

Bestimmung geringer, besonders nebel- förmiger Verunreinigungen in Luft.

Von A. SIEVERTS.

(Eingeg. 14./12. 1921.)

Um geringe Verunreinigungen der Luft quantitativ zu bestimmen, pflegt man so viel durch geeignete Absorptionsmittel hindurchzuleiten, daß sich darin der Fremdstoff für die analytische Ermittlung genügend anreichert. Das Verfahren hat den Nachteil, daß das Durchleiten der Luft, wenn anders die Absorption vollständig verlaufen soll, notwendig längere Zeit erfordert und deshalb nur dann brauchbare Werte liefert, wenn die Konzentration des Fremdstoffes an der Entnahmestelle während des Versuchs unverändert bleibt. Enthält aber die Luft nebelartige Verunreinigungen, so versagt das geschilderte Verfahren ganz: denn Nebelteilchen werden von festen wie flüssigen Absorptionsmitteln auch aus einem langsam fließenden Gasstrom nur sehr unvollkommen gebunden¹⁾. Durch Anwendung von Filtern gelingt es zwar, die Luft von Nebeln zu befreien, aber die quantitative Bestimmung kleiner Fremdstoffmengen in der über-schüssigen Filtermasse stößt auf erhebliche Hindernisse. Beide Schwierigkeiten kann man dadurch umgehen, daß man in evakuierten Gefäßen von hinreichender Größe Proben der zu prüfenden Luft auffängt, wozu wenige Sekunden genügen, und dann eine möglichst empfindliche analytische Methode verwendet. Obschon das Verfahren grundsätzlich gewiß nicht neu ist, wird doch vielleicht eine kurze Mitteilung der in einigen Sonderfällen erprobten Arbeitsweise manchem Fachgenossen nützlich und willkommen sein.

1. Probenahme.

Zum Auffangen der Luftprobe werden starkwandige Rundkolben aus Jenenser Glas²⁾ von 10–15 l Inhalt benutzt. Der Kolbenhals ist am Ende verjüngt und geht in einen gut geschliffenen Hahn von mindestens 5 mm Bohrung über. Um die Bestandteile des Glases bei den späteren Analysen möglichst auszuschalten, werden die Kolben vor dem Gebrauch ausgedämpft und einige Tage mit Wasser stehengelassen.

Nachdem die Kolben getrocknet sind, werden sie mit einer Wasserstrahlpumpe oder besser mit einer Kapselpumpe evakuiert, und dann der sorgfältig geschmierte und durch Ligaturen gesicherte Hahn verschlossen. Für Versuche im Freien können die Kolben zu je zwei in eine ausgepolsterte Kiste verpackt werden. Zur Probenahme wird der Hahn in der zu untersuchenden Luft geöffnet; dabei vollzieht sich der Druckausgleich in 4–6 Sekunden. Nach Verlauf dieser Zeit wird der Hahn sorgfältig wieder verschlossen. Beim späteren Öffnen ist im Kolben meist ein vom Barometerdruck abweichender Druck vorhanden, der durch ein offenes Quecksilbermanometer gemessen und bei der Berechnung des Luftinhaltes berücksichtigt wird. Zwischen der Entnahme der Luftprobe und der Analyse sollen mindestens mehrere Stunden verstreichen, damit Nebelteilchen Zeit haben, sich vollständig niederzuschlagen.

2. Die Analyse.

Durch den geöffneten Hahn wird ein Trichter mit dünnem Ansatzrohr eingeführt, und der Inhalt des Kolbens dreimal nacheinander mit je 30 ccm destillierten Wassers (oder eines anderen Lösungsmittels) ausgespült. Dabei läßt man jedesmal das Waschwasser möglichst vollständig abtropfen. Nachdem auf 100 ccm aufgefüllt ist, wird ein aliquoter Teil — z. B. 50 ccm — zur Analyse verwandt. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß so von 10 ccm 0,001 n H₂SO₄ auch nach mehrtägigem Stehen im Kolben stets 95–100% wiedergefunden wurden.

