

zum Kalkstickstoff im allgemeinen nicht größer als 2% gewählt wird, kann der richtige Stickstoffwert des Kalkstickstoffs bei ungenügender Aufschlußdauer nur ganz unbedeutend erniedrigt werden. Es sei daher auf die Wiedergabe der Versuchsdaten verzichtet und nur kurz angeführt, daß mit längerer Kochdauer ansteigende Stickstoffzahlen erhalten wurden, und daß der Zusatz von wasserfreiem Kupfersulfat eine deutliche, wenn auch ge-

ringe Beschleunigung der Aufschlußgeschwindigkeit bewirkte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß von den wichtigeren Stickstoffverbindungen im Kalkstickstoff — außer dem Calciumcyanamid — keine so schwer aufschließbar ist, daß sie nicht — unter den gewählten Versuchsbedingungen — innerhalb von 1 Stunde Kochzeit den maximalen Stickstoffwert lieferte. [A. 53.]

Über den Nachweis sehr geringer Mengen von Acetylen.

Zu der Arbeit von E. Pietsch und A. Kotowski.

Dr. E. Pietsch und Dr. A. Kotowski sagen in ihrer obigen Arbeit¹⁾, daß über die Empfindlichkeit des Nachweises von Acetylen als Acetylenid ihres Wissens im Schrifttum keine Angaben vorliegen. Ich darf daran erinnern, daß Feststellungen über die Empfindlichkeitsgrenze des Acetylen-Nachweises mit dem Reagens von L. von Illosvay von mir gelegentlich der gasanalytischen Untersuchung von europäischen Erdgasen schon vor langen Jahren gemacht wurden²⁾. Als Verdünnungsgas diente reines Methan (99,12 Vol.-%, mit 0,88 Vol.-% Luftgehalt); verwendet wurde das mit Kupfernitrat bereitete Reagens, stets nur 2–3 cm³ in einem engen Waschfläschchen (Blasenzähler) mit capillarem Einleitungsröhrchen. Die Durchleitung der zu untersuchenden Gasmischungen, jeweils 500–1000 cm³, bei zählbarer Blasengeschwindigkeit nahm mehrere Stunden in Anspruch. Über die Empfindlichkeitsgrenze konnte gesagt werden, daß sie unterhalb 0,00025 Vol.-% liegen dürfte, gegenüber dem von Pietsch und Kotowski gefundenen Wert von 0,00037 Vol.-%. Ob die zahlenmäßige Abweichung durch die obenangeführten abweichenden, für einen empfindlicheren Nachweis vielleicht günstigeren Einzelheiten meiner Versuchsausführung bedingt ist, mag dahingestellt bleiben. In bezug auf die Größenordnung der Empfindlichkeitsgrenze, welche in beiden Fällen bei 2–3 · 10⁻⁴ Vol.-% liegt, kann hingegen die gute Übereinstimmung, trotz meiner damaligen wesentlich einfacheren Versuchsanordnung, hervorgehoben werden.

Dr.-Ing. E. Czako, Frankfurt a. M.

Die Dissertation des Herrn Dr.-Ing. E. Czako²⁾ mußte uns¹⁾ trotz eingehenden Literaturstudiums leider unbekannt bleiben, da ja Dissertationen, soweit ihre Ergebnisse nicht in einer Fachzeitschrift niedergelegt sind, im allgemeinen schwer, eigentlich nur zufällig zugänglich sind, da sie nicht durch die üblichen chemischen Referatenorgane und in diesem speziellen Falle auch nicht durch Beilsteins Handbuch der organischen Chemie erfaßt werden. Die in der Arbeit von Czako angegebene Grenzkonzentration für die Nachweisbarkeit des Acetylens mit dem Reagens von von Illosvay stimmt in erfreulicher Weise sehr gut mit der von uns gefundenen überein. Der Nachweis konnte von Czako bei dieser Grenzkonzentration bereits mit einigen hundert Kubikzentimetern Gas geführt werden, was wohl auf die erheblich geringere Strömungsgeschwindigkeit, also die längere Dauer des Versuchs sowie auf die kleine, von ihm benutzte Menge des Reagens zurückzuführen ist.

Zusammenfassend läßt sich also jetzt sagen, daß sich Acetylen in einer Verdünnung von 2–4 · 10⁻⁴ Vol.-% nachweisen läßt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit, d. h. die Dauer des Versuchs, und die Menge des verwendeten Reagens entsprechend der zur Verfügung stehenden Menge des zu untersuchenden Gases zu bemessen ist. Es bleibt noch darauf hinzuweisen, daß die von uns verwendete Apparatur, soweit sie zum eigentlichen Nachweis des Acetylens dient, nicht weniger einfach als die von Czako angegebene ist. Der kompliziertere, im wesentlichen zur Herstellung der äußerst geringen Acetylenkonzentrationen dienende Teil der Vakuumapparatur ist ja

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 309 [1931].

