

stoffmengen liegen dagegen stets weit über der unteren Explosionsgrenze; sie liegen selten unter 200 g/m<sup>3</sup>; gerade in Unterdruckkammern werden häufig 500—1000 g CS<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> benötigt. Es konnte daher auf die Untersuchung der ohnehin geringfügigen Verschiebung der unteren Grenzen des Explosionsgebietes verzichtet und die Messung auf die oberen Entzündungsgrenzen beschränkt werden.

Bei der hohen Explosivität der Schwefelkohlenstoff-Luft-Gemische mußte mit größter Vorsicht gearbeitet werden; auf die entsprechenden Maßnahmen sei hier nicht weiter eingegangen. Das Verdampfen selbst großer Mengen Schwefelkohlenstoff bereitete keinerlei Schwierigkeiten. Auch die Durchmischung der Gas- und Luftmengen durch den Kreislauf, also durch die Pumpe hindurch, erfolgte ohne Störung (nur bei ganz hohen Unterdrücken wurden im Pumpenzylinder kleine Explosionen vernommen, die auf die dort herrschende höhere Temperatur und die dadurch bewirkte Zündung des Gasgemisches zurückzuführen waren).

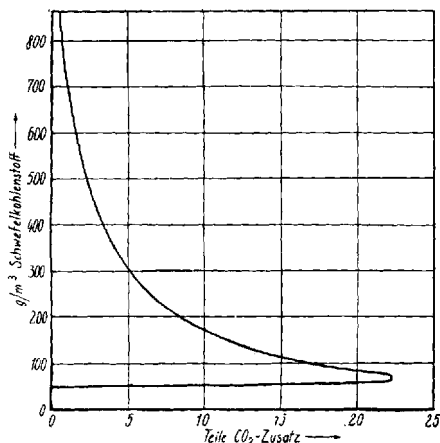


Abb. 11. Entflammungsgebiet von Schwefelkohlenstoff-CO<sub>2</sub>-Gemischen bei Atmosphärendruck.

Die Wirkung des Kohlensäurezusatzes auf die Lage der Entzündungsgrenzen ist ähnlich der weiter oben für Äthylenoxyd beschriebenen. Bei normalem Druck verschieben sich die Explosionsgrenzen mit wachsendem CO<sub>2</sub>-Zusatz (Abb. 11) nur zögernd, so daß mehr als 22,2 Volumenteile (12,9 Gewichtsteile) CO<sub>2</sub> auf ein Teil CS<sub>2</sub> erforderlich werden, um die Zündungsgefahr ganz zu beheben (bei Äthylenoxyd genügen 7,5 Teile CO<sub>2</sub>).

Interessanterweise verschiebt sich nun das so ermittelte Zündungsgebiet mit wachsendem Unterdruck sehr erheblich. Das aus Tabelle 5 entstandene Diagramm in Abb. 12 macht dies deutlich. Aus diesem Diagramm läßt sich also ebenfalls

ableiten, wieweit bei den in der Durchgangspraxis üblichen CS<sub>2</sub>-Konzentrationen mit Unterdruck und Kohlensäurezusatz die Explosionsgefahr zu beseitigen ist.

Tabelle 5.  
Obere Explosionsgrenzen von Schwefelkohlenstoff-Luft-Gemischen (vgl. Abb. 12).

Gaskonzentration in g/m <sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff	Gefundene Werte des Unterdrucks (in mm Hg) bei 0—2,0 Gew.-Teil. <sup>*)</sup> CO <sub>2</sub> -Zusatz								
	0	0,17	0,29	0,33	0,5	0,67	0,71	1,0	2,0
170	670	—	—	—	610	—	—	555	460
340	590	—	—	—	—	—	430	370	—
510	565	—	465	—	375	—	300	210	—
680	555	460	—	380	305	240	—	—	—

\*) 1 Gewichtsteil CO<sub>2</sub> = 1,73 Volumenteile CO<sub>2</sub>.

