

Tabelle 1.

Absorptiv	Absorbens	cal/Mol.	cal/g
Aether . . . . .	Tetralin . . . . .	+ 243	+ 3,3
Alkohol . . . . .	" . . . . .	— 691	— 15,0
Aceton . . . . .	" . . . . .	— 170	— 2,9
Aethylacetat . . . . .	" . . . . .	— 135	— 1,5
Hexan . . . . .	" . . . . .	— 204	— 2,4
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	" . . . . .	+ 71	+ 0,5
Benzol . . . . .	" . . . . .	+ 63	+ 0,8
Äther . . . . .	Eisessig . . . . .	+ 407	+ 5,5
Alkohol . . . . .	" . . . . .	— 258	— 5,6
Aceton . . . . .	" . . . . .	+ 238	+ 4,1
Hexan . . . . .	" . . . . .	— 1 099	— 12,8
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	" . . . . .	— 238	— 1,5
Benzol . . . . .	" . . . . .	— 344	— 4,4
Alkohol . . . . .	Cyclohexanol . . . . .	— 146	— 3,2
Äthylacetat . . . . .	" . . . . .	— 1 483	— 16,9
Hexan . . . . .	" . . . . .	— 439	— 5,1
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	" . . . . .	— 187	— 1,2
Benzol . . . . .	" . . . . .	— 656	— 8,4
Äther . . . . .	Phosphorsäure . . . . .	+ 3 335	+ 45,1
Alkohol . . . . .	" . . . . .	+ 2 066	+ 44,9
Aceton . . . . .	" . . . . .	+ 3 817	+ 65,8
Alkohol . . . . .	Schwefelsäure 66° Bé . . . . .	+ 7 870	+ 171,1
" . . . . .	" 60° Bé . . . . .	+ 4 090	+ 88,9
" . . . . .	" 50° Bé . . . . .	+ 1 650	+ 35,9
Aceton . . . . .	" 66° Bé . . . . .	+ 11 345	+ 195,5
" . . . . .	" 60° Bé . . . . .	+ 4 783	+ 86,3
" . . . . .	" 50° Bé . . . . .	+ 2 644	+ 45,6
" . . . . .	Wasser . . . . .	+ 2 340	+ 40,3

Für alle untersuchten Systeme wurden die theoretischen Dampfdrucke nach dem Planckschen Gesetz errechnet. Je nach der Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen lassen sich unter Berücksichtigung der Mischungswärmen folgende drei Gruppen unterscheiden:

#### I. Die Dampfdruckkurve verläuft linear:

Tetralin-Äther	Eisessig-Äther	Cyclohexanol-Äthylacetat
Tetralin-Alkohol	Eisessig-Aceton	Cyclohexanol-Hexan
Tetralin-Aceton	Eisessig-Hexan	Cyclohexanol-Tetrachlorkohlenstoff
Tetralin-Äthylacetat	Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff	Cyclohexanol-Benzol
Tetralin-Tetrachlorkohlenstoff	Eisessig-Benzol	Phosphorsäure-Äther
Tetralin-Benzol	Wasser-Aceton	

Von diesen Systemen zeigen nur Tetralin-Tetrachlorkohlenstoff und Tetralin-Benzol eine vollständige Übereinstimmung der theoretisch und experimentell bestimmten Dampfdrucke. Nur diese beiden Systeme

stellen reine Lösungen dar. Phosphorsäure-Äther und Eisessig-Aceton haben einen kleineren Dampfdruck, als ihn die theoretische Berechnung liefert. Alle anderen Systeme, die unter I aufgeführt sind, gehören, obwohl sie eine lineare Dampfdruckkurve liefern, in die Gruppe II.

Diese enthält alle Systeme, deren Dampfdruck größer ist, als es der theoretischen Berechnung entspricht. Gemäß der früheren Feststellung deutet dieser Umstand auf die Spaltung assoziierter Moleküle hin:

#### II.

Tetralin-Alkohol	Eisessig-Äther	Cyclohexanol-Äthylacetat
Tetralin-Äther	Eisessig-Hexan	Cyclohexanol-Hexan
Tetralin-Aceton	Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff	Cyclohexanol-Tetrachlorkohlenstoff
Tetralin-Äthylacetat	Eisessig-Benzol	Cyclohexanol-Benzol
Tetralin-Hexan	Wasser-Aceton	Cyclohexanol-Alkohol

Von diesen hat das System Cyclohexanol-Alkohol eine zur Abscisse konkav verlaufende Dampfdruckkurve (siehe Abb. 2). In allen anderen Fällen ist die Dampfdruckkurve linear.

