

Sowohl dem Naß- als auch dem Trockenreinigungsverfahren haftet der Nachteil an, daß man die Gase notgedrungen abkühlen lassen muß, daß man also auch keinen Bruchteil der den Gasen an der Gicht innenwohnenden fühlbaren Wärme auszunutzen vermag. Daher ist man neuerdings bestrebt, im Trockenreinigungsverfahren die Baumwollfilter durch andere Stoffe, die höhere Temperaturen vertragen (Asbest oder Metall), zu ersetzen. Anderseits erprobt man etwa 15 Jahre lang elektrische Trockenreinigungsverfahren, mit deren Hilfe man zur Ausnutzung der fühlbaren Wärme die Gichtgase ebenfalls bei hohen Temperaturen zu reinigen bestrebt ist.

An das Erzeugnis des Hochofens, das Roheisen, werden je nach dem späteren Verwendungszwecke verschiedene Anforderungen gestellt, in erster Linie an seine chemische Zusammensetzung. Diese wechselt jedoch auch bei sorgfältigster Betriebsführung erheblich, ist aber durch Eingriffe in den Betrieb nicht sonderlich regulierbar. Das zur Verhüttung gelangende Erz, die Zuschläge und der aufgegebene Koks ändern häufig ihre Eigenschaften, ohne daß diese Änderungen ohne weiteres äußerlich erkennbar wären. Derartige Abweichungen oft geringfügiger Natur üben ihre Wirkung sofort auf den Verlauf des Hochofenprozesses aus und führen zu Änderungen der Reduktionsvorgänge und zur Änderung der Zusammensetzung des anfallenden Roheisens, wenn nicht sogar zu erheblichen Störungen im Hochofengang. Zu niedrige Gestelltemperatur, die ja ihrerseits von der Temperatur vor den Formen abhängt<sup>23)</sup>, setzt die Reaktionsgeschwindigkeit der Vorgänge herab und bewirkt, daß einmal der Siliciumgehalt des Roheisens sinkt, zum andern bleibt die Reduktion der Eisenoxide unvollkommen, diese lösen sich in der Schlacke, es entsteht „Rohgang“. Zu übermäßiges Ansteigen der Gestelltemperatur bewirkt, daß die Reduktionsvorgänge rascher und vollständiger verlaufen, der Siliciumgehalt des Roheisens steigt an. Infolge der höheren Temperatur vor den Formen werden die höher liegenden Schichten der Beschickung stark erhitzt, so daß sie sintern und zu einer Schmälerung der indirekten Reduktion zugunsten der direkten führen, auf deren Unwirtschaftlichkeit schon mehrfach hingewiesen werden konnte. Oft werden auch Ansatzbildungen im oberen Schacht erfolgen, die dem regelmäßigen Durchgang der Beschickung entgegenwirken und erhebliche Störungen verursachen. Eingriffe zur Regelung des Hochofenganges sind erfahrungsgemäß nur in der Formebene vorzunehmen und bestehen in einer Regulierung der hier herrschenden Temperatur. Zu diesem Zwecke bläst man zusammen mit dem Winde bei zu heißem Ofengang Erzstaub, bei zu kaltem Ofengang Kohlenstaub durch die Winddüsen ein, ein Verfahren, das immer mehr in Aufnahme kommt und in vielen Betrieben auch gestattet, den anfallenden Gichtstaub unter Umgehung einer vorhergehenden Brikettierung dem Hochofen wieder zuzuführen. Das Zublasen von Erzstaub zusammen mit Kohlen- oder Koksstaub in die Formebene wird vermutlich für die Feinerzverhüttung in der Zukunft eine erhebliche Bedeutung haben. Man wird vielleicht dazu kommen, die größeren Kornfraktionen des Erzes und Koks durch die Gicht und die Staube durch die Düsen dem Hochofen zuführen.

[A. 142.]

<sup>23)</sup> Eingehende Berechnungen der Temperatur vor den Formen u. deren Einfluß s. Diepschlag u. Habert, Ber. d. Hochofenausschusses Nr. 59 des Ver. dtsch. Eisenhüttenleute, Düsseldorf 1923.

## Über die Diffusion von Gasgemischen durch Baumaterial.

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M.

von Dr. THILENIUS und Dr. POHL.

(Eingeg. 15.8. 1925.)

