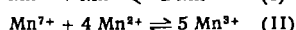
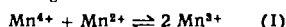


Unterschiede aufweist und auch in ein und demselben Gewässer, z.B. in einem mit Abwasser beladenen Fluß, stark schwanken kann. Empirisch auszuschließen ist die Elektrolytwirkung auf die Reststrommessung in allen Gewässern, die annähernd gleiche Gesamtkonzentrationen aufweisen. In solchen Fällen ist die relativ geringe Abweichung von $\pm 5\%$ der elektrochemischen Sauerstoff-Werte von den chemischen, nach Winkler ermittelten festgestellt worden. Selbst unter ungünstigsten Bedingungen, wenn der Elektrolytgehalt in weitesten Grenzen schwankt, ist es jedoch möglich, Sauerstoff-Minima schnell und eindeutig zu erkennen. Für diesen Zweck ist nicht einmal die für genauere Untersuchungen aufzustellende Sauerstoff-Eichkurve erforderlich. Das Sauerstoff-Lot stellt daher trotz gewisser Mängel, die noch zu überwinden sind, ein wichtiges Arbeitsgerät sowohl für theoretisch-wissenschaftliche Forschungen als auch für die Abwasser- und Hygiene-praxis dar.

FREIER, Berlin: *Neue Methoden zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs in Gegenwart reduzierender Stoffe.*

Rationelle Analysenmethoden zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes, insbes. in Gegenwart reduzierender Stoffe, sind erforderlich. Besonders geeignet ist die elektrische Methode, die den Vorzug der ungestörten kontinuierlichen Aufzeichnung des O_2 -Gehaltes gestattet. Sie dürfte Aussicht haben, als absolutes Maß für die Sauerstoff-Einheit von einem γ zu dienen. Die chemische Analyse ist gleichfalls sehr wichtig.

Es wird eine Modifizierung der Winkler-Methode vorgeschlagen, wobei eine Mangan-(III)-Lösung dazu benutzt werden kann, definierte Sauerstoff-äquivalente Anfärbungen mittels o-Toluidin herzustellen und zur Erfassung der die Analyse störenden Stoffe analysengleiche Zusätze zu machen. Im sauren Medium ($pH = 0-1$) sind nämlich die Gleichgewichte



fast restlos nach der rechten Seite im Sinne der Bildung von Mn^{3+} -Ionen verschoben, die im weiteren Verlauf der Analyse mit dem Redox-Indikator o-Toluidin bzw. mit KJ-Lösung und Stärke unter Bildung von blauer Jodstärke gemäß der Gleichung



reagieren. Man kann sich nun gemäß der Gleichung II aus einer eingestellten Permanganat-Lösung, die mit konz. Phosphorsäure versetzt ist, durch Zugabe von Mn^{2+} -Ionen eine Mangan-(III)-Lösung von definiertem und der Mangan-(VII)-Lösung äquivalentem Oxydationsvermögen leicht herstellen. Entscheidend ist die Tatsache, daß die gleichen Mangan-(III)-Ionen bei der Analyse entstehen und mit dem o-Toluidin unter den gleichen Bedingungen reagieren. Hierauf wird die Exaktheit der kolorimetrischen Sauerstoffanalyse auf der Basis von Mn^{3+} -Ionen von Freier begründet.

MÜLLER-MANGOLD, Ibbenbüren: *Beobachtungen bei der Reinigung von Weizenstärkefabrik-Abwasser mit einer Versuchstropfkörperanlage.*

Eingehend behandelt wurde die Entstehung und Zusammensetzung der der vollbiologisch arbeitenden Versuchsanlage zugeführten Abwässer unter Berücksichtigung des Einwohnergleiches und des biochemischen Sauerstoffbedarfs in 5 Tagen (BSB₅).