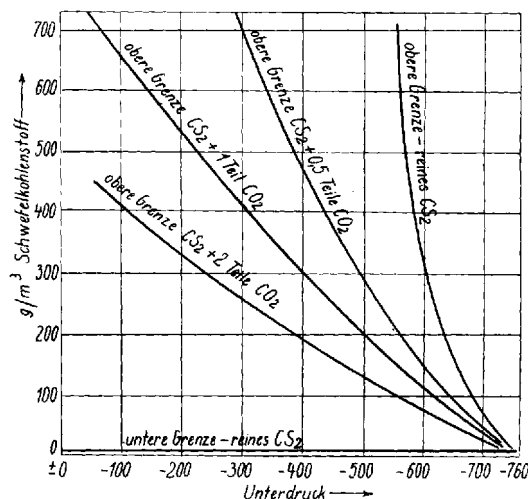


Abb. 12. Verschiebung der oberen Explosionsgrenze von Schwefelkohlenstoff-CO<sub>2</sub>-Gemischen mit steigendem Unterdruck.

Folgerungen für die Verwendung von Schwefelkohlenstoff.

Lage und Beeinflußbarkeit der unteren Zündgrenzen sind für die hier angestellten Betrachtungen unerheblich, weil sie im Gebiet verhältnismäßig niedriger Konzentrationen liegen und die praktisch vorkommenden CS<sub>2</sub>-Konzentrationen selten oder nie unterhalb dieser Grenzen fallen. Sie liegen sogar eher oberhalb der oberen Zündungsgrenzen, sofern diese durch Kohlensäurezusatz schon etwas gesenkt worden sind. Bei mittleren und höheren Unterdrücken schwindet die Explosionsgefahr schon mit geringen CO<sub>2</sub>-Zusätzen. Höhere Konzentrationen fallen bei Unterdruck auch ohne solche Zusätze nicht mehr in das Explosionsgebiet. [A. 117.]

## Endlich quecksilberfreie Haarfilzhüte!

Von Prof. Dr. ALFRED STOCK, Berlin-Dahlem

Eingeg. 27. November 1937

Die Haarfilzhutfabriken sind heute in der deutschen Industrie die hauptsächlichste und fast einzige Stätte häufigerer starker chronischer Quecksilbervergiftungen. Die Arbeiter oder Arbeiterinnen, um die es sich zumeist handelt, leiden nach längerer Beschäftigung unter den charakteristischen Erscheinungen nervös-psychischer und körperlicher Art, Reizbarkeit, Depressionen, Kopfschmerzen, Katarrhen, Mund-, Zahn-, Nierenbeschwerden usw.<sup>1)</sup> und werden oft in ihrer Arbeitsfähigkeit und Lebensfrische aufs schwerste geschädigt.

<sup>1)</sup> Vgl. A. Stock, Die chronische Quecksilber- und Amalgamvergiftung, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 7, 388 [1936].

Das zur Herstellung der Haarfilzhüte dienende, meist von Kaninchen oder Hasen herrührende Haar wird in den „Haarschneidereien“, deren Hauptsitz Belgien ist, einem schon seit langer Zeit gebräuchlichen, von Frankreich ausgegangenen „Beiz“-Verfahren unterworfen<sup>2)</sup>, das die an sich glatte Haaroberfläche verfilzbar macht. Die Beize wird durch Lösen von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure hergestellt; sie ist eine Lösung von Quecksilber (II)-nitrat in der verdünnten Säure. Nach E. Elöd wirkt sie auf

<sup>2)</sup> Eine eingehende Beschreibung der Haarfilz- und Hutfabrikation findet sich in E. W. Baader u. E. Holstein: Das Quecksilber usw. mit eingehender Darstellung der gewerblichen Quecksilbervergiftung, Berlin 1933, S. 39—50.

das Haar, indem sie das anhaftende Fett zerstört und die oberste Haarschicht proteolytisch verändert. Man muß wieder staunen, mit welcher Sicherheit eine Zeit, die kaum etwas von Chemie, nichts von  $p_H$  und Katalyse wußte, empirisch den chemischen Weg gefunden hat.

Aus den gebeizten Haaren werden in den Hutfabriken durch Filzen, Walken, Dämpfen, Pressen, Färben, Steifen usw. zunächst die rohen „Stumpen“ und aus diesen die fertigen Hüte hergestellt, wobei es nicht ohne viel Handarbeit abgeht. Das Quecksilber, das zuvor in chemisch gebundener Form vorlag, erfährt dabei eine teilweise Reduktion zu Metall, geht als Dampf in die Luft und in die Atmungsorgane der Arbeiter, wo es seine tückischen Giftwirkungen ausübt. Durch Lüften und Absaugvorrichtungen läßt sich der Schaden verringern, doch nicht ganz vermeiden. So kommt es, daß in den Haarhutfabriken trotz aller Fortschritte der Gewerbehygiene die Quecksilbervergiftung noch heute heimisch ist. Eine kleinere Rolle spielt sie in den Haarschneidereien, gar keine in den Wollhutfabriken, die ohne Beize arbeiten, weil Wolle von Natur verfilzbar ist.