Die zunehmende Verbreitung der Durchgasung von Baulichkeiten jeder Art zum Zwecke der Entwesung mittels eines Gemisches von Blausäure und einem Reizstoff ergab die Notwendigkeit festzustellen, ob und in welchem Maße das bei der Schädlingsbekämpfung verwendete Gasgemisch — „Zyklon B“ — beim Durchtritt durch Baumaterial in seiner Zusammensetzung durch Diffusion verändert wird.

Man ist nämlich in der Praxis der Blausäuredurchgasungen dazu übergegangen, der Blausäure solche Substanzen zuzusetzen, die auf Augen, Atmung oder Geruch einen starken Reiz ohne schädliche Nachwirkung ausüben, weil die Blausäure ein Gas ist, das durch den Geruch auch bei hohen Konzentrationen nicht leicht genug wahrnehmbar ist, um die unbewußte Aufnahme letaler Blausäuremenge zu verhindern. Der mitvergaste Reizstoff soll also das unbemerkbare Eindringen in Räume verhüten, die infolge von Durchgasungen Blausäure in schädigender Menge enthalten. Der Reizstoffzusatz soll aber auch seine Warnwirkung ausüben in solchen Fällen, in denen Blausäure aus dem unter Gas stehenden Raum in Nachbarräume auf irgendwelche Weise eingedrungen ist. Dazu darf sich aber die Zusammensetzung des Gasgemisches auch bei einer Diffusion durch die üblichen Baumaterialien nicht so ändern, oder die Reizstoffkonzentration so tief absinken, daß die Warnwirkung des zugesetzten Reizstoffes illusorisch wird.

Zur Feststellung dieser Verhältnisse wurden Gemische von gasförmiger Blausäure, organischen Dämpfen und Luft in den in der Durchgasungspraxis angewendeten Konzentrationen untersucht, und zwar wurden Mischungen von neun Gewichtsteilen flüssiger Blausäure und einem Gewichtsteil Reizstoff verwendet, von denen in einem auf einer Seite durch die Versuchsplatte, im übrigen aber gasdicht geschlossenen Raum solche Mengen verdampft wurden, daß die Konzentration der in diesem Raum entwickelten gasförmigen Blausäure 1 Vol.-% im Gasgemische erreichte. Als typische Reizstoffe wurden für die vorliegende Untersuchung der Chlorkohlensäureäthylester und das Chlorpikrin herausgegriffen, deren grundlegende, physikalisch-chemische Konstanten mit denen der Blausäure hier zunächst wiedergegeben seien:

|  | Blausäure | Chlorkohlensäure-äthylester          | Chlorpikrin                      |
|--|-----------|--------------------------------------|----------------------------------|
| Formel . . . . .                             | HCl       | Cl·CO·OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> |
| Molekulargewicht . . .                       | 27,0      | 108,5                                | 164,4                            |
| Spezif. Gewicht (15°) .                      | 0,70      | 1,14                                 | 1,65                             |
| Siedepunkt . . . . .                         | 26,5°     | 93,1°                                | 112,8°                           |
| 1 Vol.-% enthält mg/l<br>(bei 20°) . . . . . | 11,2      | 45,2                                 | 68,5                             |

Die Diffusion von Gasen ineinander erfolgt bei Ausschluß konvektiver Vermischung so, daß im allgemeinen die Moleküle mit einer Geschwindigkeit, die ihrem Gewicht etwa umgekehrt proportional ist, wandern. Ferner ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit vom Konzentrationsgefälle derart abhängig, daß man sagen kann: je verdünnter ein Gemengebestandteil gegenüber dem Verdünnungsmittel ist, um so langsamer breitet er sich in die noch reine Umgebung aus. Das sind Folgerungen, die man aus der

kinetischen Gastheorie, und zwar aus der bekannten Fickschen Gleichung ablesen kann.

Die experimentelle Nachprüfung hat nun stets gezeigt, daß es ungemein schwer ist, die oben gemachte Voraussetzung des Ausschlusses jeder Konvektion zu erfüllen, und daß dies eigentlich nur dann einigermaßen gelingt, wenn man die Versuchsräume — mindestens quer zur Ausbreitungsrichtung — sehr eng macht. Ist das, wie etwa auch in einem feinporösen Material, z. B. Gips oder gebranntem Ton, der Fall, dann tritt in der Tat Diffusion ein, d. h. etwa gleichzeitig vorhandene verschiedenen schwere Moleküle wandern verschieden rasch. Gleichzeitig bestätigt der Versuch aber auch das aus der Theorie sich ergebende rechnerische Resultat, daß dann die Ausbreitung auch für leichte Moleküle auffallend langsam verläuft, und daß es, wenigstens bei größerer Verdünnung des diffundierenden Gases, Stunden dauern kann, bis die Diffusionsgrenze (die Grenze der am weitesten vorgeschobenen Moleküle) auch nur um einen Zentimeter weitergekommen ist.

