

Die Gefahr der Ätherperoxyde

Von Hans Eduard Fierz-David

Organisch-technisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Obschon in verschiedenen Veröffentlichungen immer wieder auf die Gefährlichkeit der sogenannten Ätherperoxyde hingewiesen wird, ereignen sich in den Laboratorien immer wieder Unglücksfälle. Beim Abdampfen des Äthyläthers (auch Isopropyläther usw.), bleiben die Oxydationsprodukte zurück und können in konzentrierter Form zu heftigen Explosionen führen. Diese Explosionen gefährden in erster Linie die Augen des Praktikanten, denn die Detonationen sind so heftig, daß ungezählte Glas-

splitter herumfliegen. Es ist daher die wichtige Aufgabe des Unterrichtes, derartige Vorfälle wenn möglich zu verhindern, indem die nötigen Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. Derartige Überlegungen haben mit der eigentlichen chemischen Forschung wenig zu tun, aber die Wissenschaft hat alles Interesse daran, ihren jungen Nachwuchs vor Schaden zu bewahren. Im folgenden sollen daher die wichtigsten Punkte klargelegt werden.

Die Chemie der Ätherperoxyde ist allgemein be-

kannt, so daß hier nichts darüber gesagt zu werden braucht. Dagegen ist es wichtig zu erfahren, wie man die Bildung der Peroxyde verhindert und wie man einmal gebildetes Peroxyd unschädlich macht.

Die Vorschläge zur Zerstörung der Ätherperoxyde sind wenig befriedigend, weil man dabei den trockenen Äther mit wässrigen Lösungen schütteln muß. BRANDT¹ empfiehlt z. B. eine wässrig schwefelsaure Ferrosulfatlösung, welche tatsächlich die Peroxyde momentan reduziert. Er findet auch, daß aktiviertes Aluminium sich dazu eignet, aber auch hier muß man Wasser zusetzen. Die katalytische Zersetzung der Peroxyde bewirkt, daß elementarer Sauerstoff entsteht, so daß auch diese Methode unbefriedigend ist. BRANDT gibt auch an, daß eine «Kupfer-Zink-Koppel» nicht befriedigende.

Demgegenüber finde ich, daß Kupfer-Zink sehr wohl befähigt ist, Ätherperoxyde zu reduzieren, nur dauert die Reduktion längere Zeit, aber nicht so lange, daß das ein Nachteil wäre. Wenn man peroxydhaltigen Äther mit zweckmäßig verkupferten Zink zusammenbringt, dann verschwindet das Peroxyd praktisch vollständig. Es sei noch erwähnt, daß angenommen wird, daß metallisches Kupfer die Ätherperoxydbildung verzögert, dagegen finde ich, daß Kupfer nicht befähigt ist, einmal gebildetes Peroxyd zu zerstören.

Ich möchte noch bemerken, daß auch von anderer Seite die Frage nach den Ätherperoxyden eingehend studiert wurde. In dieser Beziehung verweise ich auf den interessanten Artikel von W. G. BAILEY und A. ROY² "Danger of Explosion in Handling Ether". Diese Autoren haben eine ganze Reihe von Substanzen untersucht um festzustellen, welche zur Zerstörung der Ätherperoxyde geeignet sind. Äther über einer Kupferspirale, Äther über Quecksilber, Äther über Quecksilberkupfer, Äther über Zinkkupfer, über Natriumamalgam. Die beiden Autoren empfehlen besonders Natriumamalgam. Auch sie sind der Meinung, daß vorgängig jeder Destillation des Äthers jeweils eine qualitative Bestimmung vorgenommen werde, weil keine der untersuchten Substanzen völlige Sicherheit garantiere.

Es wurde ferner von REIMERS³ festgestellt, daß es Inhibitoren gibt, die, dem Äther in minimalen Mengen zugesetzt, eine Oxydation des Äthers durch den Luftsauerstoff verhindern.

Nachfolgend findet man einen Vorschlag, um peroxydhaltigen Äther zu reduzieren und ihn nachher nicht oxydabel zu machen. Ich betone ausdrücklich, daß dieser Vorschlag weitgehend variiert werden kann, und es wäre höchst erwünscht, wenn die Kollegen sich Zeit nähmen, um diese wichtige Frage gründlich abzuklären.

Versuche

Äthyläther, der etwa sechs Monate in einer halbvollen Glasflasche gestanden hatte, wurde vorerst auf seinen Peroxydgehalt qualitativ untersucht. 10 cm³ des Äthers wurden in ein Reagenzglas gebracht und darauf ein gutes Jodkaliumstärkepapper, welches mit 2n-Salzsäure befeuchtet war, in den Äther eingetaucht. Nach wenigen Sekunden färbte sich das Reagenzpapper braun und nach einer Minute dunkelviolet. Damit war der Nachweis der Peroxyde einwandfrei erbracht, weil peroxydfreier Äther keine Färbung von Jodkaliumstärkepapper (mit 2n-Salzsäure befeuchtet) gibt.

Reduktion der Peroxyde. Auf je einen Liter käuflichen, peroxydhaltigen Äther werden 10 g Zinkstaub zugegeben, der wie folgt vorbehandelt wird.