Die dritte Gruppe umfaßt alle diejenigen Systeme, bei denen der Dampfdruck kleiner ist, als es der Berechnung nach Planck entspricht. Diese Systeme stellen Beispiele wahrer Absorption dar. Die Dampfdruckkurve verläuft konvex zur Abscisse.

#### III.

Eisessig-Alkohol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -50° Bé-Alkohol
Phosphorsäure-Alkohol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -66° Bé-Aceton
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -66° Bé-Alkohol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -60° Bé-Aceton
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -60° Bé-Alkohol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -50° Bé-Aceton

Außerdem gehören hierher die Systeme Eisessig-Aceton und Phosphorsäure-Äther.

Alle diese Systeme, bis auf Eisessig-Alkohol, haben positive Mischungswärme.

Neben diesen drei Möglichkeiten treten häufig Beispiele von Überlagerung mehrerer Effekte auf. Zum Beispiel haben die Systeme Tetralin-Benzol und Tetralin-Tetrachlorkohlenstoff, obwohl sie nach den vorausgegangenen Ausführungen reine Lösungen darstellen, eine allerdings geringe positive Mischungswärme.

In allen Fällen lassen sich die Möglichkeiten: Lösung, Depolymerisation und Absorption, nicht eindeutig voneinander trennen. Zur Klärung dieser Unstimmigkeiten wäre zu untersuchen, wie sich die Mischungswärme mit der Konzentration und der Temperatur ändert. [A. 49.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Der Gasrestnachweis bei Äthylenoxyd-Durchgasungen (T-Gas).

Von Dr. WALTER DECKERT.

Hygienisches Staatsinstitut zu Hamburg (Direktor: Geh. Med.-Rat Prof. Dr. R. O. Neumann), Abteilung für Gewerbe-, Bau-, Wohnungshygiene und Schädlingsbekämpfung (Prof. Dr. med. L. Schwarz).

(Eingeg. 23. April 1932.)

Seit dem 15. März 1932 ist eine Verordnung des Reichsministeriums für Ernährung und Landwirtschaft über den Gebrauch von Äthylenoxyd zur Schädlingsbekämpfung in Kraft<sup>1)</sup>. Diese Verordnung gründet sich auf das Reichsgesetz über die Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen vom 29. Januar 1919<sup>2)</sup>, nach welchem die allgemeine freie Anwendung hochgiftiger Stoffe für Zwecke der Schädlingsbekämpfung verboten ist, Ausnahmen jedoch unter einschränkenden Bedingungen auf

<sup>1)</sup> Reichsgesetzblatt vom 27. Februar 1932.

<sup>2)</sup> Ebenda vom 29. Februar 1919, S. 165.

dem Ordnungswege zugelassen werden können. Bisher bezog sich dieses Gesetz praktisch nur auf Blausäure und ihre Derivate, deren Anwendung in der Schädlingsbekämpfung durch die Reichsverordnungen vom 22. August 1927<sup>3)</sup> und 25. März 1931 eine endgültige Regelung erfahren hat.

Bei einem Vergleich des Inhalts dieser Blausäure-Verordnungen mit der neuen Äthylenoxyd-Verordnung werden bei weitgehender Übereinstimmung vieler Bestimmungen doch sogleich einige grundsätzliche Unterschiede in der Behandlung

<sup>3)</sup> Reichsgesetzblatt vom 22. August 1927, S. 297.

des Äthylenoxyds durch den Gesetzgeber auffallen, die durch die erheblich geringere Giftigkeit des Äthylenoxyds der Blausäure gegenüber begründet wird und nach den einschlägigen Untersuchungen von Schwarz u. Deckert (6), Flury (2), Koelsch u. Lederer (3), A. Müller (4) und Saling (5) auch gerechtfertigt erscheint. Diese Unterschiede bestehen zum ersten darin, daß mit Äthylenoxyd einzelne Räume in bewohnten Gebäuden — selbstverständlich unter Innehaltung bestimmter Sicherungsmaßnahmen — durchgast werden dürfen, während bei Blausäuredurchgasungen das ganze Gebäude vom Keller bis zum Dachboden und von Brandmauer zu Brandmauer für die Dauer der Durchgasung geräumt werden muß. Ein zweiter erheblicher Unterschied ist der, daß die Konzessionserteilung zur Anwendung von Blausäure von der Bedarfsfrage abhängig gemacht ist und dadurch praktisch auf einen sehr engen Personen- und Stellenkreis beschränkt ist, während die Konzessionsbedingungen für Äthylenoxyddurchgasungen so gefaßt sind, daß jede „gut beleumundete, geistig und körperlich geeignete Person“ die Konzession erlangen kann. Nicht minder wichtig ist ein dritter Unterschied, nach dem bis zu 3000 m<sup>3</sup> Raum innerhalb 6 h von einer Person allein mit Äthylenoxydgas beschickt werden dürfen, während bei Blausäure in jedem Durchgasungsfall mindestens 2 ausgebildete und geprüfte Leute anwesend sein müssen.

