

	Abdampfdruckstand im Liter		Suspendierte Stoffe		Chlor- gehalt	Ammo- niak	N ₂ O ₃	N ₂ O ₅	Sauerstoff- verbrauch zur Oxy- dation	Keim- zahl auf 1/ccm
	Trocken- substanz	Glühverlust	Trocken- substanz	Glühverlust						
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l						
München	205,8	78,9	27,5	10,2	1,1	0	0	1,0	3,0	890
Freising	225,0	87,5	52,5	31,2	3,6	1,0	0,5	1,9	4,8	11975
Landshut von Dr. Willemer	236,9	213,3	54,9	50,1	2,6	Spuren		2,99	1,76	3830

lauf bemerkbar machen. Schon im Jahre 1912 wurden deshalb von Prof. Dr. Ilzhöfer an der Isar Untersuchungen vorgenommen, die sich auf 12 Monate erstreckten und im Verwaltungsbericht der Haupt- und Residenzstadt veröffentlicht wurden. Die sich aus den Untersuchungen ergebenden Mittelwerte und die von Dr. Willemer in Landshut durchgeführten Untersuchungen zeigen deutlich, daß sich der Einfluß der Münchener Abwässer in Freising noch stark bemerkbar machte und auch in Landshut noch nicht verschwunden war.

Die Folgen dieser jahrelangen Einleitung nicht geklärter Abwässer äußerten sich vornehmlich in einer starken Verpflanzung des Flußlaufes. Unzählige Schlammwürmer belebten die mit Schlamm verlagerte Flußsohle. Der einst reiche Fischbestand an hochwertigen Fischen, wie Äschen und Huchen, wurde vernichtet, nur mehr unedle Fische, wie Barben und Nasen, konnten in dem verschmutzten Flußlauf ihr Leben fristen; doch auch von diesen sind in wasserarmen Zeiten viele ein Opfer der Verunreinigung geworden.

Mit der Fertigstellung des Wasserkraftunternehmens fließt nun bei Mittelwasserführung über das Wehr nahezu kein Wasser. Andrängendes Grundwasser und zufließende Seitenbäche sorgen aber dafür, daß schon kurz unterhalb des Wehres bereits wieder Wasser, und zwar vollständig reines Grundwasser dahinfließt.

Durch den Ausbau der Kläranlage, deren vorgeklärte vorerst noch nicht biologisch gereinigte Abwässer in den Werkkanal geleitet werden, ist schon jetzt eine Besserung der Verhältnisse in der Isar erzielt worden. Mit der Inbetriebnahme der Abwasserfischeichanlagen wird die Reinigung soweit gehen, daß von der Einleitung der städtischen Abwässer in der Isar nichts mehr zu bemerken sein wird.

Dann werden auch wieder Fische unseren Fluß bevölkern, und durch die Auen und Städte unterhalb Münchens wird nicht mehr ein verschmutzter brauner Fluß, sondern wieder wie einst, die grüne Isar fließen. [A.142.]

Über die Einwirkung von Paraldehyd auf Kaliumjodid.

Von RUDOLF HANSSEN, Tübingen.
(Eingeg. 16. Juni 1926.)

Wachhausen veröffentlichte 1897 eine Mitteilung¹⁾, nach der Paraldehyd aus den Jodiden des Kaliums, Natriums und Eisens Jod in Freiheit setzen solle. Eine Erklärung für diese Erscheinung wurde meines Wissens bisher nicht gegeben. Es erscheint auffallend, daß der Paraldehyd, der ein Polymerisationsprodukt des stark reduzierenden Acetaldehydes und selbst schon als Reduktionsmittel verwandt worden ist²⁾, oxydierende

¹⁾ Wachhausen, Pharm. Ztg. 42, 95; C. 1897, I 493; siehe auch Beilstein, Handbuch der org. Chemie, 3, I, 471; Meyer-Jacobsen, Lehrbuch der org. Chemie, 2, I, 712.

²⁾ Oechsner de Coninck und Chauvenet, Chem. Zentr. 1906, I, 992.