Der Quecksilbergehalt im gebeizten Haar und in den fertigen Haarhüten beträgt bis gegen 4% (vgl. weiter unten). Gewerbeaufsichtsbehörden und einsichtige Betriebsführer haben sich schon seit langem bemüht, diesen Mißständen ein Ende zu machen und das Quecksilber aus der Fabrikation auszuschalten oder es aus dem gebeizten Haar zu entfernen. Letzteres ist nicht gelungen. Durch Erwärmen z. B. läßt sich nur ein kleiner Teil des Quecksilbers verflüchtigen, weil dieses eben größtenteils chemisch gebunden vorliegt und nur allmählich von der organischen Substanz zu Metall reduziert wird.

Eine quecksilberfreie, einigermaßen brauchbare Beize („Argyrofelt“, „Aurofelt“) wurde vor einer Reihe von Jahren von Böhm angegeben. Sie verwendet Wasserstoffperoxyd, Salpetersäure und Eisen als Katalysator. In der Praxis hat sie nicht voll befriedigt. E. Elöd, Karlsruhe, der vom Reichsarbeitsministerium hinzugezogen war, gelang es, sie durch Auffindung eines anderen Katalysators so wesentlich zu verbessern („Aurofelt-El“), daß die Hutfabriken, die damit arbeiteten, sie der alten Quecksilberbeize als ebenbürtig oder überlegen bezeichnen<sup>3)</sup>. Vor allem hat sie den großen Vorzug der Ungiftigkeit. Ihr Preis ist nicht höher. Die Verarbeitung der damit gebeizten Haare erfordert keine neuen Einrichtungen, sondern nur verhältnismäßig geringfügige Änderungen des Fabrikationsganges. Die Beize steht den Haarschneidereien in beliebigen Mengen zur Verfügung und wird von ihnen schon in größerem Umfange verwendet.

Unter diesen Umständen muß gefordert werden, daß das giftige Quecksilber aus der Filz- und Hutfabrikation baldigst ganz verschwindet. Dies hat im Interesse der Arbeiterschaft ebenso zu geschehen, wie es im vorigen Jahrhundert in der Spiegel-fabrikation, bis dahin einer wahren Hölle für die Arbeiter, mit der Ersetzung der Amalgamspiegel durch die Silber-spiegel geschah. Die Widerstände, die sich wie bei jeder technischen Umstellung an manchen Stellen zeigen, müssen von Amts wegen überwunden werden. Übrigens kommt der Fortfall des Quecksilbers, von dem wir im Lande nur unzureichende Mengen gewinnen können, auch unserer Devisen-lage zugute.

Mit dem Verschwinden der Quecksilberbeize können nicht nur die Verfertiger, sondern auch die Träger der Haarfilzhüte zufrieden sein. Im Gange unserer umfassenden Untersuchungen über die Gefährlichkeit des Quecksilbers haben wir die vorher nicht

bekannte Tatsache festgestellt, daß auch die fertigen Haarfilzhüte überraschend große, in gewissen Fällen gesundheitsschädigende Mengen Quecksilberdampf abgeben. Ich teile hier einige in meinem Laboratorium von A. Kreyer ausgeführte, in dessen Dissertation (Karlsruhe 1936) beschriebene Versuche mit. Wir haben sie bisher der weiteren Öffentlichkeit vorenthalten, um keine Beunruhigung zu verursachen, ehe ein vollwertiger Ersatz für die Quecksilberbeizung gefunden war.

Die Quecksilberabgabe wurde in der Weise ermittelt, daß der Hut in eine 7 l fassende Glasglocke gebracht wurde, die dicht über einer Glasplatte stand und oben eine Öffnung hatte. Wir saugten 100 l Luft mit einer Geschwindigkeit von 30 l/h bei Zimmertemperatur von unten nach oben über den Hut und bestimmten den Quecksilbergehalt der Luft in der üblichen Weise durch Kondensieren mit flüssiger Luft usw. und durch Ausmessen des schließlich erhaltenen Quecksilberkügelchens unter dem Mikroskop<sup>4)</sup>.

