

Jodkohle als Schutz vor Quecksilberdampf-Vergiftung.

Von Prof. Dr. ALFRED STOCK.

(Eingeg. 23. Dezember 1933.)

(Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Wie in unserem Laboratorium von den Herren Dr. *Franz Gerstner* und Dr. *Hermann Lux* festgestellt wurde, ist mit Jod beladene Aktivkohle ein gutes Absorptionsmittel für Quecksilberdampf¹⁾ und ein wertvolles Schutzmittel gegen die tückische Quecksilberdampf-Vergiftung, der Chemiker, Physiker, Lehrer, Zahnärzte, gewerbliche Arbeiter usw. so vielfach ausgesetzt sind²⁾.

Den Ausbau unserer Beobachtung nahm die *Auer-Gesellschaft* (Berlin O. 17) in die Hand. Sie untersuchte die Wirksamkeit verschieden vorbehandelter Kohlen, deren Herstellung, Lagerbeständigkeit, Verhalten gegenüber Feuchtigkeit und Brauchbarkeit für Atemschutzgeräte. Als in jeder Hinsicht am geeignetsten erwies sich eine mit etwa fünf Prozent Jod beladene Aktivkohle. Es ist bemerkenswert, daß jodfreie Kohle Quecksilber um so schlechter absorbierte, je reiner sie war.

Das *Jodkohle-Atemschutzgerät*³⁾ ist dort am Platze, wo, wie in manchen gewerblichen Betrieben, verhältnismäßig hohe Quecksilberdampf-Konzentrationen oder gar Quecksilbernebel in der Luft auftreten können, besonders bei Unfällen, wie Springen von Gefäßen, Explosionen u. dgl.

Eine andere Form, in der die Jodkohle gute Dienste leisten kann, ist ihre Verwendung als „*Streu Kohle*“. Werden offene Quecksilberflächen, die sich ja bei der wissenschaftlichen und technischen Arbeit oft nicht vermeiden lassen, oder Fußboden-, Tisch- und Schubladenritzen, in denen Quecksilberstaub liegt, mit einer dünnen, einige Millimeter starken Schicht Jodkohle überstreut, so

wird jedes Verdampfen von Quecksilber in den Raum hinein verhindert. Da die Jodkohle nicht stäubt, schmutzt sie nicht und läßt sich leicht wieder entfernen.

Herr Dr. *Cucuel* prüfte die Wirksamkeit der *Auer-Jodkohle* in einigen Laboratoriumsversuchen:

Durch $\frac{1}{2}$ bis 1 cm hohe Schichten Jodkohle ging von freien Quecksilberflächen bei Zimmertemperatur im Laufe eines Jahres keine Spur Quecksilber hindurch.

In eine mit quecksilberhaltiger Luft (42 γ Hg) gefüllte Siebert-Liter-Flasche wurden 5 g (10 cm³) Jodkohle geschüttet. Nach zwei Stunden ergab die Analyse der Luft nur 0,02 γ Quecksilber, nicht mehr als bei der gleichzeitig durchgeführten Blindanalyse⁴⁾. Der Quecksilberdampf war also restlos von der Kohle aufgenommen.

Unter einer Glasglocke von $7\frac{1}{2}$ l Inhalt lag in einer Schale von 14 cm Dmr. 25 g stark mit Quecksilber durchsetzter Kehrriecht. Nach 24stündigem Stehen fanden sich in der Luft 12 γ Quecksilber. Nachdem der Kehrriecht mit einer 1 cm hohen Schicht Jodkohle bedeckt war, erwies sich die Luft als quecksilberfrei.

Ähnlich verlief ein Versuch, bei dem Quecksilber enthaltende Spalten in einem Holzbrett mit Jodkohle bestreut wurden.

Die *Streu-Jodkohle* kann überall empfohlen werden, wo man sich vor den unheilvollen Wirkungen des Quecksilberdampfes schützen will. Jod wird von ihr bei gewöhnlicher Temperatur so wenig abgegeben, daß von dieser Seite her keine Gesundheitsstörungen zu befürchten sind.

Die bisher als Absorptionsmittel für Quecksilberdampf empfohlenen Stoffe sind nach unseren Erfahrungen sämtlich mehr oder minder wirkungslos. Dies gilt insbesondere auch für die öfters angewendeten Schwefelblumen. [A. 8.]

⁴⁾ Analyse durch Kondensieren des Quecksilbers mit flüssiger Luft, Lösen in Chlorwasser usw.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 122 [1934].