Man könnte fragen, wie eng die Poren sein müßten, damit wirklich jede konvektive Störung ausgeschlossen ist. Eine präzise Antwort hierauf läßt sich von allgemeinen Gesichtspunkten aus wohl nicht geben. Gelänge es, jede Störung des Totaldrucks und der Temperatur beiderseits der Diffusionsgrenze auszuschließen, so könnten die Poren ja unendlich weit sein. Ist im anderen Extrem diese Voraussetzung auch nicht entfernt erfüllt, so wird erst eine Porengröße von ähnlichen Dimensionen wie sie die freie Weglänge der diffundierenden Moleküle hat, eine Verschiedenheit in den durchgegangenen Mengen überhaupt erkennen lassen.

Eines wird sich dagegen bei Mitbeteiligung von Konvektionsprozessen immer zeigen: Die Geschwindigkeit, mit der sich die Vorpostenkette der sich ausbreitenden Moleküle verschiebt, wird dann stets weit größer sein als es bei reiner Diffusion der Fall gewesen wäre, und die Trennung etwaiger Gemischkomponenten wird in demselben Maß zurücktreten als die Konvektion überwiegt.

Für den Durchgang eines Gemenges eines schweren und eines leichten Gases in relativ großer Verdünnung in Luft durch eine poröse Trennwand ergibt sich also, daß:

1. bei Ausschluß aller konvektionserzeugenden Momente bei jeder beliebigen Porengröße stets reine Diffusion stattfindet, d. h. also, daß hierbei das leichtere Gas zwar relativ erheblich rascher wandert als das schwerere, daß es aber absolut genommen nur sehr langsam vorwärts kommt.

2. Wenn aber die Konvektion, wie in der Praxis stets, mehr oder weniger stark bei der Ausbreitung der Gase beteiligt ist, so hat man zu unterscheiden zwischen a) grobporigen und b) feinporigen Scheidewänden. Nur durch die grobporigen kann das Gas vorzugsweise konvektiv hindurchtreten. Das ist gleichbedeutend mit raschem Durchtritt und mangelnder Entmischung; das Gas behält seine Zusammensetzung nahezu unverändert. Ist die Scheidewand dagegen genügend feinporig, so wird die Diffusion vorherrschen. Das bedeutet aber, daß die Gase nur langsam durch die Trennwand gelangen können, und zwar um so langsamer, je mehr der konvektive Einfluß zurücktritt. In gleichem Maße muß sich dann die den Diffusionsvorgang charakterisierende Entmischung bemerklich machen.

3. Eine ganz rein konvektive Ausbreitung von Gasen gibt es nicht.

Die rechnerische Erfassung dieser Verhältnisse erscheint bei der bekannten Schwierigkeit der Behandlung schon reiner Diffusionsvorgänge aussichtslos. Für die in

der Praxis der Schädlingsbekämpfung mit Giftgasen als poröse Trennwände auftretenden Baustoffe schien es aber äußerst wichtig, zu erfahren, inwieweit sie als entmischungsfördernde Diffusionswände wirksam sind, und es wurde diese Frage daher einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen, worüber nun zu berichten ist.

Als Baumaterialien, an denen das Verhalten des Gasgemisches bei Diffusion zur Beobachtung kam, wurden in den Rahmen der Untersuchung einbezogen:

- stark poröse Stoffe (handelsübliche Bimbsbeton-, Rabitz- und Gipsplatten),
- normales Baumaterial (Ziegelmauerwerk in verschiedener Stärke, ohne und mit Verputz oder Tapete, Bimbsbeton mit Verputz).

Für die Versuchsanordnung (s. Abbildung) war die Absicht maßgebend, die Bedingungen für Diffusion durch Konzentrationsgefälle einzuhalten, die für Konvektion, das ist Bewegung der Gesamtmasse des Gasgemischs, möglichst zu vermeiden.

Die Einrichtung wurde so getroffen, daß zwischen Gasentwicklungsraum GR I und Beobachtungsraum GR II kein meßbares Druckgefälle auftrat, während das Konzentrationsgefälle genau feststellbar war. Auch Stauung konnte prinzipiell nicht eintreten, da auf der Seite der höheren Konzentration Gas zugeführt, auf der anderen Plattenseite aber Gas abgeleitet wurde.