Vorausgeschickt sei, daß Luft mit mehr als 20  $\gamma$  Hg/m<sup>3</sup> bei längerer Einatmung fast regelmäßig zu einer chronischen Vergiftung führt, daß bis zu 3  $\gamma$  Hg/m<sup>3</sup> normalerweise dauernd ohne Schädigung vertragen werden, daß aber auch diese und noch weit kleinere Mengen Beschwerden bei solchen Personen verursachen, bei denen sich infolge einer vorausgegangenen Quecksilber- oder Amalgamvergiftung eine vergrößerte Quecksilberempfindlichkeit ausgebildet hat<sup>5)</sup>.

Untersucht wurden fabrikneue und längere Zeit getragene weiche Herren-Filzhüte. In zwei Proben loser gebeizter Kaninchenhaare fanden sich im Mittel mehrerer Analysen 1,8% und 3,4% Hg. Die zweite Probe gab, als über 10 g bei 80° in 6 h 50 l Luft geleitet wurden, 850  $\gamma$  Hg ab, bei Wiederholung des Versuches 1100  $\gamma$  Hg, d. h. nur einige Tausendstel des vorhandenen Quecksilbers. Ein fertiger Hut (84½ g) enthielt 1,5 g Hg, ein zweiter (80 g) 1,4 g Hg.

Hg-Abgabe von Hüten beim Überleiten von 100 l Luft: I. Wollfilzhüte: Hut 1 0,05  $\gamma$  Hg; Hut 2 0,1  $\gamma$  Hg; Hut 3 0,4  $\gamma$  Hg. Daß hier überhaupt Quecksilber gefunden wird, ist darauf zurückzuführen, daß alle natürlichen Materialien Spuren Quecksilber (etwa 10<sup>-8</sup>) enthalten, vielleicht auch darauf, daß die Wollfilzhüte manchmal mit Beimischung von etwas Haar hergestellt werden oder daß sie beim Lagern von benachbarten Haarfilzhüten Quecksilber aufnehmen.

II. Neue Haarfilzhüte: Hut 1 1,8  $\gamma$  Hg; Hut 2 1,1  $\gamma$  Hg; Hut 3 6,8  $\gamma$  Hg, nach dreimonatigem Liegen im Dunkeln 3,0  $\gamma$  Hg.

III. Getragene Haarfilzhüte: Hut 1 13,2  $\gamma$  Hg; Hut 2 17,4  $\gamma$  Hg; Hut 3 7,6  $\gamma$  Hg; Hut 4, ein Jahr nicht benutzt und im Dunkeln aufgehoben, 0,7  $\gamma$  Hg. Neue Untersuchung von Hut 1, doch im vollen Sonnenlicht, 58,0  $\gamma$  Hg. Es ergab sich also, daß neue Hüte weniger Quecksilber abgeben als getragene, daß die Quecksilberabgabe beim Aufbewahren des Hutes zurückgeht und beim Belichten stark ansteigt. Offenbar erfolgt im Licht eine Reduktion des chemisch gebundenen Quecksilbers zu Metall, das dann allmählich verdampft. Dies wurde durch zwei weitere Versuche mit schon oben untersuchten Hüten bestätigt: Hut II 1 unbelichtet 1,8  $\gamma$  Hg, nach sechsständiger Besonnung 22,4  $\gamma$  Hg; Hut III 4 unbelichtet 0,7  $\gamma$  Hg, nach sechsständiger Besonnung 10,9  $\gamma$  Hg.

Auch beim Tragen der Hüte bildet sich unter dem Einfluß des Lichtes freies Quecksilber, das sich langsam verflüchtigt. Seine Menge ist nicht so groß, daß sie das Entstehen einer Quecksilbervergiftung wahrscheinlich macht, aber doch so beträchtlich, daß sie bei Quecksilberempfindlichen sehr deutliche Beschwerden hervorrufen kann, wie ich an mir selbst beobachtete<sup>6)</sup>.

Wie zu erwarten war, läßt sich auch in Räumen, in denen Hüte aufbewahrt werden, Quecksilber in der Luft nachweisen. In einem sehr geräumigen Hutladen fanden wir 1,7  $\gamma$  Hg/m<sup>3</sup> Luft. In kleineren Geschäften dürfte der Quecksilbergehalt erheblich höhere, in besonderen Fällen gesundheitliche Bedenken erregende Werte annehmen.

Alle Sorgen werden entfallen, sobald es keine quecksilberhaltigen Hüte mehr gibt!

Der Quecksilberempfindliche kann sich vorläufig dadurch schützen, daß er einen zwar etwas weniger feinen, aber billigeren Wollfilzhut trägt. Übrigens läßt sich der

<sup>4)</sup> A. Stock u. F. Cucuel, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 122 [1934].