Beispiele.

a) **Bestimmung von Schwefeltrioxydnebeln:** Zum Titrieren dient 0,001 n Natronlauge, als Indikator, nach dem Vorschlag von Mylius und F. Förster³⁾, eine ätherische Auflösung von Jodeosin. 50 ccm der zu untersuchenden Lösung wurden mit mindestens 20 ccm der ätherischen Indikatorlösung in einem mit Glasstopfen verschlossenen Meßzylinder oder Neßlerzylinder gut durchgeschüttelt. Ein kleiner Überschuß von Natronlauge färbt das Wasser durch Bildung von jodeosinsaurem Natrium rosa. Der Umschlag ist mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 ccm 0,001 n NaOH-Lösung zu erkennen. Durch einen Leer-

¹⁾ Vgl. z. B. Hempel, diese Zeitschrift 30, 6, besonders 9 f (1917).

²⁾ Kolben aus gewöhnlichem Glas sind, wenn sie gedämpft werden, vermutlich auch verwendbar. Wenn das „Vakuum“ an einem Manometer und die Temperatur abgelesen werden, kann die Korrektur für den verbleibenden Luftrest leicht berechnet werden.

³⁾ Berichte deutsch. chem. Ges. 24, 1481 (1893). Das Verfahren von Mylius und Förster ist sicher noch mancher anderen Anwendung fähig. Kürzlich hat — einen Vorschlag von mir benutzend — J. Duhr die Methode für die Bestimmung des Stickstoffs im Eisen verwertet (vgl. Wüst und Duhr, Mitteilungen a. d. K. W. J. für Eisenforschung II (1921), 43).

versuch muß die Alkalität des zum Ausspülen und Verdünnen verwendeten Wassers vor jeder Versuchsreihe neu festgestellt werden. Auch das in einem größeren Sammelgefäß aufgehobene Wasser ist Schwankungen unterworfen, vielleicht durch unvermeidliche Einflüsse der Laboratoriumsluft⁴⁾.

In einem Schwefeltrioxyd-Nebel wurden 2 Kolben kurz nacheinander gefüllt und der Inhalt später analysiert:

| Kolbeninhalt Liter | Barometer | Unterdruck im Kolben | ccm 0,001 n NaOH | mg SO ₃ ·m ³ |
|-----------------------|-----------|-------------------------|---------------------|------------------------------------|
| 12,0 | 761 mm | 103 mm | 4,6 | 18 |
| 11,9 | 761 mm | 120 mm | 5,0 | 20 |

b) **Schwefeldioxyd in Luft.** Die wässrige SO₂-Lösung wurde mit einem Überschuß von 0,001 n Jodlösung vermischt und sofort mit 0,001 n Thiosulfatlösung zurücktitriert. Gegenwart von Schwefelsäure stört nicht. Bei längerer Einwirkung der Jodlösung wird eine geringe Menge Jod durch das zur Verdünnung benutzte Wasser verbraucht. Als Indikator dient Benzol⁵⁾. Die zu untersuchende Lösung, etwa 100 ccm, wurde mit 5 ccm Benzol durchgeschüttelt. Die Rosafärbung der Benzolschicht tritt deutlich auf bei Zugabe von 0,2 ccm 0,001 n Jodlösung und verschwindet wieder bei Zusatz von 0,2 ccm Thiosulfatlösung. Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu prüfen, wurde ein Kolben mit wechselnden Mengen einer 0,001 n SO₂-Lösung beschickt. Die Ergebnisse waren folgende:

| ccm 0,001 n SO ₂ | ccm 0,001 n Jod | ccm 0,001 n H ₂ SO ₄ | ccm 0,001 n Jod verbraucht: |
|--------------------------------|--------------------|---|--------------------------------|
| 10 | 20 | 50 | 10,4 |
| 20 | 40 | 50 | 20,8 |
| 5 | 10 | 25 | 5,3 |