¹⁾ Kurz mitgeteilt: Naturwiss. 19, 501 [1931].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 41, 663 [1928].

³⁾ Hierüber wird Herr Dr. *Karl Pütter* von der *Auer-Gesellschaft* demnächst berichten. D. R. P. 588 531 schützt eine „Masse zur Bindung von in Luft enthaltenen Quecksilberdämpfen, dadurch gekennzeichnet, daß dieselbe in mit Halogenen imprägnierten großoberflächigen Stoffen, wie Aktivkohle, Silicagel, Metallgele, besteht“.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Arbeitsgemeinschaft Deutscher Betriebsingenieure.

Berlin, 16. November 1933.

Im Rahmen der Vortragsreihe „Oberflächenbehandlung“ sprach Ing.-Chem. H. K r a u s e, Schwäbisch-Gmünd: „Über das Färben der Metalle und die chemischen Überzüge.“

Metalle, mit Ausnahme der Edelmetalle, bedecken sich an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, stärker beim Erhitzen, z. T. mit farbigen Oberflächenschichten, die beständiger sind als die blanken Metallflächen, in vielen Fällen auch einen wirksamen Schutz gegen korrodierende Einflüsse bilden. Zur Ergänzung der Metallfärbeverfahren dienen oft Lacke und Zapone. Die ordnungsgemäße Ausführung der Metallfärbung setzt eine reine Metalloberfläche (Entfetten, Sandstrahlen, Beizen) voraus.

Bei Eisen sind die auf natürlichem Wege entstehenden Verbindungen der für die Färbung nicht geeignete Rost (Eisenhydrat) und Glühspan (Eisenoxyduloxyd). Die durch gewöhnliches Glühen erhaltene Glühspanschicht ist nicht für Färbungen geeignet, doch kann man durch sogenanntes Inoxydieren, abwechselndes oxydierendes und reduzierendes Glühen, dichte und festhaftende Schichten erhalten. Die beste Farbe bekommt

die Inoxydschicht bei 900°; bei höherer Temperatur tritt Blasenbildung auf. Die Mindesttemperatur ist 650°, Metalloberfläche und Ofengase müssen möglichst staubfrei sein, plötzliches Eindringen von Sauerstoff ist zu vermeiden, man muß langsam von der Reduktion zur Oxydation übergehen. Das Inoxydverfahren ist wegen der teuren Einrichtungen nur für stetige Betriebe wirtschaftlich. Die Öfen können nur im Großbetrieb voll ausgenutzt werden und sind nur für diesen rentabel. Oft werden die Gegenstände in Schmelzbäder von salpeter- und salpetrigsauren Salzen eingetaucht. Die besten Erfolge erzielt man mit (Na-) Nitrit. Mit Nitrat kann man in der Hauptsache nur dunkelblau färben, mit Nitrit erzielt man ein sattes Schwarz.

Die Wirkung von Salpeter kann man durch oxydierende Zusätze, wie Permanganat und Braunstein, fördern, auch durch Natriumsuperoxyd, das schon bei kleinen Zusätzen tiefschwarze Färbungen gibt, weiter kann man Perborat und Perchlorat zusetzen. Bei Nitritbädern sind solche Zusätze kaum erforderlich. Der Nachteil dieser Färbeverfahren liegt in der hohen Temperatur. Gehärtete Teile, die ihre Härte behalten sollen, können nicht auf diese Weise behandelt werden. Auch sind die Salzverluste groß. Wo diese Verfahren nicht anwendbar sind, kann man in konzentrierter, mit Oxydationsmitteln versetzter Natronlauge die Gegenstände behandeln. Vortr. verweist auf das Verfahren der Chemag sowie auf das Brünierverfahren nach May, wobei man braune Färbungen erzielt durch