Diese im Verhältnis zu den Blausäurebestimmungen bevorzugte Behandlung des Äthylenoxyds gibt letzterem erst seinen eigentlichen praktischen Wert. Denn da es der Blausäure in der Wirksamkeit kaum überlegen ist, kann es mit wirklichem Erfolg nur dort eingesetzt werden, wo die Blausäureanwendung verboten ist. Das ist aber jetzt nach Inkrafttreten der Äthylenoxydverordnung möglich. Verwanzte oder mit anderem Ungeziefer oder Schädlingen behaftete Räume sind jetzt nicht mehr ausschließlich auf Schwefeldioxydbehandlung angewiesen, sondern können mit Äthylenoxyd bedeutend wirksamer entwest<sup>4)</sup> werden. Es ist daher zu erwarten, daß in Zukunft die Äthylenoxyddurchgasung kleinerer Objekte, insbesondere einzelner Räume, häufig zur Anwendung kommen wird, und diejenigen Bestimmungen der Äthylenoxyd-Verordnung somit erhöhte Bedeutung erhalten, die von dem Schutz gegen die Vergiftung durch Einatmen von Äthylenoxyd handeln.

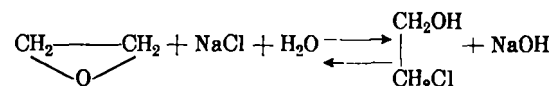
Unter diesen Vorschriften findet sich die Bestimmung, daß nach vorgeschriebener Lüftungszeit die Freigabe der durchgasteten Räume erst nach negativem Ausfall einer Gasrestprobe erfolgen darf. Dabei wird keine bestimmte Gasrestprobe empfohlen, da derartige Verfahren mit fortschreitender Technik voraussichtlich öfters verbessert werden können. Es soll aber von Reichs wegen durch Rundschreiben an die Länderregierungen von Zeit zu Zeit dasjenige Verfahren bezeichnet werden, das bei der Durchgasung anzuwenden ist. Mit dem 1. Rundschreiben (10. März 1932) wird folgender, von der I. G. Farbenindustrie A.-G. ausgearbeiteter Äthylenoxydnachweis vorgeschrieben:

„2 Tropfen eines Reagensgemisches aus 1 cm<sup>3</sup> einer gesättigten wässrigen Aluminiumchloridlösung (50 g AlCl<sub>3</sub> krist. auf 100 cm<sup>3</sup> gelöst) und 9 cm<sup>3</sup> einer 0,2%igen Lösung von fuchsin-schwefliger Säure werden mittels Pipette auf einen Glaswollebausch gebracht, der sich in einem kurzen Glasrohr befindet, das am Ende etwas eingeschnürt ist, um die Watte festzuhalten. Das so vorbereitete Glasrohr wird mit dem nicht verengten Ende in den Schlauch eines Gummigebläses gesteckt. An der zu prüfenden Stelle wird nun durch 50maliges Zusammendrücken des etwa 80 cm<sup>3</sup> fassenden Druckballons Luft durch die angefeuchtete Glaswolle geblasen. Innerhalb 1 min wird die Glaswolle deutlich rot verfärbt, wenn noch eine bei längerer Einwirkungsdauer für den Menschen gefährliche Äthylenoxydkonzentration, entsprechend 0,025 Vol.-%, besteht, andernfalls zeigt sich keine oder nur eine ganz schwache Rötung der Glaswolle.“

Eine laboratoriumsmäßige Nachprüfung der Brauchbarkeit dieser Gasrestprobe ergab jedoch eine Reihe von Mängeln, die es gewagt erscheinen lassen, diesen