Eigenschaften zeigen solle. Diese Bedenken waren die Ursache für eine Nachprüfung der Erscheinung.

Die Methode war eine quantitative Verfolgung der erwähnten Reaktion, d. h. die titrimetrische Bestimmung der Jodmenge, die von einer bestimmten Menge Paraldehyd in Freiheit gesetzt wird. Es wurden in jedem Falle 5 ccm Paraldehyd mit 100 ccm einer frisch hergestellten 10 %-igen Kaliumjodidlösung 20 Minuten geschüttelt, und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung titriert. Der verwandte Paraldehyd wurde in üblicher Weise aus Acetaldehyd mit wenig konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, durch wiederholtes Ausschütteln mit Sodälösung von jeder Spur Säure befreit und durch abwechselndes Ausfrieren und Destillieren an der Kolonne gereinigt. Zur Untersuchung gelangten Paraldehyde verschiedenen Reinheitsgrades und Alters.

Es wurden gefunden:

1. ein bestimmter Paraldehyd macht zu bestimmter Zeit eine bestimmte Jodmenge frei: 5 ccm Paraldehyd verbrauchten in vier Versuchen 0,38; 0,39; 0,38; 0,38 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung.

2. Die Zeit der Einwirkung des Kaliumjodids ist auf die Jodmenge ohne Einfluß; 5 ccm desselben Paraldehyds verbrauchten nach einstündigem Schütteln mit der Kaliumjodidlösung in zwei Versuchen 0,38; 0,38 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung.

3. Die Jodmenge wächst mit dem Acetaldehydgehalt des Paraldehyds. Sie ist, in Molen berechnet, stets wesentlich geringer als der Acetaldehydgehalt; relativ um so geringer, je größer letzterer ist:

Angewandte Menge	Alter des Paraldehyds	Proz. Acetaldehyd	ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung	Molverhältnis J ₂ : CH ₃ CHO
5 ccm	3 Tage	0,05—0,08	0,38	1 : 3,0—4,7
5 ccm	3 Tage	0,75	1,25	1 : 13,7
5 ccm	3 Tage	2,46	1,43	1 : 41,6

4. Die Jodmenge wächst mit dem Alter des Paraldehyds. Sie bleibt stets wesentlich geringer als der Acetaldehydgehalt, doch wird sie relativ um so größer, je älter der Paraldehyd ist:

Angewandte Menge	Alter des Paraldehyds	Proz. Acetaldehyd	ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung	Molverhältnis J ₂ : CH ₃ CHO
5 ccm	Frisch dargestellt	1,13	0,14	1 : 177,1
5 ccm	24 Stunden	1,34	0,20	1 : 145,0
5 ccm	48 Stunden	1,77	0,38	1 : 100,5

Der Acetaldehydgehalt wurde nach der Hydroxylaminmethode bestimmt.

Nach diesen Befunden konnte die Oxydation des Kaliumjodids kaum eine spezifische Eigenschaft des Paraldehyds sein. Es mußte sich ein Paraldehyd darstellen lassen, der die Reaktion nicht zeigte. Das gelang leicht auf folgende Weise.

Etwa 100 g möglichst reiner Paraldehyd wurden mit 100 ccm einer frisch dargestellten 10%igen Kaliumjodidlösung 20 Minuten geschüttelt, das ausgeschiedene Jod mit einem kleinen Überschuß $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung weggenommen, der Paraldehyd im Scheidetrichter abgetrennt, mit viel Chlorcalcium kurze Zeit getrocknet und im Stickstoffstrom destilliert. Der resultierende Paraldehyd siedete bei 121–22°, schmolz bei 12,4°, zeigte, auch noch nach zehn Tagen, mit Kaliumjodid keine Spur einer Jodausscheidung und enthielt keine meßbare Menge Acetaldehyd.

Wurde der wie vorher mit Kaliumjodidlösung behandelte Paraldehyd nach dem Abtrennen und Trocknen jedoch an der Luft destilliert, so enthielt der übergehende Paraldehyd 0,06–0,07 % Acetaldehyd und zeigte eine, wenn auch sehr schwache, Jodausscheidung, die sich jedoch schon nach 24 Stunden merklich verstärkt hatte.

