

Warnung beim Arbeiten mit Äther.

Von Dr. NOLTE,

Leiter des Flußwasseruntersuchungsamtes Magdeburg.

(Eingeg. 16. September 1930.)

Unter gleicher Überschrift veröffentlichte Demus¹⁾ einen kurzen Aufsatz über eine Explosion von Äther infolge Verunreinigung des Äthers mit Ätherperoxyd.

Im Flußwasseruntersuchungsamt Magdeburg trat Anfang September eine ganz ähnliche Explosion ein.

In einem Kokereiabwasser wurde nach Abtrennung der flüchtigen Phenole der Rückstand mit etwa 50 cm³ Äther ausgeäthert, um die sogenannten nichtflüchtigen Phenole zu bestimmen. Nach der Behandlung des Ätherextraktes mit Natriumsulfat wurde der abfiltrierte Extrakt in einem Wägegläschen abgedampft. Die ätherische Lösung der Phenole wurde nach und nach in das Wägeglas gegeben. Im ganzen wurden nur 50 cm³ Äther verdampft. Als Heizquelle diente ein elektrisch heizbares Drahtnetz, das für 220 V eingerichtet war, jedoch nur mit 110° Spannung betrieben wurde. Die Temperatur dieses Netzes betrug ungefähr 55 bis 60°. Bei zahlreichen ähnlichen Bestimmungen wurden irgend-

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 426 [1928].

welche Störungen von uns nicht beobachtet. Im vorliegenden Fall wurde neu gelieferter Äther verwendet. Als aller Äther verdampft war, erfolgte plötzlich eine so starke Explosion, daß von dem Wägegläschen nur noch Glasstaub übrigblieb. Der Knall war so intensiv hell und so stark, daß er in einem 30 m entfernt gelegenen Gebäude durch die Wände hindurch gehört wurde. Eine normale Ätherexplosion war angesichts des großen Arbeitsraumes und der kleinen Äthermenge und des Fehlens jeglicher Flammen in der Nähe völlig ausgeschlossen.

Die nach Demus vorgenommene Prüfung des Äthers ergab das Vorhandensein von Peroxyden durch Blaufärbung des Äthers bei Zugabe von Kaliumjodid. Glücklicherweise wurde niemand verletzt.

Dieser Vorfall gibt uns auch Veranlassung, auf die Gefahren bei Verwendung von Äther hinzuweisen und zu fordern, daß seitens der Lieferfirmen alles geschehen muß, um einen peroxydfreien Äther in den Handel zu bringen. [A. 132.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur gasanalytischen Kohlenoxyd-Bestimmung.

Von Dr. EGBERT DITTRICH.

Aus dem Laboratorium der HIAG, Holzverkohlungs-Industrie G. m. b. H., Konstanz (Baden).

(Eingeg. 23. September 1930.)

Zur Ermittlung des Kohlenoxyds bei der Gasanalyse schlagen Schläpfer und Hofmann¹⁾ eine Aufschlammung von Jodpentoxyd in 10%igem Oleum vor; die Verbrennung des Kohlenoxyds soll dabei schnell und sicher vor sich gehen, ohne daß Wasserstoff und Methan angegriffen werden sollen. Auch in der Literatur ist diese Methode bereits empfohlen²⁾, doch weist Ruf³⁾ darauf hin, daß die Äthan-Werte leicht um 0,1–0,2 cm³ zu tief ausfallen.

Erhebliche Unstimmigkeiten bei Parallel-Analysen, bei denen das Kohlenoxyd einmal mittels Jodpentoxyds, ein zweites Mal in Kupferchlorür-Lösung absorbiert wurde, veranlaßten eine Nachprüfung des Verfahrens.

Die Jodpentoxyd-Aufschlammung wurde nach Vorschrift hergestellt¹⁾: 25 g feinstgepulvertes Jodpentoxyd wurden mit etwa 120 g 10%igem Oleum nach und nach in einer Reibschale zu einem möglichst homogenen Brei angerieben. Die Suspension wurde dann mit nochmals 120 g der gleichen Schwefelsäure verdünnt und einige Stunden auf einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. In gleicher Weise wurde später eine zweite Lösung mit nur 8%igem Oleum hergestellt. Als Absorptionsgefäß diente eine Pipette mit Kugelfüllung.

Die beiden Absorptions-Flüssigkeiten wurden geprüft auf ihr Verhalten gegen Kohlenoxyd, Wasserstoff und die gasförmigen Paraffine; ein Unterschied in der Wirksamkeit ließ sich dabei nicht feststellen. Zum Vergleich dienten wie üblich angesetzte Kupferchlorür-Lösungen⁴⁾, von denen 2–3 Pipetten, je nach dem

Kohlenoxyd-Gehalt des Gases, hintereinander gebraucht wurden.

1. Kohlenoxyd. Die Absorption erfolgte quantitativ, doch brauchten die letzten Spuren trotz Hin- und Herleitens viel Zeit (Gesamt-Absorption 10–15 Minuten). Kupferchlorür-Lösungen arbeiten schneller und bei Benutzung mehrerer Pipetten ebenso sicher.