Je nach der Geschwindigkeit, mit der man im Beobachtungsraum das diffundierte Gas durch Luftspülung entfernte, wurde ein Konzentrationsgefälle von 1 Vol.-% ( $\pm 10\%$ ) in GR I zu einigen Zehntel oder Hundertstel Vol.-% HCN in GR II erhalten.

Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind aus der Abbildung zu ersehen. Der 54 l fassende Gasentwicklungsraum GR I und der Beobachtungsraum GR II mit 13 l Inhalt sind voneinander durch einen auswechselbaren, das zu untersuchende Baumaterial P gasdicht umschließenden Rahmen Rm getrennt. Gummidichtungen D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> sorgen für einen gasdichten Abschluß dieses Rahmens gegen die beiden Gasräume. Die Materialproben sind mit Bleiglätteglycerin in die Rahmen eingekittet.

Im GR I wird die gewünschte Anfangskonzentration durch Einspritzen und Verdunstenlassen der erforderlichen Menge Ausgangsmischung hergestellt. Um die Konzentration der Gasmischung während der Versuchsdauer aufrechtzuerhalten, wird durch den Bodenstutzen dauernd ein schwacher Gasstrom von entsprechender Zusammensetzung nachgeführt. Als Abzugsrohr des GR I dient ein weites, gebogenes Glasrohr, an dem ein Hahn e<sub>2</sub> die Abnahme von Gasproben für Analysenzwecke gestattet.

Um einen Gasstrom von bestimmtem Gehalte an Blausäure und Reizstoff zu erhalten, wird ein Druckluftstrom über einen empfindlichen, geeichten Strömungsmesser S I z. B. auf 6 ccm/sec eingestellt. Er perlt dann durch einen in Eis eingebetteten mit Glaskugeln gefüllten Sättigungsturm T I, der 500 ccm wässrige, auf 0° gekühlte Blausäure von bestimmter Konzentration enthält, und in dem er sich also bei konstanter Temperatur (0°) mit einer praktisch konstanten Menge Blausäure beladet. Eine ganz analoge Anordnung S II, T II gestattet einen zweiten Luftstrom von derselben Strömungsgeschwindigkeit mit einer genau bestimmten Menge Reizstoff zu beladen; nur besteht hier die Turmfüllung wegen der hohen Viscosität der einzufüllenden Reizstoff-Paraffinöl-Lösung zum Teil aus größeren Porzellankugeln. Beide Ströme vereinigen und mischen sich in der Mischkugel M. K. und

gelangen von da mit je halber Anfangskonzentration in den Gasentwicklungsraum GR I; Proben des Gasgemisches können bei  $e_1$  entnommen werden. Um für die vorliegenden Untersuchungen geeignet zusammengesetzte Gasströme zu erhalten, nämlich:

1 Vol.-% HCN (11,2 mg/l) und 0,028 Vol.-% Cl-CO-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (1,25 mg/l)  
oder 1 Vol.-% HCN (11,2 mg/l) und 0,018 Vol.-% CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (1,25 mg/l)

muß man T I mit wässriger Blausäure von 18 g HCN/1000 ccm füllen, während T II mit je 500 ccm einer Lösung von Reizstoff in Paraffinöl beschickt wird, die sich zusammensetzt aus:

500 Raumteilen Paraffinöl und 1 R.-T. Cl-CO-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder 450 Raumteilen Paraffinöl und 1 R.-T. CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

Im Beobachtungsraum GR II trägt einer von drei seitlichen Stutzen ein kurzes Flüssigkeitsmanometer M II; die beiden anderen bleiben offen um Unterdruck zu vermeiden, während durch einen gegenüberliegenden Stutzen ein Rohr das Gas über die für die quantitative Erfassung von Blausäure und Reizstoff bestimmte Absorptionsapparatur zu einem dritten Strömungsmesser S III leitet, dessen anderes Ende mit einer kräftigen Wasserstrahlausgelpumpe in Verbindung steht. Sie fördert das gewünschte Luftquantum — bis 5 l/min im vorliegenden Falle — durch die noch näher zu beschreibende Analysen-Apparatur. Als Strömungsmesser wurde hier ein für Luft geeichter Rotamesser verwendet. Ein Flügelrührer R sorgt für dauernde Mischung der Gase in GR II.

