

Warnung beim Arbeiten mit Äther.

Von Dr.-Ing. HEINRICH DEMUS, Radebeul-Dresden.

(Eingeg. 3. April 1928)

Nach den Aufsätzen von Dr. L. Brandt¹⁾ und Prof. Dr. Herbig²⁾ zu schließen, treten Ätherexplosionen häufiger auf, als allgemein angenommen werden dürfte. Ich berichte von einem Fall, welcher sich im Sommer 1926 im organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Breslau ereignete.

Bei präparativen Arbeiten fiel mir nach dem Abdampfen des Äthers ein wiederkehrender, würzig stechender, „mauerpfefferartiger“ Geruch der Präparate auf, welche auch immer etwas schmierig anfielen. Gelegentlich beobachtete ich in der Flasche, aus welcher der Äther zum Ausschütteln entnommen wurde, einige weiße Flocken, welche sich darin abgesetzt hatten. Dies war merkwürdig, weil der Äther rein sein sollte. Er wurde am Wasserbad abdestilliert. Gegen Schluß befand sich am Kolbenboden wenig öliger Rückstand, welcher ebenfalls „mauerpfefferartig“ roch. Der Kolben wurde ohne Reinigung mit einer zweiten Portion Äther beschickt, und diese wieder abdestilliert. Gegen Ende trat eine äußerst heftige Explosion auf, so daß auch benachbarte Institute alarmiert wurden. Obwohl der ½-l-Kolben nur einen mit Korkstopfen befestigten Destillationsaufsatz trug, war ein starker Stativring, auf welchem das Wasserbad saß, durch die Wucht glatt abgebrochen, der Kolben mit Aufsatz in tausenden Splittern im ganzen Raum verstreut. Der etwa 35 cm seitlich, etwas tieferstehende

Schlängenkühler mit dem zurückgewonnenen Äther waren hingegen unversehrt, die Gasflamme unter dem Wasserbad ausgelöscht.

Es lag kein Brand und keine Explosion eines Ätherdampf-luftgemisches vor, sie rührte vom „Ätherperoxyd“ her, welches durch Gelbfärbung einer Lösung von schwefelsaurem Titan und auch im gleichen Äther in der Chemikalienausgabe nachgewiesen wurde. Der eigentümliche, „mauerpfefferartige“ Geruch dürfte dem „Ätheroxyd“ zukommen, während der Ursprung der weißen Flocken fraglich erscheinen muß. Der Eintritt einer Explosion scheint mit von jeweiligen Umständen abzuhängen. Verschiedene Sorten Äther zeigen anscheinend verschiedene Neigung zur Peroxydbildung, worauf vielleicht die Äther erzeugende Industrie ein Augenmerk richten könnte.

Als Vorkehrungsmaßregel wäre der Äther vor Verwendung zu prüfen (bei Anwesenheit von Peroxyd: Blaufärbung von Jodkalistärkelösung bzw. Gelb- bis Orangefärbung von schwefelsaurem Titan) und bei positivem Befund nach Dr. Brandt über einer angesäuerten Lösung von Eisen(2)sulfat stehen zu lassen, wo er vor Verwendung entnommen und destilliert wird. Ein Hinweis in allen Laboratoriumsbüchern erscheint zweckmäßig³⁾. [A. 56.]

¹⁾ Chem.-Ztg. 1927, 981. ²⁾ Ebenda 1928, 243. ³⁾ Houben-Weyl, 2. Aufl., I, S. 512; vgl. auch Meyer-Jacobson, 2. Aufl. I, 1, S. 297.

Bemerkung zu dem Bericht über die „Chemie der Proteine“ von O. Gerngross.¹⁾

Von R. O. Herzog.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.

Bei den löslichen echten Eiweißkörpern (Albuminen) scheint nach den Arbeiten von S. P. L. Sørensen, The Svedberg und E. I. Cohn die Identität zwischen dem als „Molekül“ bezeichneten Atomkomplex und dem kinetischen Teilchen²⁾ sehr wahrscheinlich; bei den Skleroproteinen, wie Kollagen und Seidenfibrin, läßt sich nur ein Vergleich zwischen den unlöslichen nativen und den dispergierten — vielleicht denaturierten — Produkten durchführen. In dem zusammenfassenden Bericht über Kollagen geht Herr O. Gerngross über diese prinzipielle Fragestellung hinweg. Er vergleicht z. B. ohne weiteres Werte, die an festem Kollagen erhalten sind, mit solchen an Gelatine, deren Herstellungsweise, also auch chemische Natur, undefiniert ist.³⁾ Dagegen tritt dieser Einwand gegenüber den Auflösungen der Proteine in Phenolen zurück.