Eintauchen in siedende Lauge, die mit Oxydationsmitteln versetzt ist. In der Technik versteht man aber unter Brünierung nicht nur die Braunfärbung, sondern auch Schwarzfärbung. In der Uhrenindustrie verwendet man die Schweizer-Schwarz-oxydierung, bei der die Gegenstände dünn mit Lösungen überstrichen werden, die Rostbildung hervorrufen, setzt sie sodann der Wirkung von Wasserdampf aus oder kocht sie in Wasser und fixiert schließlich durch säurefreies Öl oder Paraffin. Man erhält so ein gut haftendes Schwarz, doch ist das Verfahren nicht billig. Dünne Oxydschichten sind die Anlaßfarben, die durch Erhitzen oder durch Salzwassereinwirkung entstehen. Schöne blaue Farben erhält man in den sogen. Lustrasuden aus Natriumthiosulfat und essigsaurem Blei. Steigerung des Thio-sulfat- und Senkung des Bleiacetatgehaltes verringern die Beizzeit. Der Sud kann zum Färben von Eisen verwendet werden. Will man ein sehr schönes leuchtendes Blau erzielen, vernickelt man vorher. Die Färbung wird auch für unechte Vergoldung angewandt. Eine Schwarzfärbung erzielt man durch ein schwaches Verkupfern des Eisens. Zur eigentlichen Brünierung kann man auch verschiedene Chloride verwenden. Für die Eisenfärbungen bestehen zahlreiche Farbrezepte unter Verwendung von Natriumbichromat, Gerbsäure, Kupfernitrat, Mangan und Chrom, Leinöl usw. usw. Auch die Arsenbeize wird verwendet, diese ist auch für Kupfer und Silber anwendbar. Nichtrostender Stahl soll im allgemeinen nicht gefärbt werden, manchmal ist das aber doch erwünscht. Vortr. verweist auf zwei Patente, nach welchen die Oberfläche mit reinem Eisen überzogen wird nach dem galvanischen oder Spritzverfahren.

In den letzten Jahren sind vielfach die Phosphatverfahren in Anwendung gekommen (Parkerisieren, Bonderisieren und das Atramentverfahren). Nach dem Parkolite-Verfahren wird Zusatz von kolloidaler Kieselsäure verwendet, und es werden Gegenstände, die man nicht tauchen kann, gestrichen. Gewöhnliche Farben- und Lackanstriche haften auf den so erzeugten Schichten besser als auf den glatten Metalloberflächen. Neuerlich wurde die Verwendung von Molybdänzusätzen zur Phosphorsäure bei gleichzeitigem Zusatz von Fluoriden vorgeschlagen. Eine andere Gruppe von Schutzverfahren bedient sich der Chromsäure und ihrer Salze, der Chromate und Bichromate.

Das zweite wichtige Metall, das sich durch schön gefärbte chemische Verbindungen auszeichnet, ist das Kupfer. Sehr viele Werkstoffe werden verkupfert und vermessingt, um sie zu färben. Die chemischen Verbindungen, um die es sich hierbei handelt, sind das tiefschwarze Kupferoxyd, das braune Oxydul, das oft leuchtend rot ist, ferner die Schwefelkupferverbindungen, Sulfid und Sulfür, die blauschwarz sind. Schwarze Oxyde erzeugt man durch sogen. Schwarzbrennen mit Lösungen von Kupfernitrat und etwas Silbernitrat. Beim Erhitzen geht das Kupfernitrat in Oxyd über, und die erhaltenen Oberflächen können poliert und fixiert werden. Mit Wasserstoffsuperoxyd kann man verschiedene Abschattierungen des Niederschlages bekommen. Vortr. erwähnt unter den vielen Färbverfahren noch die wichtige Schwefelfärbung. Schon lange sucht man nach einem Eintauchverfahren, das eine gute grüne Patinierung gibt. Nickel und Zinn werden im allgemeinen nicht gefärbt.

Zum Schluß wendet sich Vortr. der Behandlung der Leichtmetalle zu (anodische Oxydierung, Bengough-Verfahren und Eloxal-Verfahren). Die gut haftenden Oxydschichten bilden eine gute Grundlage für Schutz- und Lackanstriche. Er weist dann auf das besonders in Amerika angewandte Sulfatverfahren sowie das Chromatverfahren von Langbein-Pfannhauser, welches den Vorteil hat, daß man mit niedrigeren Spannungen arbeiten kann. Auch nach dem Verfahren der Siemens-Elektro-Osmose wird mit Chromsäure gearbeitet. Ohne Verwendung von Strom erzeugt man Oxydschichten auf Leichtmetallen nach dem M.B.V.-Verfahren sowie dem Jirotko-Verfahren. Endlich sei noch auf das amerikanische Patent der Aluminium-Company zur Erzeugung von Schutzschichten auf Aluminium verwiesen sowie auf das Verfahren von Czochralski.

Für die Behandlung der Magnesiumlegierungen, wie Elektron usw., werden die Färbverfahren der I. G. mit Perchromat und Permanganat angewandt. Als Schutzschicht und zur Vorbehandlung für nachfolgenden Lackanstrich wird auch die Verwendung von Phenol sowie die Erzeugung von Phosphat-schichten empfohlen.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

Die diesjährige Hauptversammlung findet am 4. und 5. Juni 1934 in Düsseldorf statt.

