vertikalen gezündet wird. Da nun aber fast alle schwere Unfälle verursachenden Kleiderbrände bei *vertikal* hängenden Textilien, d. h. an *stehenden* Personen, erfolgen und Brennversuche an senkrecht hängenden Textilproben wirklich auch wesentlich kürzere Abbrandzeiten ergeben, muß die Tatsache, daß immer noch so viele gefährliche Kleiderbrände vorkommen, mindestens teilweise mit der Anwendung einer allzu «weichen» Testmethode im Zusammenhang stehen.

Es wurden Vorschläge gemacht (4-Punkte-Programm), die geeignet erscheinen, die immer noch sehr große Gefahr der Kleiderbrände wirksam zu vermindern. Diese Vorschläge wurden am 7. Februar 1968 auf Veranlassung von Herrn Statthalter J. KRIEGER, Arlesheim, dem Eidgenössischen Gesundheitsamt in Bern zur Prüfung vorgelegt.

Der Verfasser kennt die zur Zeit bestehenden Schwierigkeiten und Hindernisse, die einer Flammfestausrüstung für sämtliche Textilfaserarten entgegenstehen. Er weiß aber auch um die Bestrebungen der Textilchemie, brauchbare Imprägnierungsverfahren zu entwickeln. Bereits existieren – wenn auch noch nicht für sämtliche Fasertypen – Flammenschutzmittel, die zur chemischreinigungs- und kochwaschbeständigen Ausrüstung geeignet sind. Vorerst beschränkt sich die Anwendung auf die Herstellung von Schutzanzügen für Militär, Zivilschutz und Feuerwehr sowie für Arbeits- und Kinderkleiderstoffe. Für sehr leicht brennbare Synthefasern stehen zur Zeit noch keine brauchbaren Ausrüstverfahren zur Verfügung. Auf alle Fälle dürfte also eine Intensivierung der Forschung auf diesem Gebiet *im Interesse der Sicherheit* angezeigt sein.