Nach Versuchen von Herrn Dr. H. Hoffmann läßt sich Kollagen in Kresol mechanisch dispergieren. Nach weiteren in Gemeinschaft mit Herrn H. Cohn ausgeführten Versuchen, über die kürzlich auf der Schweizer Chemischen Tagung in Neuchâtel kurz berichtet wurde, stehen die nach der Diffusionsmethode für die Teilchengröße in dieser Lösung ermittelten Werte mit den aus dem Röntgendiagramm erschlossenen „Molekulargewichten“ (s. oben) in guter Übereinstimmung. (Da Herr Gerngross unsere Versuche mit Kobel an Seidenfibrin als irrtümlich anspricht, sei bemerkt, daß die Nachprüfung, diesmal mit der Diffusionsmethode, Zahlen ergab, die sowohl mit der Berechnung des „Molekulargewichtes“ aus dem Röntgendiagramm wie mit den Werten unserer älteren Versuche, nach der Gefrierpunktsmethode, vorzüglich übereinstimmen.)

Wesentlich für die Beurteilung der experimentellen Ergebnisse erscheint der Befund von H. Cohn, daß die Dispersion von Kollagen, Gelatine und Seidenfibrin in Phenolen mehr oder weniger stark polydispers ist und — auch bei tiefen Temperaturen — einen von der Temperatur und Zeit sehr stark abhängigen Dispersitätsgrad aufweist. So ist z. B. bei Gelatine gefunden worden, daß bei 13° im Laufe von drei Monaten die Teilchengröße auf etwa ein Viertel sinken kann. — Dies lehrt, daß man die Versuchsergebnisse an solchen Auflösungen besonders vorsichtig zu beurteilen hat.

Bemerkungen zu den nebenstehenden Mitteilungen von R. O. Herzog.

Von O. Gerngross.

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Berlin-Charlottenburg.

Es kann nicht als ein Versehen betrachtet werden, wenn in dem Fortschrittsbericht geschrieben wurde: „Auch die oben angeführten Berechnungen des niederen Molekulargewichtes der „Mikrobausteine“ auf Grund der Röntgenbilder haben sich bei Kollagen als nicht stichhaltig erwiesen.“ Denn Herr R. O. Herzog sagt selbst in seiner zweiten Arbeit: „Daraus folgt $M = 6270$. Dieser Wert dürfte aus oben angeführten Gründen gleichfalls als Maximalwert¹⁾ zu betrachten sein; er ist stark verschieden von der in der 1. Mitteilung angegebenen Schätzung²⁾.“ Es sei bemerkt, daß nach dieser 1. Mitteilung Herzogs das Molekulargewicht bloß 685, also den 10. Teil des späteren Wertes betrug! Das zweite Kollagen-Molekulargewicht Herzogs nähert sich also prinzipiell den Molekulargrößen der älteren Forschung.

Das gleiche ist über die von mir erwähnte letzte Arbeit von R. O. Herzog und H. Cohn über das Molekulargewicht von

¹⁾ Auch im Original gesperrt.

²⁾ R. O. Herzog u. W. Jancke, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2488 [1926].

Gelatine in Phenolen zu sagen. Ich schrieb unter Zitierung der Versuche von Edwin I. Cohn und I. B. Conant³⁾ einerseits und R. O. Herzog und H. Cohn⁴⁾ andererseits: „Es ergaben sich Molekulargewichte über 10 000⁵⁾, und auch von anderer Seite⁶⁾ wurde jetzt durch Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit der in Kresol gelösten Gelatine gegen Kresol ein hohes Molekulargewicht bestätigt⁷⁾.“

Hören wir R. O. Herzog und H. Cohn, die, veranlaßt durch die Arbeit der genannten amerikanischen Forscher, eine „Orientierung über die Teilchengröße des in einem Phenol dispergierten Produktes erhalten wollten“: „Das Ergebnis der noch nicht abgeschlossenen Versuche ist, daß die Teilchengröße erheblich⁸⁾ ist, nicht mittlere „Molekulargewichte“ von einigen 100 vorliegen⁹⁾.“

Daß neuerdings Herzog wieder zu den niederen Molekulargrößen zurückkehrt, konnte aus irgendwelchen bisher vorliegenden Druckschriften nicht entnommen werden.