Nachweis beizubehalten. Das einwandfreie Gelingen des Nachweises ist nämlich an zwei Bedingungen geknüpft, die in der Praxis nicht gewährleistet sind. Erstens ist das Reagens temperaturempfindlich. In der Wärme tritt bereits nach verschieden kurzer Zeit je nach dem herrschenden Wärmegrad auch bei völliger Abwesenheit von Äthylenoxyd eine Rötung der Reagensflüssigkeit auf. Und zweitens hängt das einwandfreie Gelingen davon ab, daß das Reagens überschüssige freie schweflige Säure enthält. Bei dem Hindurchpumpen von Luft durch die wenigen Tropfen Reaktionsflüssigkeit wird jedoch die freie schweflige Säure sehr schnell entfernt und das Reagens somit unbrauchbar.

Diese Feststellungen waren die Veranlassung, nach einem besseren Verfahren zum Nachweis geringer Äthylenoxydmengen Ausschau zu halten. Nessler's Reagens erwies sich als zu wenig empfindlich, auch erfordert das Erkennen einer schwach positiven Reaktion einen fachmännischen Blick. Die Empfindlichkeit läßt sich zwar beträchtlich steigern, wenn man den angesaugten, Äthylenoxyd enthaltenden Luftstrom durch ein erhitztes Metallrohr oder über eine glühende Spirale leitet, so daß das vorhandene Äthylenoxyd, bevor es mit dem Reagens in Berührung kommt, quantitativ unter Bildung von Aldehyd zerfällt. Ein derartiges Verfahren wäre jedoch in der Praxis zu umständlich. Daher wurde auf diejenige Reaktion des Äthylenoxyds zurückgegriffen, welche bereits früher als Grundlage für ein von mir ausgearbeitetes quantitatives Bestimmungsverfahren gedient hat (1), der Bildung von Glykolchlorhydrin aus Äthylenoxyd und Chlorion nach der Gleichung



Um diese umkehrbare Reaktion im Sinne der Chlorhydrinbildung quantitativ verlaufen zu lassen, ist ein großer Überschuß von Chlorid und Erwärmung nötig. Bei der quantitativen Bestimmung werden die gebildeten Hydroxylionen sofort durch eine der Kochsalzlösung zugesetzte abgemessene Säuremenge neutralisiert; nach beendeter Reaktion wird zurücktitriert. Geht man von einer neutralen Kochsalzlösung aus, die man mit einem geeigneten Indikator versetzt und fügt dann eine Spur Äthylenoxyd hinzu, dann tritt bei Erwärmung ein Farbumschlag des Indikators infolge der veränderten Wasserstoffionen-Konzentration ein. Bei Verwendung von einem Tropfen Phenolphthalein (1:1000) in 5 cm<sup>3</sup> 22%ige Kochsalzlösung tritt der Umschlag von Farblos nach Rosa bei Zusatz von 0,1 mg Äthylenoxyd ein. Zwei Tropfen Bromthymolblau<sup>5)</sup> rufen in der gleichen Menge Kochsalzlösung bereits bei Zusatz von 0,02 mg Äthylenoxyd einen Farbumschlag von Hellgelb nach Hellblau hervor.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion — eine Konzentration unterhalb 1 mg Äthylenoxyd/Liter (= 0,05 Vol.-%) wird allgemein (4, 5, 6) noch als unbedenklich angesehen — und ihr quantitativer Verlauf unter leicht zu erfüllenden Bedingungen macht sie für den gesuchten Gasrestnachweis geeignet. Es galt lediglich die Ausführung der Reaktion so zu gestalten, daß sie auch von nicht fachmännisch geschultem Personal ohne laboratoriumsmäßige Hilfsmittel an jedem beliebigen Ort vorgenommen werden konnte. Zwei in der Ausführung verschiedene Verfahren, hier mit A und B bezeichnet, die in ihren Einzelheiten durchaus abgeändert werden können, seien im folgenden beschrieben.

<sup>5)</sup> Lösung von 0,4 g Bromthymolblau in 380 cm<sup>3</sup> 96%igem Alkohol und Auffüllen auf 1000 cm<sup>3</sup> mit dest. Wasser.

<sup>4)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 44, 415 [1931].