Alle Versuche wurden so durchgeführt, daß die Gesamtmenge des während sechs Stunden durch die Versuchplatte in GR II diffundierten Gases und des Spülgases (Luft) die Analysen-Apparatur passieren mußte. Die Blausäure wurde durch Absorption in Natronlauge und Titration mit n/10 Silbernitrat nach Liebig-Deniges ermittelt (s. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 9. Aufl. [1921] S. 616 ff.). Polymerisation ist bei der Schnelligkeit, mit der höchstens 1 Vol.-%iges Blausäuregas von starker Natronlauge absorbiert wird, nicht zu befürchten und wurde auch nie beobachtet.

Die hier ausgearbeitete und angewandte Bestimmung des Chloropikrins neben Blausäure beruht darauf, daß Chloropikrin von Eisessig quantitativ absorbiert und von erwärmerter Essigsäure bei Gegenwart von Eisen unter Abspaltung einer seinem Chlorgehalte äquivalenten Menge Salzsäure zu Methylamin reduziert wird, während man die Blausäure quantitativ in Natronlauge auffangen bzw. in Eisessig zurückgehaltene Anteile in die Natronlauge übertreiben und dort mit der Hauptmenge titrieren kann. Die aus dem Chloropikrin abgespaltene Salzsäure wird mit n/10-Rhodanammonlösung nach Vollhard-Drechsel titrimetrisch ermittelt. (Treadwell a. a. O. S. 613, 614). Die Reduktion des Chloropikrins durch Eisen und Essigsäure ist von Geisse (Annalen [1859] 109, 282) beschrieben. Der Zusammenbau der hierzu erforderlichen Apparatur ergibt sich aus der Abbildung; allgemein ist hier nur zu bemerken, daß dieselbe Anordnung auch zur Bestimmung des Chlorkohlensäureäthylesters neben Blausäure verwendet wurde. Nur stützt sich hier die Analyse darauf, daß ein Gemisch von Alkohol und wässriger Natronlauge den Ester absorbiert und beim Erwärmen verseift. In der Reaktionsflüssigkeit läßt sich die entstandene Salzsäure nach Vollhard-Drechsel und neben ihr die Blausäure nach Liebig-Deniges (s. o.) bestimmen.

Ordnet man die Ergebnisse der im Rahmen vorliegender Untersuchung ausgeführten zahlreichen Einzelversuche nach sachlichen Gesichtspunkten, und zwar nach Art des verwendeten Plattenmaterials, Reizstoffes und nach der Strömungsgeschwindigkeit in GR II (Konzentrationsgefälle), so erhält man folgende Übersicht, wobei aber nur die extrem porösen Baumaterialien (Bimsbeton, Rabitzwand und Gips in je 5 cm Plattenstärke) zusammengefaßt wurden (s. nachstehende Tabelle).

Eine analoge Übersicht für normales Baumaterial (Ziegelmauerwerk mit und ohne Verputz oder Tapetenbekleidung oder Farbanstrich, verputzter Bimsbeton usw.)

| Durchschnittsgeschwindigkeit des Absaugens | 1 Liter/Minute |                                  |                                      |                                  | 5 Liter/Minute                       |            |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|--|----------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|------------|----------------------------------|--------------------------------------|------------|----------------------------------|--------------------------------------|
|  | Reizstoffe     | CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> | Cl-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> | Cl-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Reizstoffe | CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> | Cl-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Reizstoffe | CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> | Cl-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
|  | Vs. Nr.        | %                                | Vs. Nr.                              | %                                | Vs. Nr.                              | %          | Vs. Nr.                          | %                                    |            |                                  |                                      |
| Gips I                                     | 8              | 4,27                             | 30                                   | 4,15                             |                                      |            |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|  | 11             | 4,45                             | 31                                   | 4,20                             |                                      |            |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|  |                |                                  | 32                                   | 4,17                             |                                      |            |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|  | M = 4,36       |                                  |                                      | M = 4,17                         |                                      |            |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
| Gips III (gealtert)                        | 36             | 3,55                             | 33                                   | 4,00                             | 39                                   | 4,88       | 50                               | 4,78                                 |            |                                  |                                      |
|  | 37             | 3,61                             | 34                                   | 4,83                             | 40                                   | 3,33       | 51                               | 4,61                                 |            |                                  |                                      |
|  |                |                                  | M = 3,58                             | M = 4,42                         | 41                                   | 3,50       |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|  |                |                                  |                                      |                                  | 42                                   | 4,77       |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|  |                |                                  |                                      |                                  | M = 4,12                             |            |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
| Bimsbeton I (alt)                          | 12             | 5,25                             | 27                                   | 6,02                             | 46                                   | 8,20       |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|  | 13             | 7,30                             | 28                                   | 6,95                             | 47                                   | 7,35       |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|  |                |                                  | M = 6,28                             | M = 6,49                         | 48                                   | 7,70       |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|  |                |                                  |                                      |                                  | M = 7,75                             |            |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
| Rabitzplatte                               |                |                                  |                                      |                                  | 70                                   | 3,91       |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|  |                |                                  |                                      |                                  | 72                                   | 4,97       |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
|  |                |                                  |                                      |                                  | M = 4,44                             |            |                                  |                                      |            |                                  |                                      |
| Mittelwerte                                | %              | f                                | %                                    | f                                | %                                    | f          | %                                | f                                    |            |                                  |                                      |
| Gips                                       | 3,97           | 0,40                             | 4,30                                 | 0,43                             | 4,12                                 | 0,41       | 4,70                             | 0,47                                 |            |                                  |                                      |
| Bimsbeton                                  | 6,28           | 0,63                             | 6,49                                 | 0,65                             | 7,75                                 | 0,78       | —                                | —                                    |            |                                  |                                      |
| Rabitzplatte                               | —              | —                                | —                                    | —                                | 4,44                                 | 0,44       | —                                | —                                    |            |                                  |                                      |