Endlich erlaube ich mir zu bemerken, daß Herr R. O. Herzog den Vorwurf, daß ich an festem Kollagen erhaltene Werte mit solchen an Gelatine erhaltenen in unzulässiger Weise verglichen habe, näher ausführen müßte, ehe darauf geantwortet werden kann. Jedenfalls sind reine Gelatinen bzgl. ihrer „Molekularaggregatgewichte“ mit Hinsicht auf die sonstige Unsicherheit auf diesem Gebiete befriedigend definiert, da drei verschiedene namhafte Autoren⁸⁾ gut übereinstimmende Werte (30 000 bis 40 000) fanden.

³⁾ Edwin I. Cohn u. I. B. Conant, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 12, 433 [1926]; Ztschr. physiol. Chem. 159, 93 [1926].

⁴⁾ R. O. Herzog u. H. Cohn, Ztschr. physiol. Chem. 169, 305 [1927].

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 222 [1928].

⁶⁾ Auch im Original gesperrt.

⁷⁾ R. O. Herzog u. H. Cohn, Ztschr. physiol. Chem. 169, 305 [1927].

⁸⁾ W. Biltz, Ztschr. physikal. Chem. 91, 719 [1916]; R. Wintgen u. H. Löwenthal, Kolloid-Ztschr. 34, 292 [1924]; J. Eggert u. J. Reitstötter, Ztschr. physikal. Chem. 123, 364 [1926].

Farbnormung?

Von Dr. Georg Endler, Dresden.

Seinem Bericht über: „Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel“ in dieser Zeitschrift¹⁾ fügt Prof. Krais auf Seite 179 eine Tabelle der Farbenmessungen nach der Ostwaldschen Farbenlehre bei. Beim Studium der dort in der letzten Rubrik angeführten Buchstabenbezeichnungen für den Weiß- und Schwarzgehalt der einzelnen Ausfärbungen überrascht, daß diese zum großen Teil recht erheblich von den von Ostwald endgültig festgelegten Zahlenwerten abweichen.

Die Messungen sind in der wissenschaftlichen Abteilung der Deutschen Werkstelle für Farbkunde in Dresden unter Leitung von Herrn Dr. Klughardt erfolgt, und man fragt sich, ob man dort nur die ersten Veröffentlichungen Ost-

¹⁾ 7, 177—181 [1928].

Versammlungsberichte.

Kohlenkonferenz.

Birmingham, 21. bis 24. Februar 1928.

Der gemeinsame Brennstoffausschuß, der vor vier Jahren von der Society of Chemical Industry, der Institution of Gas-engineers und der Coke Oven Managers' Association ins Leben gerufen war und dem auch das Institute of Fuel beigetreten ist, hatte eine Kohlenkonferenz nach Birmingham einberufen, um alle mit der Aufbereitung der Kohle, der Verkokung und Vergasung zusammenhängenden Fragen zu erörtern. In der ersten Sitzung führte Dr. G. C. Clayton von der Society of Chemical Industry den Vorsitz.

W. J. A. Butterfield, Vorsitzender des Londoner Bezirksvereins der Society of Chemical Industry: „Die Gasindustrie in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft.“

als über die Farbenlehre mit ihren vorläufigen Festsetzungen²⁾ aus dem Jahre 1917 berücksichtigt hat, oder welche neuartigen Gesichtspunkte für die Aufstellung jener Beziehung zwischen Buchstabe und Zahlenwert herangezogen sind. Meines Erachtens hätte auch berücksichtigt werden müssen, daß für den Schwarzgehalt im sogenannten kalten Gebiet des Farbkreises besondere Werte bestehen. Warum ist dieses Prinzip übergegangen worden bzw. welche Gesichtspunkte hat man bei diesen grundsätzlichen Abweichungen lassen?