2. Wasserstoff. 99%iger Wasserstoff wurde praktisch nicht angegriffen (erst nach zehnstündigem Verweilen unter häufigem Hin- und Herleiten war eine Abnahme von etwa 1% festzustellen, die in gleicher Größenordnung bei längerem Stehen zunahm). Also bestehen keine Bedenken gegen die Verwendung der vor-schriftsmäßigen Jodpentoxyd-Aufschlammung, jedoch beginnt bei höherer SO₂-Konzentration die Wasserstoff-Verbrennung merklich zu werden. Bei 25%igem Oleum verursacht sie schon in wenigen Minuten Fehler von einigen Prozenten.

3. Paraffine. Mit einer Apparatur zur Kondensations-Gasanalyse⁵⁾ wurden aus paraffinreichen Gasen die einzelnen Kohlenwasserstoffe herausfraktioniert; die erhaltenen Gase, Methan, Äthan, Propan und Butan, waren praktisch rein (das Äthan enthielt noch 6% Methan). Sie wurden unverdünnt oder mit Stickstoff vermischt in die Jodpentoxyd-Pipette gegeben. Zum Teil wurden die Gase mehrere Stunden in Berührung mit dem Jodpentoxyd belassen (unter öfterem Hin- und Herleiten).

Es ergaben sich folgende Werte (die natürlich nicht absolut zu nehmen sind, da ja die Absorptions-Geschwindigkeit etwas mit der Art der Pipette und dergl. wechselt):

⁵⁾ Tropsch u. Dittrich, Brennstoff-Chem. 6, 173 [1925].

¹⁾ Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmänner 7, 349 [1927].

²⁾ E. Ott, Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmänner 8, 25 [1928]; Gas- u. Wasserfach 72, 862 [1929]; 73, 801 [1930].

³⁾ Vgl. Fußnote 1.

⁴⁾ Treadwell, 11. Aufl., 1927, 670.

100%iges Gas	Absorption
CH ₄	keine
C ₂ H ₆ (94%ig)	∞ 1% pro min
C ₃ H ₈	∞ 12% pro min
6% Paraffine in Stickstoff	Absorption
C ₂ H ₆	0,1% Gesamtgas = 1,7% C ₂ H ₆ in 10 min
C ₃ H ₈	3,5% " : 60 % C ₃ H ₈ in 10 min
C ₄ H ₁₀	Der größte Teil war schon nach einer Minute aufgenommen; nach 3 Minuten war alles quantitativ absorbiert.

Die Heftigkeit der Absorption läßt sich gut an der starken Grünfärbung des Jodpentoxyds verfolgen.

Auch bei den größten für die Gasanalyse in Betracht kommenden Verdünnungen wird also das Butan völlig, das Propan zum größten Teil in der für eine Kohlenoxyd-Absorption notwendigen Zeit verbrannt. Auch die häufig angewandte Arbeitsweise, nur den (nach Absorption der Hauptmenge in Kupferchlorür verbleibenden) Rest des Kohlenoxyds im Jodpentoxyd fortzunehmen, vermag diese Fehler in keiner Weise zu beheben. Daher ist die Jodpentoxyd-Schwefelsäure-Methode für alle Gase unbrauchbar, in denen sich höhere Paraffine in merklichen Mengen befinden. Hierbei ist noch besonders darauf hinzuweisen, daß die bekannte Absorption der höheren Paraffine in 25%igem Oleum (zur Aufnahme der sogenannten schweren Kohlenwasserstoffe) bei reinem Butan erheblich langsamer verläuft, als die des verdünnten Butans in Jodpentoxyd; bei stark verdünntem Butan steigt der Unterschied der Absorptions-Geschwindigkeiten in Oleum bzw. Jodpentoxyd-Schwefelsäure bis zur Größenordnung 1 : 100.

W. L. Wood⁶⁾ zufolge sollen die höheren Paraffine auch von der Kupferchlorür-Lösung absorbiert werden. Nach eigenen Erfahrungen kann es sich jedoch nur um geringe Mengen handeln, da die Kohlenoxydwerte von Kondensations-Analysen nur unwesentlich tiefer liegen als die der normal durchgeführten Vergleichsanalysen. Mit den hergestellten reinen Gasen prüfte ich auch diese Frage nach mit folgendem Ergebnis:

100%iges Gas	Absorption
CH ₄	keine nach mehreren Stunden
C ₂ H ₆ (94%ig)	Spuren " " "
C ₃ H ₈	∞ 0,2% pro Stunde
C ₄ H ₁₀	∞ 3 % " "

Bei mit Stickstoff verdünntem Butan konnte in 15 Minuten keine Einwirkung festgestellt werden.

Zusammenfassung.

Die Jodpentoxyd-Oleum-Aufschlammung kommt lediglich für Gase in Frage, die keine höheren Paraffine enthalten, doch darf auch hier der SO₃-Gehalt 10% nicht übersteigen, um eine Aufnahme von Wasserstoff auszuscheiden. Im Gegensatz hierzu werden bei den während der Gasanalyse geltenden Bedingungen die höheren Paraffine von der ammoniakalischen Kupferchlorür-Lösung kaum beinflusst. Zudem bietet die Jodpentoxyd-Methode keinerlei Vorteile bezüglich Schnelligkeit und Sicherheit; ein Fehler ist auch bei Verwendung von Kupferchlorür zu vermeiden, wenn man zwei bzw. bei kohlenoxydreichen Gasen drei Pipetten hintereinander benutzt. [A. 134.]