<sup>5)</sup> Vgl. die in Anm. 1 angeführte Arbeit.

<sup>6)</sup> Wenn man z. B. längere Zeit mit dem Hute auf den Knien sitzt oder sich mit ihm in einem besonders kleinen Raum (geschlossenes Eisenbahnabteil) befindet.

Haarfilz durch eine längere Schwefelwasserstoffbehandlung, die sein Quecksilber in unflüchtiges, unschädliches Sulfid überführt, entgiftet, wie die folgenden Versuche mit den vorher bei Versuchsreihe III verwendeten getragenen Hüten bewiesen:

Die Hüte wurden einige Tage unter einer Glasglocke einem mit Schwefelwasserstoff beladenen, feuchten Luftstrom ausgesetzt. Hut III 1 gab ursprünglich an 100 l Luft 13,2  $\gamma$  Hg ab, nach der H<sub>2</sub>S-Behandlung 0,2  $\gamma$  Hg, nach 18stündiger Besonnung 0,1  $\gamma$  Hg. Hut III 3 ursprünglich 7,6  $\gamma$  Hg, nach der H<sub>2</sub>S-Behandlung 0,2  $\gamma$  Hg, 3 Monate im Dunkeln aufgehoben 0,1  $\gamma$  Hg, 18 h besonnt 0,05  $\gamma$  Hg. Hut III 2 ursprünglich 17,4  $\gamma$  Hg, nach der H<sub>2</sub>S-Behandlung 0,01  $\gamma$  Hg, nach  $\frac{3}{4}$  Jahren 0,03  $\gamma$  Hg. Die Unschädlichmachung des Quecksilbers war also praktisch vollständig und dauernd, auch bei Be-

lichtung der Hüte. Die mit Schwefelwasserstoff behandelten Hüte zeigten, ohne sonst an Aussehen und Farbe nennenswert eingebüßt zu haben, in hellem Licht ein eigenartiges Glitzern. Die Lupe ließ auf den Haaren dunkle Kriställchen erkennen, die leicht abzuwischen waren und aus HgS bestanden. Genau dieselben glitzernden Kristalle entstanden im Laufe einer Woche auf einer Filtrierpapier-Extraktionshülse, die innen Quecksilber enthielt und außen von der H<sub>2</sub>S-haltigen, feuchten Luft bestrichen wurde.

Für eine allgemeine Anwendung kommt diese zeitraubende, mit dem ebenfalls sehr giftigen Schwefelwasserstoff arbeitende Entgiftung nicht in Betracht. Den viel stärker bedrohten Filz- und Hutarbeitern kann sie überhaupt nichts nützen. [A. 119.]

## Neuere Analysenmethoden zur Bestimmung von Legierungsbestandteilen in Aluminium\*)

Von Dr. K. STEINHÄUSER, Lautawerk

Eingeg. 11. September 1937

Mit dieser Besprechung soll nicht etwa nur der Zweck verfolgt werden, die heute in der Praxis üblichen Verfahren zu erläutern, sondern es soll dabei auch gezeigt werden, in welchen Fällen die Industrie die Unterstützung der Hochschulen brauchen könnte, da der Industriechemiker vielfach aus Zeitmangel nicht in der Lage ist, neuere Ergebnisse auf diesem Gebiet nach allen Richtungen hin durchzuarbeiten. Infolgedessen kann der Industriechemiker wohl diese oder jene neue Methode bringen, ohne daß es ihm möglich sein wird, in allen Fällen den Chemismus vollständig aufzuklären. Hand in Hand damit müßte eine kritische Sichtung und Gegenüberstellung der vorhandenen Methoden mit den neu hinzukommenden gehen. Diese Arbeit, welche zum Teil von den Chemikerfachausschüssen einzelner Industriezweige (Eisenhüttenleute, Metallhütten- und Bergleute) geleistet wird, ist eigentlich als ein Aufgabenfeld der analytischen Laboratorien der Hochschulen einschließlich der Kaiser-Wilhelm-Institute zu betrachten. Denn der Industriechemiker kann, wie schon gesagt, infolge seiner andersartigen Aufgabenstellung daran immer nur ein begrenztes Interesse haben.