Die Schwefeldioxyd-Bestimmung hat nur bedingten Wert, weil sie voraussetzt, daß das Schwefeldioxyd von der Probenahme bis zur Analyse erhalten bleibt. In Wirklichkeit wird stets ein Teil oxydiert. Vielleicht ließe sich das SO₂ durch Einführung von etwas Alkali und eines die Oxydation verzögernden Katalysators in den Entnahmekolben gegen die Einwirkung der Luft schützen⁶⁾. Die Summe von Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd läßt sich am einfachsten acidimetrisch bestimmen, indem man die gemeinsame Lösung mit einer gemessenen Menge 0,001 n NaOH alkalisch macht und mit einigen Kubikzentimetern Wasserstoffsuperoxyd von 0,03 Gewichtsprozent (30%iges Perhydrol Merck 1:1000) versetzt. Gewöhnliche Wasserstoffsuperoxydlösungen sind nicht brauchbar, weil sie stets schwach sauer reagieren. Die Oxydation des vorhandenen Schwefeldioxyds vollzieht sich so rasch, daß bald nach dem Vermischen mit Jodeosin titriert werden kann.

c) **Diphenylarsinchlorid in Luft.** Der Kolben wird mit dreimal 30 ccm Benzol ausgespült. Die Lösung wird dann auf dem Wasserbad auf 10–20 ccm eingengt und mit 0,001 n Jodlösung bis zum Auftreten der Rosafärbung versetzt.

| mg Diphenyl- arsinchlorid | ccm Benzol | ccm Jodlösung | Jodlösung berechnet |
|------------------------------|------------|---------------|------------------------|
| 3,31 | 30 | 24,6 | 25,0 |
| 3,31 | 30 | 25,5 | 25,0 |
| 0,265 | 10 | 1,9 | 2,0 |

Bei der Bestimmung des Diphenylarsinchlorids kann Benzol nicht verwendet werden, weil es darin mit Jod nicht reagiert. Der Kolbeninhalt wird deshalb mit Alkohol ausgespült, die passend eingeeengte alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit etwa 5 ccm Benzol überschichtet. In der wässrigen alkoholischen Lösung reagiert das Cyanid quantitativ mit Jod. Überschüssiges Jod geht sofort in das Benzol.

| mg Cyanid | ccm Alkohol | ccm Jodlösung | Jodlösung berechnnet |
|-----------|-------------|---------------|----------------------|
| 2,55 | 10 | 20,0; 20,2 | 20,0 |
| 1,275 | 10 | 10,1 | 10,0 |
| 0,51 | 12 | 4,1 | 4,0 |

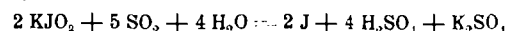
Beim Arbeiten mit Benzol oder wässrigem Alkohol ist es zweckmäßig, einen blinden Versuch mit den gleichen Mengen Lösungsmittel und mit 0,001 n Jodlösung auszuführen. Die dabei etwa verbrauchte Jodmenge ist später bei den Analysen abzuziehen.

Die Genauigkeit des Verfahrens ergibt sich aus der folgenden Übersicht: die erste Spalte gibt an, wieviel Substanz 1 ccm der zum Titrieren benutzten 0,001 n Lösung entspricht. Etwa die vierfache Menge ist noch mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmbar. Die zweite Spalte zeigt, wieviel Milligramm der Verunreinigung im m³ Luft

⁴⁾ Innerhalb 10 Tagen schwankte der Titer von 100 ccm H₂O beispielsweise regellos zwischen 0,0 und 0,85 ccm 0,001 n H₂SO₄.

⁵⁾ Schwezow, Zeitschrift f. analyt. Ch. 44, 85 (1905).

⁶⁾ Titoff, Zeitschrift f. physik. Ch. 45, 641 (1903). Auch an eine Verwertung der Reaktion



könnte gedacht werden, doch ist das Verhältnis 5 SO₂:2 J sehr ungünstig.

vorhanden sein müssen, wenn der Inhalt eines 10-Literkolbens beim Titrieren mindestens 1 ccm der 0,001 normalen Lösung verbrauchen soll.

| Titerflüssigkeit | mg | mg/m ³ |
|--------------------|--|-------------------|
| 1 ccm 0,001 n NaOH | 0,040 SO ₂ | 4,0 |
| 1 ccm 0,001 n Jod | 0,032 SO ₂ | 3,2 |
| " | 0,132 (C ₆ H ₅) ₂ AsCl | 13,2 |
| " | 0,127 (C ₆ H ₅) ₂ AsCN | 12,7 |

Die vorstehende Untersuchung wurde 1918 im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem gemeinschaftlich mit den Herren Heimann, Theberath und Wirth ausgeführt.