Die mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpften Versuche führten zwar bei einer Belastung von etwa 1000–1200 g BSB₅/m³ Körper/Tag, einer Raumbelastung von ca. 3 m³ Abwasser/m³ Körper, einer Flächenbelastung von ca. 0,45 m/h und einem prozentualen Abbau im Tropfkörper von 65–84% zu einem fäulnisunfähigen Ablauf. Der nur als Notbehelf beschränkte Weg der 30–50-fachen Verdünnung mit frischem Leitungswasser vor Eintritt in den Tropfkörper scheidet aus wirtschaftlichen, technisch-biologischen und in allererster Linie wasserrechtlichen Gründen von vornherein ganz aus. Für Großanlagen kommen nur entweder eine Stufenreinigung durch Hintereinanderschaltung „mehrerer“ Tropfkörper oder eine Verdünnung durch vielfache Rückführung in Frage, um einen fäulnisunfähigen Ablauf zu garantieren. Durch dosierten Zusatz von Ammonphosphat und bzw. oder Mitverarbeitung von häuslichen Abwässern dürfte sich der biologische Abbau im Tropfkörper noch beschleunigen lassen. Mit Rücksicht auf die evtl. Einschaltung von Nach- und Vorbecken in den Kreislauf und die damit im Winter verbundene Möglichkeit der Abkühlung und Leistungsminderung des Tropfkörpers werden besondere Maßnahmen erforderlich sein. H. [VB 426]

Rundschau

Qualitative und quantitative Mikrogasanalysen werden von H. Wirth nach der Desorptions-Wärmeleitfähigkeitsmethode ausgeführt. Die Identifizierung bzw. die Analyse binärer Gasfraktionen gelingt durch Messung der Wärmeleitfähigkeit bei bekanntem Druck. Die in einer Gasbürette abgemessene Probe wird in ein U-Rohr übergeführt und dort an Aktivkohle adsorbiert, zur Verdünnung ist letztere mit dem Mehrfachen an inaktivem Material vermischt. Das U-Rohr taucht zu $\frac{1}{2}$ in flüssige Luft, oben ist es beheizt. Eine Vortrennung der Bestandteile tritt schon bei der Adsorption ein, die feinere Trennung beim langsamen Senken der flüssigen Luft. Das desorbierte Gas gelangt in einen Apparatenteil, der mit Hg-Ventilen beiderseits verschlossen werden kann. Hier wird in einem McLeod-Manometer der Druck und in einer Meßzelle die Wärmeleitfähigkeit gemessen. Die Drucke sollen $< 10^{-1}$ Torr sein, dann ist die Wärmeleitfähigkeit der Gase eine lineare Funktion des Druckes, die für jedes Gas charakteristisch ist. Mittels einer Diffusionspumpe und einer Töplerpumpe wird jede Fraktion wieder in die Gasbürette zurückgepumpt und dort gemessen. Für eine Analyse werden einige $\frac{1}{10}$ bis 1 ml Gas benötigt. (Mikrochemie 40, 15–19 [1952]). —Bd. (789)

Die Bestimmung des Strontiums als Oxalat gibt nach T. Matsumoto brauchbare Werte, wenn Strontium mit überschüssiger Ammonoxalat-Lösung bei pH -Werten über 3 aus nicht zu großem Volumen gefällt und zum Auswaschen des Niederschlages 50-proz. Alkohol verwendet wird. Die Bestimmung ist gravimetrisch nach Trocknen bei 100–105 °C (Auswage als Monohydrat) oder titrimetrisch mit Permanganat möglich. (Bull. Chem. Soc. Japan 25, 242–244 [1952]). —Bd. (790)

Die kolorimetrische Bestimmung des Silbers mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin ist nach G. C. B. Cave und D. N. Hume sehr empfindlich gegen Änderungen der Reagenz-, Neutralsalz- und Säurekonzentration, Temperatur, Art der Reagenzzugabe und des Durchmischens und Pelichtung. Sie wird schon durch kleine Mengen Cl^- und SCN^- gestört. Wenn alle Arbeitsbedingungen genau reproduziert werden, läßt sich von 1,5 bis