Was die Genauigkeit und die Zeitdauer zur Ausführung von Analysen betrifft, so wird ebenfalls der Industriechemiker ganz andere Forderungen stellen müssen als der Hochschulchemiker, da es in der Praxis auf Methoden ankommt, welche bei gerade noch ausreichender Genauigkeit in möglichst kurzer Zeit zu Ende geführt werden müssen. Viele Methoden, welche vom wissenschaftlichen Standpunkt aus durchaus exakt sind, sind also aus den angeführten Gründen in der Praxis nicht verwendbar. Dies soll zunächst einmal an einem Beispiel erörtert werden.

Bei der Bestimmung von Mangan und Magnesium in Aluminiumlegierungen kommt es in der Praxis darauf an, daß die Analyse in 1—1½ h vorliegt, um die Zusammensetzung der Legierung, wenn es erforderlich sein sollte, vor dem Gießen noch entsprechend abändern zu können. Es lassen sich die üblichen Verfahren zwar für spezielle Fälle so vereinfachen, daß dieser Forderung Genüge geleistet ist (z. B. Mg-Bestimmung in Hydronalium bei immer gleichbleibendem Mn-Gehalt. Aber in vielen anderen Fällen ist eine derartige Vereinfachung nicht möglich, vor allem dann nicht, wenn es sich nicht um Serienanalysen handelt. Außerdem soll auch der Fehler in den meisten Fällen 5% des Wertes nicht übersteigen. Eine Legierung mit einem Sollgehalt von 0,40% Mg (wie Aldrey, Aludur)

kann demnach Werte zwischen 0,39 und 0,41% Mg geben, eine solche von 0,8% Sollgehalt (wie Legal, Pantal) Werte zwischen 0,78 und 0,82. In diesem Fehler sollte jedoch nicht nur der Analysenfehler, sondern auch der Fehler in der Probenahme, welcher durch Seigerungen im Probchen und vielleicht durch nicht einwandfreies Anbohren bedingt ist, enthalten sein<sup>1)</sup>. Infolgedessen dauert bei den letzt-erwähnten Legierungen die chemische Bestimmung aber fast einen Tag; die Forderung der Praxis nach einer Schnellmethode ist also nicht erfüllt.

Bestimmt man diese Bestandteile spektrographisch, so liegt die Analyse schon nach etwa 1 h vor, aber der Fehler kann nach Literaturstellen  $\pm 10\%$  betragen. In den angegebenen Beispielen würde ein Fehler von  $\pm 10\%$  im ersten Fall Schwankungen von  $\frac{8}{100}$ , im zweiten sogar solche von  $\frac{16}{100}\%$  ergeben. Derartig große Schwankungen sind für die Praxis nicht mehr tragbar. Glücklicherweise gelingt es durch sehr genaues spektrographisches Arbeiten, diese in der Literatur angegebene Fehlergrenze auf die Hälfte bis ein Drittel herunterzudrücken. Es kommt also bei den angeführten Legierungsanalysen die spektrographische Bestimmung erst dann, wenn man nur einen Fehler von  $\pm 3\%$  erhält, an die Genauigkeit der chemischen Analyse heran. Da man mit anderen Worten in diesen Fällen schon an der Grenze der Leistungsfähigkeit der heutigen spektrographischen Methoden überhaupt steht, liegt der Wert dieser Methode lediglich in der größeren Zeitersparnis und darin, daß man sofort sehen kann, ob die Legierung noch andere, nicht gewünschte verunreinigende Bestandteile enthält oder nicht.

Dasselbe gilt für all die vielen Versuche, die alte chemische Analyse durch konduktometrische, potentiometrische, polarographische, colorimetrische usw. Methoden zu ersetzen. Auch in diesen Fällen hat das Herausbringen neuer Verfahren nur dann einen wirklichen Wert, wenn damit gleichzeitig eine kritische Gegenüberstellung mit den alten, schon bekannten Verfahren verbunden ist, aus welcher man entweder die Geschwindigkeitserhöhung bei gleichbleibender Genauigkeit oder andererseits die Erhöhung der Genauigkeit bei gleichbleibendem Zeitaufwand entnehmen kann.

Im folgenden soll nun versucht werden, in diesem Sinne verschiedene Bestimmungsverfahren von Legierungsbestandteilen im Aluminium kritisch einander gegenüberzustellen

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Analytische Chemie und Mikrochemie auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt a. M. am 9. Juli 1937.

<sup>1)</sup> Wenn man bei stark seigernden Legierungen diesen Fehler in der Probenahme vermeiden will, kann man sich durch Gießen von Granalien helfen, welche dann ganz zur Analyse verarbeitet werden.