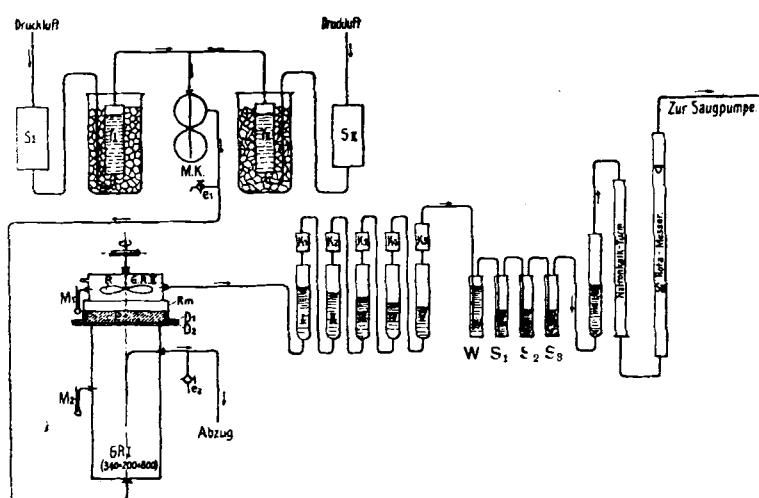
Die mit „%“ bezeichneten Zahlenwerte der Tabelle geben an, wieviel % Reizstoff, bezogen auf 100 Gewichtsteile Blausäure, nach dem Durchtritt durch das betreffende Plattenmaterial in dem diffundierten Blausäure-Reizstoffgemisch nachgewiesen wurden. Da diese ursprünglich 10,0 % waren, ist der Entmischungsfaktor f jene Zahl, mit der man die Ausgangskonzentration (10,0 %) multiplizieren muß, um die Reizstoffkonzentration in 100 Gewichtsteilen diffundierter Blausäure zu erhalten. Er gibt gleichzeitig die Entmischung an; z. B. bedeutet f = 0,5: Die Reizstoffkonzentration ist nach der Diffusion auf die Hälfte der ursprünglichen gesunken und beträgt noch  $10 \times 0,5 = 5,0\%$ .

ist nicht zusammenstellbar, weil die in dieser Richtung unternommenen Versuche zeigten, daß schon durch ein mit gewöhnlichem Mörtel verbundenes Ziegelmauerwerk von „½-Stein“-Stärke in 6 Stunden nur noch eben nachweisbare Spuren von Blausäure drangen; an eine Bestimmung des Reizstoffes war unter diesen Umständen nicht zu denken.

Setzt man ein Ziegelmauerwerk so zusammen, daß die einzelnen Steine an ihren schmalen Kanten mit gewöhnlichem Mörtel zusammengefügt werden (Stärke ½-Stein; in der Praxis wohl nie angewendet), so kann man einen geringen Gasdurchtritt beobachten. Trägt diese Art Mauerwerk beiderseits je 2 cm starken Verputz, so ist die diffundierende Gasmenge analytisch noch eben faßbar, während eine ½-Stein starke Ziegelmauer mit je 2 cm starkem Verputz keine messbare Menge Blausäure in 6 Stunden durchläßt.