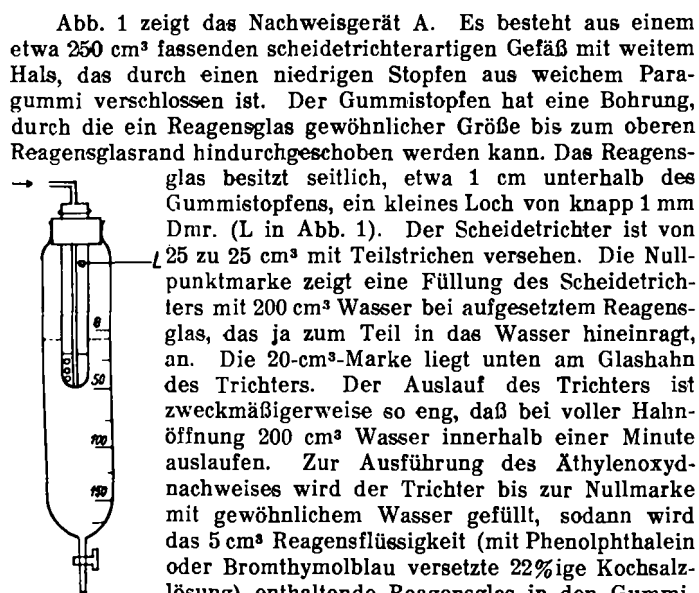


Abb. 1.  
Nachweis-  
gerät „A“.

ters geöffnet. Das Wasser läuft in eine bereitgehaltene Schale und saugt auf diese Weise 200 cm<sup>3</sup> Raumluft durch die Reagensflüssigkeit. Nach beendetem Auslauf des Wassers wird das Reagensglas herausgenommen und 1 min lang in einen Becher oder in ein sonstiges mit siedend heißem Wasser gefülltes Gefäß gesetzt. Zeigt sich nach dieser Zeit keine Spur einer Rötung (bei Phenolphthalein) der vorher farblosen Flüssigkeit oder keine deutliche Bläuung (bei Bromthymolblau) der vorher gelben Flüssigkeit, dann bedeutet dieses im ersten Falle (Phenolphthalein), daß die Äthylenoxydkonzentration unterhalb 0,5 mg im Liter (= unter 0,025 Vol.-%) liegt, im zweiten Falle (Bromthymolblau), daß sie unterhalb 0,1 mg im Liter (= unter 0,005 Vol.-%) liegt. Eine Freigabe der durchgasten Räume könnte demnach bedenkenlos erfolgen.

Anstatt das Reagensglas in heißes Wasser zu setzen, kann man es natürlich auch, falls die Gelegenheit vorhanden ist, über einer Gas- oder Spiritusflamme erhitzen. Auf jeden Fall kann man mit diesem Gerät innerhalb von 2 min einen Gasrestnachweis vornehmen. Aus unzugänglichen Winkeln und aus Betten heraus kann man die Luft durch einen an das Einleitungsrohr angeschlossenen Capillarschlauch heranholen.

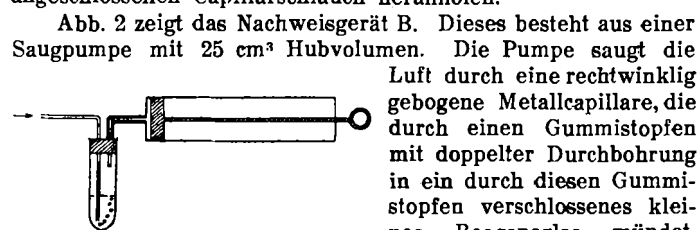


Abb. 2. Nachweisgerät „B“.

Das Reagensglas enthält 2 cm<sup>3</sup> 22%ige Kochsalzlösung + 1 Tropfen Bromthymolblau. In diese Lösung taucht eine durch die zweite Durchbohrung in den Gummistopfen führende, in freier Luft mündende dickwandige Glascapillare (0,4 mm lichte Weite) bis auf den Boden des Reagensglases ein. Durch langsames Ansaugen des Pumpenstengels wird innerhalb 10–15 s 25 cm<sup>3</sup> der auf Äthylenoxyd zu prüfenden Luft durch die Reagensflüssigkeit gesaugt, dieses darauf abgenommen und auf eine der oben erwähnten Arten erhitzt. Nach 45 bis 50 s muß bei Anwesenheit von mehr als 0,8 mg Äthylenoxyd im Liter Luft die gelbe Reagensflüssigkeit sich einwandfrei hellblau gefärbt haben. Bei Verwendung von Bromthymolblau als Indikator ist zu erwähnen, daß die zur Ausführung der Reaktion benutzten Reagensgläser mit destilliertem Wasser oder mit der gesättigten Kochsalzlösung vor Gebrauch kurz auszuspülen sind, da Leitungswasser zuweilen bereits so weit alkalisch ist, daß es durch Zusatz von Bromthymolblau schwach gebläut wird.