⁶⁾ Fuel 9, 289 [1930].

Gesundheitsschädigungen durch Lösungsmittel.

Von Dr. A. Heinemann.

In dem Aufsatz von Prof. Dr. Lutz über „Gesundheitsschädigungen durch Lösungsmittel“ steht auf Seite 808 dieser Zeitschrift, daß sich Toluol und Xylol im Tierversuch noch giftiger erweisen als Benzol selbst, und daß die Verwendung dieser Körper als Lösungsmittel geringe praktische Bedeutung hat. In der Industrie der Nitrocelluloselacke wird namentlich das Toluol in großen Mengen verbraucht. Es wird dem Benzol vorgezogen, weil seine physiologischen Eigenschaften weniger gefährlich sein sollen. — Für Nitrocellulosestreichele werden auch Xylol und Solventnaphtha verwendet. Es ist bisher nur in sehr geringem Maße gelungen, die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Benzin zu ersetzen. — Bei der Herstellung der Nitrocelluloselacke ist die Gefahr für Vergiftungen nicht sehr groß, weil meistens in geschlossenen Apparaturen gearbeitet wird. Auch werden die Arbeiter durch den intensiven Geruch der Ester, der eigentlichen Lösungsmittel für Kollodiumwolle schon zur Vorsicht veranlaßt. In den Betrieben, die die Nitrocelluloselacke verarbeiten, sind mit den Spritzanlagen gute Absaugevorrichtungen verbunden.

Bemerkung zu der Mitteilung

von Dr. Ing. G. Sándor über die Unterscheidung von Cellon und Cellophan.

(Diese Zeitschrift 42, 1108 [1929].)

Die Unterscheidung von Cellon von Cellophan, wie sie Sándor beschreibt, beruht wohl nur darauf, daß Cellophan sich mit dem Fichtenrindenextrakt „anfärbt“, während Cellon keinerlei Affinität dazu hat.

Statt die umständliche Untersuchung Sándors vorzunehmen, zu der man neben Fichtenrindenextrakt eine teure Quarzlampe benötigt, wäre es sicher bedeutend einfacher, die allbekannten Reaktionen der beiden Folien zu benutzen. Cellophan färbt sich leicht an (Benzopurpurin, Chrysophenin usw.) und verbrennt charakteristisch. Cellon löst sich glatt in Aceton und schmilzt wie Siegellack. Cellophan ist Cellulose, Cellon ist Acetylcellulose.

Es ist nicht einzusehen, warum man sich die Sache so schwer machen soll, wie es Sándor tut, und man muß seine

Unterscheidungsmethode als unpraktisch ablehnen. Man kann auch „zu wissenschaftlich“ sein.

Chemisches Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.

H. E. Fierz-David.

Erwiderung.

Auf die Bemerkung von Herrn Fierz-David erwidere ich folgendes:

Die von mir angegebene Unterscheidungsmethode macht es möglich, die Untersuchung von Cellon und Cellophan so vorzunehmen, daß das Material nicht beschädigt oder sichtbar verändert wird, worauf ich ja in meiner Mitteilung deutlich hingewiesen habe. Nach Vornahme der „Fluoreszenz-Probe“ bieten sich die Folien dem unbewaffneten Auge in unveränderter Form dar. Man kann letzteres von den bereits bekannten Unterscheidungsverfahren, auf die Herr Fierz-David aufmerksam macht, nicht behaupten. Ich muß aus diesem Grunde die sicher wohlgemeinte Belehrung von Fierz-David zurückweisen. Es dürfte heutzutage wohl in den meisten Untersuchungslaboratorien eine Quarzlampe für die Lumineszenzanalyse im filtrierte Ultraviolettlichte vorhanden sein, und die von mir beschriebene Unterscheidung darf nicht als „umständlich“ gekennzeichnet werden, wie dies Herr Fierz-David tut, da sie höchstens 2 Minuten in Anspruch nimmt.

Dr.-Ing. G. Sándor,

Laboratorium für Handel und Industrie, Berlin.

Berichtigungen.

K. Peters: „Die Umwandlung des Methans in Acetylen.“ (43, 855 [1930].) Ich bin darauf aufmerksam gemacht worden, daß in dem unter obigem Titel erschienenen Vortrag auf der ersten Seite versehentlich einige Vorzeichen der Bildungswärmen verwechselt sind. In Abb. 2 ist statt Bildungswärme selbstverständlich „Spaltungswärme“ zu lesen, und im 5. Absatz, Seite 855, muß es heißen: „Methan hat die größte positive Bildungswärme“, und entsprechend in Absatz 6: „Acetylen hat die größte negative Bildungswärme“, wie sich auch aus dem übrigen Text logischerweise ergibt.