Berliner Bezirksgruppe des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Sitzung am Freitag, dem 2. Februar, 20 Uhr, im Sitzungssaal des Staatlichen Materialprüfungsamtes, Berlin-Dahlem. Dr. B. Schulze: „Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an Papierfaserstoffen“ (mit Vorführungen).

Naturwissenschaftlich-technische Vorträge in der Lessing-Hochschule.

Die Lessing-Hochschule, Berlin W 62, Keithstr. 11, die nunmehr dem bekannten Wehrwissenschaftler der Technischen Hochschule, Prof. Dr. A. von Arnim, untersteht, hat ein neues Arbeitsgebiet „Technik und Industrie“ aufgenommen, dessen Leitung von Prof. Dr. H. H. Franck übernommen wurde. Innerhalb dieser Fachschaft finden bzw. fanden folgende Veranstaltungen statt: Dipl.-Ing. K. Zimmermann: „Photographieren bei künstlichem Licht“, 22. Januar, 21–22 Uhr; Prof. Dr. W. Guertler: „Vom Stahl zum Leichtmetall“, 13. Februar, 20–21 Uhr; Prof. Dr. G. Hertz: „Moderne Demonstrationsversuche aus verschiedenen Gebieten der Physik“, 24. Januar, 20–21.30 Uhr. Mitglieder des V. d. Ch. erhalten an der Abendkasse gegen Vorlage der Mitgliedskarte eine Ermäßigung von 20%.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Dr. G. Ruschmann, Privatdozent für Biochemie, ist beauftragt worden, an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin eine zweistündige Vorlesung über landwirtschaftliche Mikrobiologie zu halten.

Direktor Gregor Strasser, Vorsitzender des Führerrats des Nationalverbandes der deutschen Heilmittelindustrie e. V., Berlin, ist auf sein Ansuchen ab 1. Januar 1934 von dem Amt als Vorsitzender des Führerrats entbunden worden.

Gestorben: Dr.-Ing. e. h. O. Ciemm, Mannheim, stellvertretender Vorsitzender des Aufsichtsrates und langjähriges Vorstandsmitglied der Zellstoff-Fabrik Waldhof, am 21. Januar. — Dr. L. Hecht*), langjähriger Mitarbeiter und Leiter der Oppauer Ammonsulfatfabrik der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., am 12. Januar im Alter von 49 Jahren. — Obermedizinalrat Prof. Dr. R. Kockel, emerit. Ordinarius der gerichtlichen Medizin an der Universität Leipzig, am 22. Januar im Alter von 69 Jahren. — Dr. K. Streitwolf*), langjähriger Betriebschemiker der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werke: Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Frankfurt a. M., am 17. Januar im Alter von 57 Jahren. — W. Tumes, Gründer der Rheinischen Lackwerke G. m. b. H., Duisburg-M., am 30. Dezember im 63. Lebensjahr.

*) Diese Ztschr. 47, 66 [1934].

NEUE BÜCHER

Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Von Dr. phil. Wolf Johannes Müller, o. ö. Professor für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien. Mit 65 Figuren und 31 Tabellen. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, 1933. Preis brosch. RM. 6.—, geb. RM. 7.—.

Jeder, der sich mit der Passivitäts- und Korrosionsforschung der letzten drei Jahrzehnte beschäftigt hat und hierbei immer erneut auf die Arbeiten W. J. Müllers und seiner Schule gestoßen ist, wird wiederholt gewünscht haben, das Studium der mehr als vierzig ausgedehnten Müllerschen Originalarbeiten durch das einer geschlossenen Übersicht ersetzen zu können, die die geltende Anschauung dieses Forschers wiedergibt. Diese ist jetzt im Anschluß an einen im Harnackhaus 1932 gehaltenen Vortrag geschaffen worden. Die Schrift vermittelt ein klares Bild der durch Jahrzehnte hindurch verfolgten Untersuchungen, die, ausgehend von der Beobachtung, daß der Vorgang der anodischen Passivierung eine ausgesprochene Zeiterscheinung ist, zur Bedeckungstheorie der Passivität geführt hat. Dabei ist es bemerkenswert, daß Müller bei seinen gesamten Untersuchungen auf spezielle Hypothesen verzichtet, daß er seine Arbeiten mit dem klas-