Das Gerät B hat vor Gerät A den Vorzug, daß man in der Zeiteinheit die doppelte Anzahl Analysen machen kann und daß

man mit ihm gewissermaßen trocken arbeitet, also ohne Auffüllen und wieder Auslaufenlassen von Wasser. Das Gerät A hat jedoch den Vorzug, daß man mit ihm nicht nur den Gasrestnachweis führen kann, sondern auch größere Äthylenoxydkonzentrationen bis etwa 8 mg/l mit hinreichender Genauigkeit quantitativ bestimmen kann. In diesem Falle empfiehlt es sich, die Reagensflüssigkeit sowohl mit Phenolphthalein als auch mit Bromthymolblau zu versetzen. Der Eintritt in den Umschlagbereich des Phenolphthaleins zeigt sich dann nicht durch das Auftreten einer Rotfärbung an, sondern durch violette Mischfarben zwischen dem Blau des Bromthymolblaus und dem Rot des Phenolphthaleins. Die Konzentration ergibt sich dann aus der durchgesaugten Luftmenge in Kubikzentimetern und dem gefundenen Farbton. Tabelle I enthält die in dieser Hinsicht verschiedenen möglichen Kombinationen.

Tabelle 1.

Untersuchte Luftmenge	mg Äthylenoxyd in 1 Liter Luft				
	hell- gelb	schwach blau	tiefblau	blauviolett	rot- violett
25 ccm	0,80	0,8 — 1,6	1,6 — 4,0	4,0 — 8,0	>8,0
50 "	0,40	0,4 — 0,8	0,8 — 2,0	2,0 — 4,0	>4,0
75 "	0,27	0,27 — 0,54	0,54 — 1,35	1,35 — 2,7	>2,7
100 "	0,20	0,2 — 0,4	0,4 — 1,0	1,0 — 2,0	>2,0
25 "	0,16	0,16 — 0,32	0,32 — 0,8	0,8 — 1,6	>1,6
50 "	0,14	0,14 — 0,28	0,28 — 0,7	0,7 — 1,4	>1,4
75 "	0,12	0,12 — 0,24	0,24 — 0,6	0,6 — 1,2	>1,2
200 "	0,10	0,1 — 0,2	0,2 — 0,5	0,5 — 1,0	>1,0

Die Genauigkeit des Verfahrens sei durch die folgenden Analysenbeispiele belegt.

1. Äthylenoxydkonzentration (titrimetrisch ermittelt) = 5,6 mg/l nach Absaug. v.

cm <sup>3</sup>	Färbung	mg/l
25	blauviolett	(4,0 — 8,0)
50	rotviolett	(> 4)

Äthylenoxydkonzentration (kolorimetrisch ermittelt) = 4,0 bis 8,0 mg/l.

2. Äthylenoxydkonzentration (titrimetrisch ermittelt) = 1,32 mg/l nach Absaug. v.

cm <sup>3</sup>	Färbung	mg/l
25	schwachblau	(0,8 — 1,6)
50	tiefblau	(0,8 — 2,0)
75	tiefblau	(0,5 — 1,35)
100	blauviolett	(1,0 — 2,0)
150	blauviolett	(0,7 — 1,4)
200	rotviolett	(> 1,0)

Äthylenoxydkonzentration (kolorimetrisch ermittelt) = 1,0 bis 1,35 mg/l.

3. Äthyloxydkonzentration (titrimetrisch ermittelt) = 0,66 mg/l nach Absaug. v.

cm <sup>3</sup>	Färbung	mg/l
25	hellgelb	(< 0,8)
50	schwachblau	(0,4 — 0,8)
75	tiefblau	(0,54 — 1,35)
100	tiefblau	(0,4 — 1,0)
150	tiefblau	(0,18 — 0,7)
200	blauviolett	(0,6 — 1,2)

Äthylenoxydkonzentration (kolorimetrisch ermittelt) = 0,6 bis 0,7 mg/l.