²⁾ E. Czako: Beiträge zur Kenntnis natürlicher Gasausströmungen. Über gasanalytische Untersuchung, Heliumgehalt und Radioaktivität kohlenwasserstoffhaltiger Gase. Dr.-Ing.-Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, Verlag G. Braun, 1913.

lediglich zur Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze, nicht aber für die praktische Ausführung des Nachweises erforderlich.

Dr. E. Pietsch u. Dr. A. Kotowski.

Warnung beim Arbeiten mit Äthylperoxyd- haltigem Äther.

Von Dr. K. W. Hetzel, Gelsenkirchen.

Vor etwa drei Jahren hat H. Demus¹⁾ auf die Gefahren hingewiesen, denen man beim Arbeiten mit durch Äthylperoxyd verunreinigtem Äther ausgesetzt ist. Ullmann berichtet in seiner Enzyklopädie der technischen Chemie in Band XI (1922) auf Seite 662 über schreckliche Explosionen, die häufig bei der Extraktion hochprozentigen Wasserstoffsperoxyds mit Äther wahrscheinlich infolge Bildung des Äthylperoxyds aufgetreten sind.

Mit dem folgenden Bericht soll erneut die Aufmerksamkeit aller Fachkollegen, insbesondere der Analytiker, auf die Gefährlichkeit des Äthylperoxyds gerichtet werden.

Der zu einer Fettextraktion nach Soxhlet benutzte, von einer hiesigen chemischen Fabrik gelieferte und als chemisch rein bezeichnete Äther zeichnete sich durch einen eigenartigen, stechenden, die Schleimhäute etwas reizenden Geruch aus, der besonders intensiv hervortrat, wenn man eine kleinere Menge dieses Äthers nach den allgemeinen Prüfungsvorschriften auf Filtrierpapier verdunsten ließ. Nach dem völligen Verdunsten des Äthers hinterblieb ein längere Zeit sichtbarer, fettfleck-ähnlicher, sich etwas feucht anführender, farbloser Rückstand, der die vorher erwähnten Eigenschaften in besonders deutlichem Maße zu erkennen gab.

Eine nach vollendeter Extraktion gewonnene ätherische Milchfettlösung wurde durch Destillation von der Hauptmenge des Äthers befreit, der Destillationsrückstand in einer kleineren Porzellanschale mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei fiel die merkwürdig schmierige Beschaffenheit des Fett-rückstandes sowie sein pfefferartig stechender Geruch auf, der bisher bei vorausgegangenen ähnlichen Bestimmungen nie beobachtet worden war. Die quantitative Vorschrift für eine Fettbestimmung verlangt ein einstündiges Trocknen im Trockenschrank bei 105°. Bei dieser Gelegenheit erfolgte eine ziemlich heftige Explosion, die eine vollständige Zertrümmerung des Trockenschrankes sowie der darin befindlichen Gegenstände zur Folge hatte.

Aus der Beschaffenheit des zerstörten Trockenschrankes war deutlich zu erkennen, daß die Explosion im wesentlichen auf die unteren Metallteile gerichtet war. Die aus Glas oder Porzellan gefertigten Gegenstände waren in feinsten Splitterchen im Laboratorium verstreut. Eine Laborantin, die sich in der Nähe der Explosionsstelle befand, trug glücklicherweise nur leichte Verletzungen davon.

Eine nachträgliche Prüfung des als chemisch rein bezeichneten Äthers durch die bekannten Jodkalium-, Stärke- und Titanysulfatreaktionen ergab, daß deutlich nachweisbare Mengen von Äthylperoxyd a priori vorhanden gewesen sein mußten, oder sich bei längerem Stehen des Äthers gebildet hatten. Die einwandfreie und sachgemäße Behandlung des Trockenrückstandes schließt eine durch Äther-Luft-Gemisch möglicherweise erfolgende Explosion vollends aus.

Vor einer Reinigung solchen Äthers durch bloße Destillation ohne entsprechende Vorbehandlung (Zerstörung des Äthylperoxyds durch angesäuerte Ferrosulfatlösung) muß auf Grund weiterer Erfahrungen dringend gewarnt werden; insbesondere wäre in großtechnischen Betrieben auf die Bildungsmöglichkeit des stark explosiblen Äthylperoxyds Rücksicht zu nehmen.

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