Es ist somit erwiesen, daß völlig reiner Paraldehyd die von Wachhausen mitgeteilte Eigenschaft nicht zeigt. Es hat sich bestätigt, daß ein solcher Paraldehyd sehr beständig ist³⁾; enthielt er jedoch nur geringe Mengen Acetaldehyd bzw. des unbekannten jodausscheidenden Körpers, so schritt der Zerfall rasch vorwärts.

Über die Natur dieser oxydierenden Beimengung sind vorläufig nur Vermutungen möglich. Man könnte an Peressigsäure oder Acetperoxyd denken, die beim Zerfall des Paraldehyds neben viel Acetaldehyd in geringer Menge gebildet würden. Man müßte dann allerdings annehmen, daß der hierbei in statu nascendi auftretende Acetaldehyd besonders zur Oxydation zu derartigen Perverbindungen neigt, denn verdünnte wässrige Lösungen reinen, paraldehydfreien Acetaldehyds zeigten auch nach dreitägigem Stehen und häufigem Durchschütteln mit Luft keine Spur einer Einwirkung auf Jodkalium. Untersucht wurden wässrige Aldehydlösungen mit 0,054, 0,68 und 2,44 % Acetaldehyd. Dagegen wurde beobachtet, daß technisch reiner Acetaldehyd, der noch etwa 1 % Paraldehyd enthielt, schon nach kurzer Zeit Jod frei machte.

In diesem Zusammenhang erscheint es interessant, daß beim Spalten des Paraldehyds in Acetaldehyd durch Destillieren mit Säuren gegen Ende der Destillation schon heftige Explosionen beobachtet wurden⁴⁾, was auf die Bildung explosibler Perverbindungen beim Zerfall des Paraldehyds schließen läßt.

Verfasser hält die Anwesenheit von Peressigsäure für wahrscheinlich, von der berichtet wird, daß sie im Gegensatz zu Acetperoxyd momentan aus Kaliumjodid das Jod quantitativ in Freiheit setze, so daß diese Reaktion schon zur quantitativen Bestimmung der Peressigsäure in ihren Lösungen verwandt wurde⁵⁾. Die untersuchten Paraldehyde hätten danach 0 % bis 0,1 % Peressigsäure enthalten. Frisch dargestellter, durch Destillation in üblicher Weise gereinigter Paraldehyd enthielte demnach noch etwa 0,01 % Peressigsäure, die die von Wachhausen beschriebene Reaktion hervorruft.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung der Herren Dr. Weibezahn und Dr. Lösch, denen für ihre lebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle mein besonderer Dank ausgesprochen sei, im Laboratorium der Essigsäureabteilung der A.-G. für Stickstoffdünger in Knapsack bei Köln angefertigt. [A. 161.]

³⁾ Richter, Chem. Zentr. 1913, II, 238.

⁴⁾ Houben-Weyl, Die Methoden der org. Chemie, 2, III, 1041.

⁵⁾ Clover u. Houghton, C. 1904, II, 764; D'Ans u. Friederich, Z. anorg. Ch. 73, 356; Chem. Zentr. 1912, I, 977; Baeyer u. Villiger, B. 33, 1575.

Das Reagensglas.

(Ein Beitrag zur Normung.)

Von Dr. M. PIORKOWSKI, Berlin.

(Eingeg. 11. Sept. 1926.)

Gelegentlich einer Arbeit, die ich unternahm, um die Gebrauchsfähigkeit von Reagensgläsern für bakteriologische bzw. für chemische Untersuchungszwecke festzustellen, bemühte ich mich, in Fachblättern, in bakteriologisch-chemischen Zeitschriften technische oder literarische Hinweise zu finden. Aber zu meinem nicht geringen Erstaunen waren solche nicht einmal in den Lehrbüchern nachzuweisen, obwohl ich eine große Anzahl derselben danach durchforscht habe. — Der Name „Reagensglas“ wird täglich im Munde des Fachmannes geführt. Ganz allgemein wird die Gebrauchsart der Reagensgläser als bekannt vorausgesetzt, und wohl darum ist fast nirgends seine Typisierung genügend gewürdigt, seine Form und sein Nutzungszweck nur ausnahmsweise erwähnt.