Greifswald, den 12. 12. 1921.

[A. 274.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf und Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.

In Gegenwart von Vertretern des Ministeriums für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung, der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, der Stadt Düsseldorf, der Eisenindustrie u. a. m. fand am 26. November 1921 vormittags in Düsseldorf die Feier der Übergabe des Eisenforschungsinstituts statt. Der Vorsitzende des Kuratoriums, Kommerzienrat Dr.-Ing. e. h. F. Springorum, Dortmund, führte in seiner Begrüßungsansprache aus: Die wissenschaftliche Forschung sei die Grundlage allen technischen Fortschrittes, und diese Erkenntnis habe zur Gründung des Institutes geführt. Wohl gebe es bewährte Hochschulinstitute, deren Forschungstätigkeit seien jedoch gewisse Grenzen gezogen. Dieser Umstand, sowie die Tatsache, daß in den Wettbewerbsländern die wissenschaftliche Hüttenkunde große Fortschritte erfährt, und ferner die Erschwerung, die die Produktion der deutschen Eisenindustrie erlitten hat, haben die Errichtung eines der Eisenforschung gewidmeten Instituts zur Notwendigkeit gemacht. Leider ließen die Verhältnisse den geplanten Neubau eines Instituts nicht zu, und die deutsche Eisenindustrie ist daher der Rheinischen Metallwaren- und Maschinenfabrik zu Düsseldorf großen Dank dafür schuldig, daß sie ein geeignetes Gebäude zur Errichtung einer vorläufigen Heimstätte zur Verfügung gestellt hat, das nach den Plänen von Geheimrat Sieben in Aachen entsprechende Einbauten für die Zwecke des Instituts erhielt.

Es folgten Ansprachen von Exzellenz v. Harnack, Ministerialdirektor Dr. Krüß und Oberbürgermeister Dr. Kötting. Sodann ergriff der Direktor des Instituts, Geheimrat Dr. Wüst das Wort. Nachdem er zahlreichen Dankesverpflichtungen nachgekommen war, schilderte er den Wandel der Anschauungen über die Entwicklung unserer Kenntnisse vom Eisen, von dem schon die Bibel, Homer, Aristoteles und Plinius berichten. Nach einer Erörterung über den Wert von Theorien für die Entwicklung der Praxis würdigte er die Verdienste von Réaumur um das Eisenhüttenwesen und gedachte seiner zahlreichen, sorgfältigen Versuche, durch die er zum Begründer der Eisenforschung geworden ist. Während in Frankreich Réaumurs Arbeiten bei dem geringen Interesse an technischen Dingen nicht genügend Beachtung fanden, bot England in seiner an der Philosophie von Loke geschulten Kulturschicht einen günstigen Boden für die Fortschritte der Technik im 18. und 19. Jahrhundert. Das Vorhandensein von Forschungsergebnissen und Erfindungen reiche freilich allein nicht aus, um die Industrie eines Landes zu fördern. Wenn der Beharrungszustand der Praxis zu groß, ihre theoretische Einsicht zu gering ist, so ist alle Mühe und Arbeit vergebens. Das habe nach etwa 100 Jahren die ablehnende Stellung der englischen Eisenindustrie zur Erfindung ihres eigenen Landmannes Thomas, der Entphosphorung des Eisens, gezeigt. Wie weit auch im 19. Jahrhundert die Erkenntnis der Begriffe Schmiedeeisen, Stahl, Roheisen durch Erforschung ausgebaut worden ist, so haben doch unsere heutigen Anschauungen von den Eisen-Kohlenstofflegierungen keine endgültige Klärung gefunden. Unsere experimentellen Hilfsmittel für die Erforschung dieser verwickelten Zusammenhänge sind nicht ausreichend. Bis jetzt habe sich hier der Chemiker, dort der Physiker, an anderer Stelle der Materialprüfer mit den verschiedenen Eigenschaften des Eisens beschäftigt. Gefehlt habe es aber an einer einheitlichen Verknüpfung der Forschungsarbeit und ihrer Ergebnisse. Diese sei nur von einem Institut zu erhoffen, das über Einrichtungen für weitgehende Sonderforschungen in den verschiedenen Richtungen verfügen könne. Ein Eisenforschungsinstitut unterscheide sich dadurch im Aufbau von anderen Forschungsstätten, daß in ihm sämtliche Eigenschaften eines Elementes und seiner Abkömmlinge festgestellt werden könnten. Ein solches Institut müsse mindestens aus sechs Einzelinstituten bestehen. Das mache den Betrieb freilich kostspielig, zumal auch für die Untersuchungen oft große Stoffmengen erforderlich sind. Da die vorhandenen wissenschaftlichen Institute die zahllosen Fragen allein nicht lösen können, ist sehr zu begrüßen, daß nunmehr auch die Versuchsanstalten größerer Werke, wie z. B. der Firma Krupp, zur Veröffentlichung ihrer wertvollen Versuchsergebnisse übergeben. Wissenschaftliche Gemeinschaftsarbeit ist ebenso wichtig wie wirtschaftliche. Das erstrebenswerte Ziel ist, ein derartig vollkommenes Zusammenarbeiten auch in der deutschen Eisenindustrie herbeizuführen.