Man schlämmt 10 g Zinkstaub mit etwa 50 cm³ Wasser heiß an und gibt unter Umschwenken 5 cm³ 2n-Salzsäure hinzu. Nach etwa zwanzig Sekunden gießt man die wässrige Flüssigkeit ab und wäscht mit Wasser zweimal nach. Darauf gibt man zu dem Zinkstaub, der mit 50 cm³ Wasser bedeckt ist, 5 cm³ 5prozentige Kupfersulfatlösung und schwenkt einige Male um. Nun gießt man die Flüssigkeit ab und wäscht dreimal mit etwas Wasser nach und darauf dreimal mit 20 cm³ Alkohol und zweimal mit je 20 cm³ Äther. Das Auswaschen erfolgt, um Salze und Alkohol möglichst zu entfernen. Es wird eine Art Zink-Kupfer-Schwamm erhalten, den man zu dem zu reduzierenden Äther gibt. Die Flasche wird regelmäßig, z. B. immer nach einer Stunde, umgeschüttelt und im Dunkeln zwei Tage aufbewahrt. Die Reaktion auf Peroxyde ist nun praktisch verschwunden. Die Jodreaktion tritt aber auch mit peroxydfreiem Äther manchmal auf, aber man lasse sich dadurch nicht täuschen. Die Bildung der Peroxyde erfolgt so rasch, daß nach einiger Zeit, auch bei peroxydfreiem Äther eine schwache Jodreaktion auftreten kann, weil sich während der Prüfung geringe Mengen Peroxyd bilden können, wenn Luft hinzutritt.

Wenn die Reduktion beendet ist, gibt man zu dem Äther, ohne das Zinkkupfer zu entfernen, gemäß dem Vorschlage von REIMERS zwei Milligramm reines Diphenylamin hinzu. Ein so stabilisierter Äther ist wochenlang vor der Oxydation geschützt, besonders wenn man ihn im Dunkeln aufbewahrt. Im Zweifelsfalle muß man die Jodreaktion ausführen, was höchstens fünf Minuten dauert. Es sei noch gesagt, daß man den reduzierten Äther natürlich auch von Kupferzink abgießen und darauf das Diphenylamin zusetzen kann.

Bei sehr stark oxydiertem Äther muß man die Zink-Kupfermenge vergrößern und durch einen Versuch feststellen, ob die oben angegebene Menge genügt.

Die Frage, ob man an der Stelle von Diphenylamin nicht auch andere Inhibitoren verwenden kann, wurde

¹ Chem.-Z. 51, 981 (1927).

² W. G. BAILEY und A. ROY, J. Soc. Chem. Ind. 1946, 421.

³ Quart. J. Pharm. 19, 172—187 (1946).

bisher nicht studiert, weil es mir in erster Linie wichtig scheint, wenigstens eine Methode zu haben, welche es ermöglicht, peroxydfreien Äthyläther herzustellen. Natürlich handelt es sich hier nur um eine Laboratoriumsvorschrift. Ob man statt Diphenylamin Hydrochinon, 2-Phenyl-Naphthylamin usw. verwenden kann, muß noch geprüft werden. Derartige Inhibitoren spielen bekanntlich als *Antioxydiser* in der Kautschukindustrie eine große Rolle.

Die Gefahren, denen die Studierenden ausgesetzt sind, haben in den letzten Jahren stark zugenommen. Die Überfüllung der Laboratorien erschwert eine sorgfältige Kontrolle der Praktika ungemein. Der Student ist sich der Gefahren, denen er ausgesetzt ist, meist gar nicht bewußt. Sein jugendlicher Optimismus, den man nur fördern soll, verhindert ihn zu erkennen, daß sozusagen jede chemische Reaktion gegebenenfalls Gefahren in sich birgt. Mit bloßen Empfehlungen zur Vorsicht wird wenig erreicht. Wenn einmal ein Unglücksfall eintritt, dann wird dieser leicht vergessen, um so mehr, als immer neue, unerfahrene Studenten kommen. Sogar als verant-

wortlicher Leiter eines Institutes kann man gelegentlich übersehen, daß gewisse Vorsichtsmaßnahmen vernachlässigt werden.

Als bekanntes Beispiel sei erwähnt, daß in den Laboratorien an vielen Stellen angeschlagen ist: *«Tragen Sie bei der Arbeit Schutzbrillen!»* Das ist im Grunde genommen eine fragwürdige Maßnahme. Der Student liest diese Anschläge. Er denkt: *«Mir kann nichts passieren»*, und arbeitet trotz der Warnung ohne Schutzbrille.

Ich schlage daher vor, daß man an jedem chemischen Institute kategorisch verlangt, *daß immer Schutzbrillen getragen werden*. Jeder Praktikant soll mit dem Arbeitsinventar eine gut konstruierte Schutzbrille aus Kunstglas erhalten, welche er immer beim Arbeiten tragen muß. Unterläßt er dieses, dann muß er gebüßt werden. Es ist die Sache der verantwortlichen Professoren, der oberen Behörden und der Versicherungsgesellschaften, dafür zu sorgen, daß dieser Vorschrift strikte nachgelebt wird. Durch regelmäßige Kontrollen muß diese Vorschrift rigoros durchgeführt werden.