20 μg Ag eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ erreichen. Nach Einstellen des Neutralsalzgehaltes auf einen bestimmten Wert wird die Probeflösung im Quarzgefäß (Borosilicat-Gläser adsorbieren Silber) mit Salpetersäure bei nicht zu hoher Temperatur zur völligen Trockne gedampft und mit 24 ml H_2O aufgenommen. Von nun an wird die Lösung bis zur Messung bei 25 °C gehalten. Mit Kaliumhydroxyd wird gegen Phenolphthalein neutralisiert und dann nacheinander 10,00 ml einer Pufferlösung (90 g $NaHSO_4 + 200$ g Na_2SO_4 in 1000 ml), 3,0 g Rohrzucker, 3,00 ml Aceton und 2,000 ml der Reagenslösung (45,0 mg p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in 500 ml abs. Alkohol gelöst, filtriert und dunkel aufbewahrt) zugegeben. Nach Auffüllen auf 50 ml und 1 h Stehen im Dunkeln wird bei 470 m μ gegen eine in gleicher Weise behandelte Blindprobe gemessen. (Analyt. Chemistry 24, 1503–1505 [1952]). —Bd. (790)

Fluor-Verbindungen des Rutheniums, RuF_3 und K_2RuF_6 , stellen E. E. Aynsley, E. D. Peacock und P. L. Robinson dar. RuF_3 wurde aus den Elementen bei 300° erhalten, mit einem Jod-Überschuß bei ca. 150° behandelt, wobei JF_5 entsteht und das Rutheniumtrichlorid als nichtflüchtiger Rückstand hinterbleibt: $5 RuF_3 + J_2 = 5 RuF_5 + 2 JF_5$. RuF_3 : dunkelbraunes mikrokristallines Pulver, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, wird von siedender H_2SO_4 oder HNO_3 zersetzt. Es entsteht auch bei der Reduktion des Pentafluorids mit Schwefel bei > 200 °C. — Fluor reagiert bei 150–200 °C mit K_2RuCl_6 unter Cl_2 -Entwicklung und Bildung eines weißen, kristallinen Pulvers, dem $K-Ru^{VI}$ -Fluorid. Wasser hydrolysiert zu Ruthenat, das eine orangefarbene Lösung mit dem charakteristischen Geruch von RuO_4 bildet. (Chem. a. Ind. 1952, 1002). —Ma. (794)

Halogene in organischen Verbindungen können papierchromatographisch nachgewiesen werden, wie T. Ando und S. Ishii angeben. Die Substanz wird, wie bei der Lassaigne-Probe mit Natrium erhitzt und die Natrium-halogenide durch aufsteigende Papierchromatographie in einer Mischung Butanol-Piccolin-Wasser bei 5–10° getrennt. Natriumsulfid und -Rhodanid, die bei der

Reduktion aus Schwefel- und Stickstoff-haltigen Produkten entstehen, stören nicht. Der Nachweis geschieht durch Besprühen mit Silbernitrat, Auswaschen und Behandeln mit Schwefelwasserstoff. Halogenid zeigt sich durch einen braunen Fleck. Für Jod ist eine spezifische Stärkemethode empfindlicher. (Bull. Chem. Soc. Japan 25, 106 [1952]). —J. (808)

Eine neue Bestimmungsmethode von Ligninsulfosäure in Sulfittzellstoffablauge wurde von R. Senju angegeben. Als Fällungsmittel der negativen Makromolekel dient das hochmolekulare Amin Polyglucosamin in n/100 Lösung. 5 ml der zwanzigfach verdünnten Ablauge werden mit 5 ml des Reagenzes versetzt und die trübe Lösung gegen eine n/400 Lösung von Polyvinylalkohol-Schwefelsäure-ester titriert. Am Endpunkt wird die Lösung augenblicklich klar. Bei verdünnten Lösungen macht man zweckmäßig von der Metachromasie des Toluidinblaus als Indikator Gebrauch. Da das Äquivalentgewicht der Ligninsulfosäure (380) bekannt ist, hat man so eine rasche und sanftere Methode zur Verfolgung des Sulfittkochprozesses, die den bisherigen überlegen ist. (Bull. Chem. Soc. Japan 25, 131 [1952]). —J. (809)