An die Feier schloß sich ein Rundgang durch das Institut, der den Teilnehmern zeigte, daß mit verhältnismäßig geringen Mitteln in kurzer Zeit wertvolle und zweckmäßige Einrichtungen geschaffen worden sind.

Am Abend des 26. November begann die diesjährige Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in der Städtischen Tonhalle zu Düsseldorf unter Vorsitz von Generaldirektor Dr.-Ing. e. h. A. Vögler-Dortmund.

Über die Tätigkeit des Vereins im Jahre 1920/21 berichtete Dr.-Ing. O. Petersen. Die Zahl der Vereinsmitglieder ist von 6220 auf 6075 zurückgegangen, was auf die Wirkungen der Kriegezeit zurückzuführen ist. Indessen wurden 338 Mitglieder neu aufgenommen. Die Zeitschrift „Stahl und Eisen“ hat den früheren Friedensumfang ihrer Hefte wiedererreicht. Die mangelhafte Benutzung der Vereinsbücherei durch einen Teil der Besucher, insbesondere den akademischen Nachwuchs, gibt dem Redner Veranlassung zu der Anregung, an den Hochschulen bibliothekarische Lehrgänge einzurichten. Das Inhaltsverzeichnis von „Stahl und Eisen“ ist so ausgebaut worden, daß es als Nachschlagewerk des Eisenhüttenwesens dauernden Wert behält. Der Verein beabsichtigt außerdem eine literarische Auskunftei für seine Mitglieder einzurichten. — Die von den Fachausschüssen des Vereins betriebene Gemeinschaftsarbeit ist auf fruchtbaren Boden gefallen. So hat der Wunsch zur Förderung des Absatzes der Hochofenschlacke zur Gründung eines Ausschusses zur Verwertung der Hochofenschlacke geführt. In gemeinsamer Arbeit mit der Eisenbahnverwaltung und einer besonderen Ministerialkommission sind von ihm Richtlinien für die Herstellung und Lieferung von Hochofenschlacke zur Verwendung als Gleisbettungsmittel aufgestellt worden. Zur Prüfung der Stückschlacke hat der Verein die erforderlichen Apparate beschafft. Besondere Verdienste hat sich Kommerzienrat W. Brüggemann als Anreger der Verwertungsmöglichkeiten der Stückschlacke erworben. Mit der Frage der Verbesserungsmöglichkeit des Schmelzkokes haben sich der Kokerei- und der Hochofenausschuß beschäftigt. Bei den Verhandlungen im Stahlwerksausschuß haben die verschiedenen Martinierungsverfahren und deren Wirtschaftlichkeit die größte Rolle gespielt, bei denen des Walzwerksausschusses Aussprachen über das Walzen einzelner wichtiger Profile und über die Ergründung der Vorgänge beim Walzen. Die Tätigkeit des Maschinenausschusses hat sich in steigendem Maße organisatorischen und wirtschaftlichen Fragen zugewendet, auch ist ein Versuch, Sonderzusammenkünfte der Elektroingenieure der Eisenhüttenwerke zu veranstalten, günstig verlaufen. Der Chemikerausschuß hat neben analytischen Fragen hauptsächlich allgemein metallurgische Aufgaben behandelt. Von den zahlreichen Gegenständen, mit denen sich der