Schon das Zwischenlegen von 2 Lagen Tapete und Zeitungspapier (ohne Kleister) ergibt beim Bimsbeton eine Verringerung der Blausäurediffusion auf etwa ½ der ohne Tapete beobachteten Menge, während die Reizstoffkonzentrationsverschiebung mit oder ohne Tapete konstant bleibt. Weitere Versuche zeigten, daß der beim Tapezieren verwendete Kleister die Porengröße des Papiermaterials ganz bedeutend verkleinert: er verringert die Durchlässigkeit auf ½ bis ¼ ihres ursprünglichen Wertes, während f von 0,75 auf 0,38 zurückgeht.

Auch mit einem 7 mm dicken Le Blanc-Diaphragma wurden entsprechende Versuche angestellt, um ein Bild zu erhalten, wie sich ein feinporiges Material von annähernd gleichmäßiger Porengröße verhält. Hierbei zeigte sich, daß die Durchlässigkeit und Entmischung bei diesem



S<sub>1</sub> Strömungsmesser  
 S<sub>2</sub> S<sub>3</sub> Mischkugel  
 M. K. Mischkugel  
 T<sub>1</sub> Sättigungstürme  
 T<sub>2</sub> T<sub>3</sub> T<sub>4</sub> T<sub>5</sub> T<sub>6</sub>  
 GR<sub>1</sub> Gasraume Beobachtungsraum  
 GR<sub>2</sub> Entwicklungsraum  
 e<sub>1</sub> Entnahmehähne für Gasproben  
 e<sub>2</sub> P = Materialplatte in Rahmen eingekittet  
 R = Flügelrährer  
 R<sub>m</sub> = Rahmen für das Baumaterial

D<sub>1</sub> Gummidichtungen  
 D<sub>2</sub> Flüssigkeitsmanometer  
 M<sub>1</sub> mit Glasperlen gefüllte Absorptionstürme  
 M<sub>2</sub> K<sub>1</sub>–K<sub>6</sub> Rapidkühler (Spiralkühler)  
 W gewöhnliche Waschflasche  
 S<sub>1</sub>–S<sub>3</sub> Spiralwaschlaschen

GR<sub>1</sub> (300-200-400)

Füllung der Absorptionsgefäß für die Gasanalyse.

|                    | Absorptionsturm |    |     |    |    |    | Waschflasche |                |                |                |
|--------------------|-----------------|----|-----|----|----|----|--------------|----------------|----------------|----------------|
|                    | I               | II | III | IV | V  | T  | W            | S <sub>1</sub> | S <sub>2</sub> | S <sub>3</sub> |
| Eisessig in ccm.   | 100             | 90 | 80  | 70 | 60 | —  | —            | —              | —              | —              |
| ferrum reductum, g | 3               | 3  | 3   | 3  | 3  | —  | —            | —              | —              | —              |
| 30%ige NaOH ccm    | —               | —  | —   | —  | —  | —  | 100          | 40             | 40             | 40             |
| 10%ige NaOH ccm    | —               | —  | —   | —  | —  | 70 | —            | —              | —              | —              |

Plattenmaterial etwa den bei einer 5 cm starken Rabitzwand oder Gipsdiele beobachteten Werten entspricht.

Faßt man die entsprechenden Versuchsergebnisse zusammen — ohne Rücksicht auf die nur wenig ausschlaggebende Durchschnittsgeschwindigkeit des Absaugens — so berechnen sich folgende Mittelwerte für Durchlässigkeit und Entmischung:

|  | Entmischung |      | HCN-Durchlässigkeit |                |
|--|-------------|------|---------------------|----------------|
|  | %           | f    | mg/qm in 1 Std.     | g/qm/Std. rund |
| Papier ohne Kleister (2 Lagen Ztg. u. 1 Lage Tap.) | 7,52        | 0,75 | 18300               | 20             |
| Bimsbetonplatte 5 cm stark                         | 6,94        | 0,69 | 6500                | 7              |
| Le Blanc-Diaphragma 7 mm stark                     | 4,65        | 0,47 | 3109                | 3              |
| Rabitzwand 5 cm stark                              | 4,38        | 0,44 | 2800                | 3              |
| Gipsdiele 5 cm stark                               | 4,15        | 0,42 | 3200                | 3              |
| Papier mit Kleister (2 Ztg. und 1 Tapete)          | 3,72        | 0,37 | 1000                | 1              |
| 1/4-Stein-Ziegelmauerwerk, beiderseits verputzt    | 3,66        | 0,37 | 150                 | 0,2            |
| Bimsbetonplatte 5 cm stark, beiderseits verputzt   | >3          | >0,3 | 22                  | 0,02           |
| 1/2-Stein-Ziegelmauerwerk, beiderseits verputzt    | >3          | >0,3 | 0                   | 0,00           |

Man sieht hier deutlich, wie mit zunehmender Durchlässigkeit die Entmischung abnimmt.