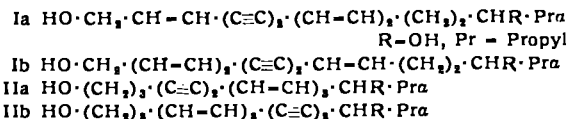
Eine Methode zur Darstellung der biologisch wichtigen Oxalessäure (Oxymaleinsäure) gibt J. C. Roberts an. Sie ist eine Modifikation des Verfahrens von Wohl (Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 2294 [1907]). 20 g Weinsäure werden mit einer Mischung aus 44 ml Essigsäureanhydrid und 0,6 ml konz. Schwefelsäure 10 min am Rückfluß gekocht und acetyliert. 20 g der Diacetylweinsäure schüttelt man bei Raumtemperatur mit 40 ml reinem trockenem Pyridin. Nach raschem Zugabe von 12 ml Eisessig erwärmt sich die Mischung. Sie wird sofort mit Eis gekühlt, wobei das Pyridinsalz des Oxymaleinsäure-anhydrids, Fp 108/09°, auskristallisiert, das abgesaugt und mit eiskaltem Äther ausgewaschen wird. Man gibt das Salz zu eiskalter konz. Salzsäure; nach 15 min kristallisieren aus der dunkelgrünen Lösung weiße Kristalle von Oxalessäure, die abfiltriert und mit wenig eiskaltem Chloroform nachgewaschen werden. Die 6,5 g Roh-Säure werden in 65 ml Aceton gelöst und nach dem Entfärben mit Tierkohle mit 250 ml siedendem Chloroform abgeschieden. Die Kristallisation ist in 1 h beendet. Die Ausbeute an reiner Oxalessäure vom Fp 155° beträgt 4,4 g = 67 % der Theorie. Sie zerfällt bei Raumtemperatur bereits im festen Zustand in Brenztraubensäure und Kohlendioxyd, so daß sich der Schmelzpunkt beim Lagern stark ändert. Nach 5 Tagen sind 1,2 % der Säure decarboxyliert. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 3315). —J. (805)

Die Synthese von Pyrimidinen und Pyridinen aus Acetylen und Nitrilen beschreiben T. L. Cairns, J. C. Sauer und W. K. Wilkinson. Die Mischung wird im Autoklaven bei 175–200 °C geschüttelt; der Anfangsdruck beträgt 13 bis 17 Atü und wird durch Nachpressen von Acetylen aufrecht erhalten. Das Reaktionsgemisch wird destilliert und die Fraktionen spektral- und elementaranalytisch identifiziert. Aus 2 Mol Mononitril und 1 Mol Acetylen entstehen 2,4-disubstituierte Pyrimidine in Ausbeuten bis 50 %. Daneben erhält man nach $RCN + 2 HC \equiv CH = C_6H_4N(NH_2)$ 2-substituierte Pyridine. Mit Propionitril konnten isomere 2,4 und 2,6 Alkylamino-pyridine isoliert werden. Die Reaktion verläuft über das Acetylid, das entweder mit Nitril-Carbanion ($RCH \equiv CN$) oder mit nichtionisiertem Nitril reagiert. Im ersten Fall entsteht das Aminopyridin, im anderen das Pyridin oder Pyrimidin. (J. Amer. chem. Soc. 74, 3989 [1952]). —J. (804)

Eine Synthese natürlicher ungesättigter Fettsäuren, Tarirsäure und Petroselinsäure gelang P. B. Lumb und J. C. Smith. Das Li-Salz von n-Tridecin-(1) wird mit 1-Jod-3-chlorpropan umgesetzt und aus dem Reaktionsprodukt durch Malonesterkondensation Hexadecan-(4)-ylmalonsäure (Fp 84°) erhalten. Erhitzen der Dicarbonsäure auf 150° führt zu einer Octadecan-(6)-carbonsäure, die auf Grund des Schmelzpunktes (Fp 50–51°) mit der aus den Samen von *Picramnia Sow* isolierten Tarirsäure (Fp 50,5°) identisch ist. Aus der synthetischen Säure wird neben einer Tetrahydrostearinsäure (Stearinsäure) eine Dihydroverbindung, cis-Octadecan-(6)-carbonsäure (Fp 29,2°) erhalten, die mit der aus Umbelliferen-Arten isolierten Petroselinsäure (Fp 29,4–30°) identisch ist. (Chem. a. Ind. 1952, 358). —Ma. (754)