Werkstoffausschuß zu befassen gehabt hat, nannte der Vortragende die Arbeiten über die Eignung der Kerschlagprobe zur Erkennung der Werkstoffeigenschaften, über die Eignung der Kugeldruckprobe zur Abnahmeprüfung, über die Verwendung der Röntgenstrahlen in der Werkstoffprüfung und die Handhabung der optischen Pyrometer. Dem Erzausschuß liegt zurzeit die Vorbereitung von Arbeiten betreffend die Aufbereitungsmöglichkeit gewisser deutscher Eisenerze ob, die er in Gemeinschaft mit dem Eisenforschungsinstitut durchführen will. Der Rechtsausschuß hat die Werke von Fall zu Fall beraten; die dabei gesammelten Unterlagen sind zu einem ausführlichen Jahresbericht zusammengestellt worden. Dem Technischen Hauptausschuß für Gießereiwesen liegen zahlreiche Aufgaben aus den einschlägigen Gebieten vor. Auch die Arbeiten der Technischen Kommission der Vereinigung der Grobblechwalzwerke lassen einen guten Fortgang erkennen. Die von dem Verein ins Leben gerufene Wärmestelle kann auf zahlreiche Erfolge zurückblicken, und sie läßt es sich auch dauernd angelegen sein, die Ingenieure und unteren Organe der Wärmewirtschaft zu wirtschaftlichem Denken und Handeln durch das gedruckte Wort oder durch Lehrgänge, Vorträge, Werksbesuche zu erziehen. Die der Wärmestelle angegliederte Gemeinschaftsstelle für Schmiermittel hat ein Buch über Richtlinien für Einkauf und Prüfung von Schmiermitteln herausgegeben. Über die Arbeiten des Normenausschusses der deutschen Industrie äußerte sich der Redner dahin, daß es zunächst die Hauptaufgabe sein dürfte, die ungeheure Arbeit, die am Verhandlungstisch geleistet worden ist, der Wirtschaft nutzbar zu machen. Zur Ausbildung der eisenhüttenmännischen Jugend hat der Verein einen Hochschulausschuß eingesetzt. Endlich berührt der Redner die Notlage der deutschen Wissenschaft und Forschung und wies auf die Gründung der Helmholtzgesellschaft zur Förderung der physikalisch-technischen Forschung hin. Unter dem Begriff „physikalisch-technische Forschung“ werden dabei auch Werkstoffkunde, Hüttenkunde, Maschinenbau und Elektrotechnik verstanden. Die Helmholtzgesellschaft will die Gebiete der Wissenschaften pflegen, die der Industrie am nächsten stehen. Ihr werden daher auch alle Unterstützungsmittel zufließen müssen, die die Eisenindustrie zur Steuerung der Not der Wissenschaft aufzubringen hat¹⁾.

Es folgten zwei Vorträge: Prof. M. Spahn, Köln, über „Weltpolitik und Weltwirtschaft im besonderen Hinblick auf den Osten“ und Dr. Lasche, Berlin, über „Deutsches Ingenieurfortbildungswesen“. Auf der Fortsetzung der Hauptversammlung am folgenden

¹⁾ Vgl. zu diesem Vortrag den als Sonderdruck herausgegebenen Bericht „Über die Tätigkeit des Vereins deutscher Eisenhüttenleute im Jahre 1920/21.“ Düsseldorf 1921. Druck bei A. Bagel.