Warum soll weiterhin z. B. Erioechtbrillantviolett BR konz. (Nr. 67 und 71 der Tabelle) in 0,1% Ausfärbung auf „Wollgabardine“ das eine Mal den Farbton 10,95, das andere Mal den Farbton 9,5 haben? Verf. ist solches bei seinen Arbeiten noch nie vorgekommen. Hätte man verschiedene „Wollgabardine“ für die Ausfärbung verwendet, womit allenfalls derart grobe Differenzen erklärt werden könnten, so dürfte man wohl einen dementsprechenden Hinweis erwartet haben.

Ich nehme an, daß die wissenschaftliche Abteilung jene Tabelle einer gründlichen Revision unterziehen oder eine genügend begründete Erklärung über die starken Differenzen mit der Ostwaldschen Farbnormung folgen lassen wird.

Immerhin möchte ich heute schon darauf hinweisen, daß mit derartigen Willkürlichkeiten der Farbnormung in der Praxis kein Dienst erwiesen wird. Die ohnehin in der Natur der Sache liegenden Schwierigkeiten werden für die Praxis unüberwindlich, wenn jede Stelle, die sich theoretisch mit dieser Sache befaßt, „Normen“ nach eigenem Gutdünken und ohne exakte Begründung aufstellt. Ein bedauerlicher Zustand. So zu verfahren, heißt dem Begriff der Normung direkt entgegenarbeiten.

Zur Diffusion wasserlöslicher Imprägnierungsmittel von Ing. Robert Nowotny, Wien.

Erwiderung von Dr. Schantz, Freiburg i. B.

Der Aufsatz von Nowotny bringt eingehende Untersuchungen über Diffusionsmöglichkeit wasserlöslicher Imprägnierungsmittel im Holze und behandelt besonders die Diffusion von Imprägniermitteln, die mittels eines Impfstichverfahrens in konzentrierter Form in das Holz hineingebracht werden sind. Nowotny erwähnt in diesem Artikel nur die Cobra-imprägnierung und gleichzeitig, daß „vorerst noch teilweise isolierte Stiche vorhanden sein werden“. Es ist ihm anscheinend nicht bekannt, daß bei dem Injekta-Verfahren wenigstens in der Längsrichtung gleich bei Beginn der Imprägnierung ein Überschneiden der Imprägnierzonen vorhanden ist. Es wird dies dadurch erreicht, daß in das durch Vollnadeln auseinandergespreizte Holz das Imprägniermittel unter starkem Druck eingepreßt wird.

Die Diffusion braucht also bei dem Injekta-Verfahren nur seitlich vor sich zu gehen, außerdem sind solche Diffusionsdepots in der ganzen Längsrichtung und nicht nur an der Einstichöffnung vorhanden, wodurch die Diffusion gleich in der ganzen Längsrichtung einsetzt und nicht kreisförmig verlaufen muß.

Hierdurch ist auch das Bedenken, welches Nowotny in bezug auf das Cobra-Verfahren äußert, bei dem Injekta-Verfahren weggefallen.

In England reicht die Gasindustrie im öffentlichen Dienst bis ins Jahr 1812 zurück. Sie hat sich in den 115 Jahren ihres Bestehens stetig und gleichmäßig entwickelt, die Aussichten für die Zukunft scheinen gleich günstig. Für die Chemiker ist die Entwicklung der Gasindustrie deshalb von besonderem Interesse, weil sie als die einzige der im öffentlichen Dienst stehenden Industrien in ihrer Grundlage eine chemische Industrie ist. Die Kohlenöle der letzten Jahre brachten viele Gasanstalten in Bedrängnis, und es trat für sie die Frage auf, ob sie bei der ständig wachsenden Nachfrage nach Gas die in das Verteilungsnetz gelangenden Gasmengen verringern oder den Heizwert herabsetzen sollten. Der zweite Weg hat sich als zweckmäßig erwiesen. Der Gaspreis wird in England nicht nach dem verbrauchten Gasvolumen, sondern nach Wärmeeinheiten bezahlt. Durch den Gasregulation Act vom Jahre 1921 müssen die Gasanstalten einen bestimmten durchschnittlichen Heizwert für das Gas angeben. Wird in einem Vierteljahr dieser Heizwert unterschritten, was durch behördliche Kontroll-