Nur in der „Schule der Chemie“ von Stöckhardt, einem vormals viel benutzten Lehrbuch, ist die Bemerkung gemacht, daß „die Probiergläser zylindrische Glasgefäße mit einem halbkugelförmigen Boden sind. Damit sie beim Kochen nicht springen, muß der Boden gleichförmig ausgeblasen und nicht von zu dickem Glase sein“. Auch in dem alten Nachschlagewerk „Das Buch der Erfindungen, Gewerbe und Industrien“ ist nur in der Einleitung über die chemischen Grundbegriffe eine ganz kurze Abhandlung verzeichnet: „Sie stellen zwar nichts weiter dar als dünnwandige Glaszylinder, von 10–15 cm Höhe und etwa 1,25 cm Durchmesser, aber man kann vielleicht behaupten, daß ihr Gebrauch für die heutige Kultur ebenso folgenreich und fördernd gewesen ist, wie die Einführung von Metalltypen an Stelle der geschnitzten Holzbuchstaben.“ Und weiter wird darauf hingewiesen, daß ohne dieses durchsichtige Glas tausenderlei Veränderungen und Erscheinungen verborgen geblieben wären, auf die hin der Chemiker seine Schlüsse fast mit unfehlbarer Sicherheit ziehen kann.

In diesen beiden Notizen also, besonders in der letzteren fand ich zum erstenmal eine Hervorhebung, ein gerechtes Loblied zugleich auf das Reagensgläschen angestimmt, das sonst merkwürdigerweise und doch durchaus mit Unrecht so stiefmütterlich behandelt ist. Selbst das sonst so eingehende „Handwörterbuch der Naturwissenschaften“ von Teichmann bringt nur zwei Zeilen über die Ausführung chemischer Reaktionen, deutet aber doch auf dasselbe als „Sinubild des chemischen Apparates“ hin.

Ebenso ist in bakteriologischen Lehrbüchern über die Benutzung der Reagensgläser leicht hinweggegangen. In dem großen „Handbuch der pathogenen Mikroorganismen“ von Kolle und Wassermann ist in dem ersten Bande bei der Herstellung von Nährböden nur ein Passus erwähnt, nach dem bei der Sterilisation derselben nur Glas verwendet werden soll, das kein Alkali mehr abgibt. Ebenso schreibt auch Heim, „Lehrbuch der Bakteriologie“ ganz kurz, daß die Reagensgläser aus gutem Material gefertigt sein müssen, so daß sie mehrmalige trockene Sterilisation aushalten, ohne Risse zu bekommen.

Um Glas auf Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien zu prüfen, sind verschiedene Angaben gemacht, die teilweise seine Zusammensetzung, teilweise seine Angreifbarkeit durch Säuren und Laugen betreffen. Eine Gleichartigkeit seiner Zusammensetzung war bisher nicht möglich und wissenschaftlich nicht zu begründen, da es, wie Zschimmer sich ausdrückt, „technisch den Inbegriff von chemisch weit verschiedenen Stoffen bedeutet, deren physikalische Eigenschaften innerhalb konventioneller oder durch den Gebrauch bestimmter Grenzwerte liegen“.

Man wird mir vielleicht einwenden, daß der Reagensglasbegriff ein selbstverständlicher ist, daß er einer bestimmten Gattung angehört oder dergleichen — aber das wäre kein allgemein gültiger Beweis.

Es kam darauf an, eine Norm der meist üblichen Reagensgläser festzustellen, besonders für bakteriologische Gebrauchszwecke, wo sie ja zumeist für Nährböden in Anspruch genommen werden. Die Konstanz der Alkalinität, ihre Sterilisierfähigkeit, Beständigkeit, Dauerhaftigkeit, die Glasqualität gemeinhin; aber auch die verschiedentlichen Größenverhältnisse,