An sich kann man die Reaktion von Äthylenoxyd mit Natriumchlorid in wässriger Lösung durchaus als spezifisch bezeichnen, doch wird der Eintritt der Reaktion ja erst durch einen Indikatorzusatz sichtbar gemacht, der lediglich die Veränderung der Wasserstoffionen-Konzentration anzeigt. Eine derartige Änderung kann aber durch Hinzutritt von Säuren oder Basen mancher Art ebenfalls erzielt werden. In diesem Sinne ist demnach die Reaktion nicht spezifisch, sondern nur unter der Voraussetzung für Äthylenoxyd beweisend, daß eine Störung der Reaktion durch in Betracht kommende Mengen saurer oder alkalischer Gase oder Dämpfe in

der Luft ausgeschlossen ist. Diese Voraussetzung kann aber in fast allen Fällen gemacht werden. Eine Ausnahme bildet höchstens die Gegenwart von Ammoniak in Räumen, in denen sich Kühlmaschinen befinden, oder in Stallungen. Kohlensäure stört selbst in stärkeren Konzentrationen nicht, da Kohlensäure in 22%iger Kochsalzlösung unlöslich ist.

Bei Gegenwart störender Mengen von Ammoniak in der zu prüfenden Luft, was man ja sofort geruchlich wahrnehmen würde, würde es sich empfehlen, als Indikator nicht einen der genannten Farbindikatoren zu wählen, sondern einen Tropfen einer konzentrierten Kupfersulfatlösung. 0,1 mg Äthylenoxyd rufen beim Erwärmen dieser Lösung bereits eine deutlich sichtbare Trübung durch Ausscheidung von Cuprihydroxyd hervor. Geringe Mengen Ammoniak können diese Ausscheidung weder verhindern noch für sich allein das Hydroxyd fällen. Durch nephelometrische Messung des Trübungsgrades lassen sich mit diesem Verfahren selbst geringste Äthylenoxydmengen sehr genau quantitativ bestimmen.

So brauchbar die hier mit A und B bezeichneten Verfahren für den praktischen Gasrestnachweis von Äthylenoxyd sind, so wäre doch ein Reagenspapier-Nachweis, ähnlich dem Benzidin-Kupferacetat-Papier für den Nachweis von Blausäure oder dem Bleiacetatpapier für den Nachweis von Schwefelwasserstoff, in der Handhabung noch einfacher. Papier läßt sich jedoch in diesem Falle nicht verwenden, da beim Erwärmen feuchter Filtrierpapierstreifen saure Bestandteile in Lösung gehen und den Farbumschlag verhindern. Man kann aber an Stelle von Papierstreifen 1 mm starke Plättchen aus gesintertem Jenaer Glas mit Reagensflüssigkeit (in diesem Falle mit Kochsalz gesättigter Bromthymolblau-Lösung) tränken, der äthylenoxydhaltigen Luft aussetzen, und dann auf einer heißen Platte (jedenfalls nicht über einer freien Flamme) erhitzen. Eine intensive Blaufärbung tritt jedoch nur ein, wenn die Äthylenoxyd-Konzentration sehr stark ist, oder wenn man die Plättchen mehrere Minuten, unter Umständen bis zu einer halben Stunde, exponiert. Hierdurch wird aber der Vorzug dieser Methode gegenüber den Verfahren A und B mehr als ausgeglichen. Ich erwähne dieses Verfahren daher lediglich der Vollständigkeit halber, und weil es mir vom wissenschaftlichen

Standpunkt aus als eine interessante Neuerung erscheint, Plättchen aus gesintertem Glas als Reagensstreifen an Stelle von Papier zu benutzen. Derartige Plättchen sind nach einmaliger Benutzung keineswegs verbraucht, sondern können durch Auslaugen mit Wasser jedesmal wieder regeneriert werden.