Während Chlorpikrin nach den Ergebnissen der Versuche unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Plattenmaterials stets gleichförmig und reproduzierbar diffundiert, hat es sich gezeigt, daß bei der Diffusion der

Blausäure manchmal Störungen auftreten; und zwar immer dann, wenn in dem betreffenden Plattenmaterial oder Mauerwerk noch Feuchtigkeit oder gar Kalkhydrat vorhanden ist. Es ist also bei Mauerwerk mit Verputz, bei Rabitzwänden und bei Bimsbeton — bei Gips nur in geringem Maße — das Alter des Baumaterials wesentlich, d. h. der Umstand, ob der verwendete Kalk völlig abgebunden hat. Wenn noch Calciumhydroxyd vorhanden ist, wird die Blausäure anfangs vollständig, allmählich natürlich in geringem Maße zurückgehalten. Hierbei ergibt sich also zunächst eine ganz bedeutende Vergrößerung der relativen Reizstoffkonzentration im Beobachtungsraume, da ja fast nur Reizstoff das Material durchdringt<sup>1)</sup>.

Es wurde auch untersucht, ob das Verhältnis von Blausäure-Reizstoff während der normalen sechsständigen Versuchsdauer von Anfang an konstant ist. Hierbei zeigten sowohl Strömungs- als auch statische Versuche (bei geschlossener Apparatur, ohne Gasnachschub; HCN-Anfangskonzentration aus analytischen Gründen auf 5 Vol.-% erhöht), daß die Entmischung für jedes Plattenmaterial von Anfang an einen praktisch konstanten Wert aufweist.

Aus den angeführten Ergebnissen der Versuche mit Blausäure-Chlorpikrin- und Blausäure-Chlorkohlensäureäthylestergemischen ergibt sich:

1. Ein gasförmiges Gemisch von Blausäure und Dampf der genannten Reizstoffe verändert seine Zusammensetzung beim Durchtritt durch poröses Wandmaterial im allgemeinen so, daß die Konzentration des Reizstoffes im Gasgemische kleiner wird.

Abweichungen hiervon ergeben sich durch die chemische Einwirkung von Feuchtigkeit und nicht abgebundenem Kalk (freiem Kalkhydrat), welche Blausäure in ungleich stärkerem Maße zurückhalten als den Reizstoff. In solchen Fällen kann die Reizstoffkonzentration nach dem Durchtritt sogar den Ausgangswert weit übersteigen.

2. Je feinporiger das Wandmaterial ist, um so stärkere Entmischung läßt sich beobachten; um so geringer wird aber auch die absolute Menge der überhaupt noch durchdringenden Blausäure. In abgerundeten Zahlen ergibt sich folgendes Bild:

|  | Entmischungsfaktor „f“ (für unentmischtes Ausgangs-gas f = 10) | HCN-Durchlässigkeit (g/qm/Std.) |
|--|--|---------------------------------|
| Bimsbeton, 5 cm stark                            | 0,8–0,6  | 7                               |
| Rabitzwand, 5 cm stark                           | 0,5–0,4  | 3                               |
| Gipsdiele, 5 cm stark                            | 0,5–0,3  | 3                               |
| Doppelt verputzte Bimsbetonplatte (2+5 cm stark) | >0,3   | 0,02                            |
| Doppelt verputztes 1/2-Stein-Ziegelmauerwerk     | >0,3   | 0,00                            |

Ölfarbenanstrich, aufgeklebte Tapete und dergleichen setzt die Durchlässigkeit auf einen kleinen Bruchteil der so beobachteten herab.

3. Die Mischungsänderung ist also erkennbar keine einfache Funktion des Molekulargewichts; es überwiegt vielmehr der Einfluß des verschiedenartigen Plattenmaterials.

[A. 139.]

<sup>1)</sup> Anderseits können natürlich zersetzbare Reizstoffe beim Durchgang durch eine chemisch nicht indifferenten Wand eine abweichende Diffusion des Reizstoffes vortäuschen. Unter diesem Gesichtspunkte sind die Versuchsergebnisse mit Chlorpikrin als zuverlässig anzusehen, während die Möglichkeit einer partiellen Zersetzung für den Chlorkohlensäureäthylester im alkalischen Medium zugegeben werden muß.