

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 öliges 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 1/2-l-Kolben nur einen mit Korkstopfen befestigten Destillationsaufsatz trug, war ein starker Stativpfosten, 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

Schlangenkühler 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 Jodkalistärke-Lösung 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⁾ Houben-Weyl, 2. Aufl., 1, S. 512; vgl. auch Meyer-Jacobson, 2. Aufl. I, 1, S. 297.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1927, 981.

²⁾ Ebenda 1928, 243.

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 Seidenfibroin, 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 „Molekular-

gewichten“ (s. oben) in guter Übereinstimmung. (Da Herr Gerngroß unsere Versuche mit Kobel an Seidenfibroin 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 Gefrierpunktmethode, vorzüglich übereinstimmen.)

Wesentlich für die Beurteilung der experimentellen Ergebnisse erscheint der Befund von H. Cohn, daß die Dispersion von Kollagen, Gelatine und Seidenfibroin 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].

¹⁾ „Fortschritte auf dem Gebiet der Gerberei-Chemie und Technik. I. Chemie der Proteine“. Ztschr. angew. Chem. 41, 222 [1928].

²⁾ Vgl. Kolloidchem. Ztschr. 37, 23 [1925].

³⁾ Leider ist Herrn Gerngroß bei der Berichterstattung über unsere Arbeiten auch ein Versehen unterlaufen. Er findet einen Widerspruch zwischen unserer ersten (Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2228 [1925]) und zweiten (ebenda 59, 2487 [1926]) Veröffentlichung des Röntgendiagramms des Kollagens, übersieht aber, daß es sich bei der 1. Arbeit um einen wahrscheinlichen Wert, bei der 2. um den möglichen Höchstwert handelt. — Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen — was natürlich mit dieser Bemerkung nichts zu tun hat —, daß in der 1. Mitteilung, da noch nicht genügend scharfe Diagramme zur Verfügung standen, die Abmessung des Schichtlinienabstandes nur halb so groß geschätzt wurde, als ihn die späteren Aufnahmen ergaben.