#### Zusammenfassung.

In der Verordnung des Reichsministers für Ernährung und Landwirtschaft vom 27. Februar 1932 über den Gebrauch von Äthylenoxyd zur Schädlingsbekämpfung wird vorgeschrieben, daß vor Freigabe eines äthylenoxydbegasteten Raumes die Abwesenheit giftiger Gasmengen durch den negativen Ausfall einer Gasrestprobe festgestellt wird. Durch Rundschreiben des Reichsministers für Ernährung und Landwirtschaft vom 10. März wird hierzu ergänzend bestimmt, die Gasrestprobe mit einem Fuchsin-schweflige Säure-Reagens vorzunehmen. Da dieser Reaktion jedoch sehr bedenkliche Mängel anhaften, werden andere Vorschläge für eine den Forderungen der Verordnung entsprechend leicht ausführbare Gasrestprobe gemacht. Die Reaktion, die dem vorgeschlagenen Verfahren zugrunde liegt, besteht in der Bildung von Hydroxylionen in einer konzentrierten Kochsalzlösung bei Hinzutritt von Äthylenoxyd und Messung der veränderten Wasserstoffionenkonzentration durch Farbindikatoren. Für das Verfahren werden mehrere Ausführungsformen beschrieben. Ein einzelner Nachweis nimmt jedesmal nur 1 bis 2 min in Anspruch. Je nach Wahl des Indikators bedeutet ein negativer Ausfall der Reaktion bei Untersuchung von 200 cm<sup>3</sup> Luft die bestimmte Abwesenheit von Äthylenoxyd-Mengen, die größer sind als 0,5 mg/l (bei Phenolphthalein) bzw. 0,1 mg/l (bei Bromthymolblau). [A. 37.]

#### Literatur:

1. W. Deckert, Ztschr. analyt. Chem. 82, 297 [1930].
2. Flury, Verhandlungen der Deutschen Pharmakologischen Gesellschaft, X. Tagung, 4.—7. Sept. 1930 in Königsberg i. Pr.
3. Kölsch u. Lederer, Zentralblatt Gewerbehyg. Unfallverhüt. 17, 264 [1930].
4. A. Müller, Ztschr. Desinfektions-, Gesundheitswesen 23, 117 [1930].
5. Th. Saling, ebenda 23, 170 [1930].
6. Schwarz u. Deckert, ebenda 23, 405 [1931].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Associazione Italiana di Chimica.

IV<sup>o</sup> Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata<sup>1)</sup>.  
(4. Nationalkongreß für reine und angewandte Chemie.)

Rom und Abruzzan, 6. bis 12. Juni 1932.

#### I. Gemeinsame Sitzungen aller Fachgruppen.

Vorsitzender: Dr. G. Morselli, Mailand.

Der alle drei Jahre stattfindende Kongreß wurde in der Academia dei Lincei in Rom mit über 200 Teilnehmern eröffnet. Außer Vertretern der italienischen Behörden war auch eine Anzahl auswärtiger Gäste erschienen, u. a. Prof. G. Tammann, Göttingen, und als Vertreter der französischen Verbände Prof. Sabatier, Paris.

Die Versammlung begann mit einer Bekanntgabe der Ehrungen und Prämienauszeichnungen. Prof. N. Parravano, Rom, Mitglied der Academia d'Italia, würdigte in einer längeren Ansprache die Verdienste Prof. Tammanns und seiner Schule um die Ausbildung der modernen anorganischen Chemie,

<sup>1)</sup> Die gesammelten Vorträge werden später von der Associazione Italiana di Chimica, Rom (101), Via IV Novembre 154, in den Atti del Congresso herausgegeben.

insbesondere auf dem Gebiete der Metallforschung, und überreichte ihm die Emanuele Paterno-Medaille der Associazione Italiana.

Prof. G. Tammann, Göttingen: „Über das Verhalten des Poloniums und des Thoriums B zu anderen Metallen<sup>2)</sup>.“

$\alpha$ -Strahlen radioaktiver Elemente hinterlassen auf der photographischen Platte bei der Entwicklung charakteristische Punktfolgen, deren Dichte proportional der Anzahl der sie treffenden  $\alpha$ -Teilchen und daher auch der Atomzahl des  $\alpha$ -Strahlers ist. Auf Grund dieses Verhaltens wurde gefunden, daß das Polonium sowohl in Metallen als auch in den Telluriumverbindungen außerordentlich schwer löslich ist. Ähnlich verhalten sich auch die Blei-Isotopen Thorium B und Radium D. Die geringe Löslichkeit des Poloniums in anderen Metallen und die damit zusammenhängende geringe Diffusionsfähigkeit steht im Gegensatz zur Diffusionsfähigkeit nicht radioaktiver Metalle ineinander. Als Ursache nimmt Vortr. eine Behinderung der Bewegung radioaktiver Metallatome in die Gitter anderer Metalle an. —

Ing. G. Fauser, Mailand: „Die synthetische Darstellung hochkonzentrierter Salpetersäure.“

Die Salpetersäurebildung verläuft nach dem Vortr. über die folgenden Gleichungen:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3 + 18,8 \text{ Cal}$ ;

<sup>2)</sup> Vgl. Tammann, diese Ztschr. 45, 499 [1932].