Die Konstitution von Oenanthotoxin und Ciutoxin als Triendinalkohole konnten E. Anei, B. Lythgoe, M. H. Silk und S. Trippett aufklären. Durch chromatographische Trennung wurden aus den Umbelliferen *Oenanthe crocata* und *Cicuta virosa* die krampferregenden, isomeren Substanzen Oenanthotoxin (I) und Ciutoxin (II), $C_{17}H_{22}O_3$, als farblose, kristallisierte, an der Luft und im Licht leicht zersetzliche Verbindungen erhalten (Fp 87°, $[\alpha]_D^{20}$ 30,5° und 54°, $[\alpha]_D^{25}$ –14,5°). Daneben wurden noch aus

Oenanthe Oenanthetol ($C_{17}H_{22}O$, Fp 71°), und Oenantheton $C_{17}H_{20}O$, Fp 46°, aus *Cicuta* Cicutol, ($C_{17}H_{22}O$, Fp 66°) isoliert. I und II besitzen 2 alkoholische OH-Gruppen. Hydrierungsversuche und oxydativer Abbau zeigten, daß allen genannten Verbindungen ein 7fach ungesättigtes n-Heptadecan-Gerüst mit O-Funktion an C_1 oder C_{11} oder beiden C-Atomen zugrunde liegt. Katalytische Reduktion von I und II mit Pd unter Aufnahme von 7 H_2 und nachfolgende CrO_3 -Oxydation führte zu einer Ketosäure, die nach Schmidtschem Abbau und Hydrolyse Dodecan-1,2-dicarbonsäure und n-Propylamin ergab. I und II enthalten ferner 2 Acetylen-Bindungen. Unter Heranziehung der UV- und Infrarotspektren, sowie der Ergebnisse weiterer Hydrierungsversuche und des oxydativen Abbaus wurde für I die Konstitution einer all-trans-En-diindien (Ia oder b)- und für II die einer all-trans-Triendiin-Verbindung (IIa oder b) nachgewiesen.



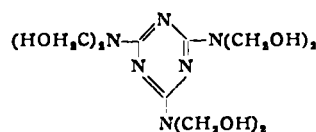
(Chem. a. Ind. 1952, 757). —Ma.

(753)

Erlöse, ein neues Trisaccharid, isolierte W. W. Rite, jr., in den Eastern Regional Research Laboratories. Erlöse war aus dem Einwirkungsprodukt von Honig-Invertase auf Rohrzucker in 11proz. Ausbeute zu erhalten, wenn der enzymatische Prozeß bei einem Gehalt von 24 % unveränderten Zuckers unterbrochen wurde. Hydrolyse von Erlöse mit Hefeinvertase oder verdünnter Säure gibt Fructose und Maltose, mit Honiginvertase Glucose und Saccharose. Erlöse wirkt nicht reduzierend und besitzt wahrscheinlich die Konstitution eines 4-(α -D-Glucopyranosyl)- α -D-fructofuranosids. (Chem. Engng. News 30, 4037 [1952]). —Ma. (752)

Die Polysaccharidkomponenten verschiedener Süßwasseralgen untersuchten L. Hough, J. K. N. Jones und W. H. Wadman. In der Klasse der Chlorophyceen gehörenden Alge *Nitella* wurde als Hauptbestandteil ein Cellulose-ähnliches Polyglucosan nachgewiesen. Das methylierte Material zeigte ähnliche Eigenschaften wie eine normale Methylcellulose und besaß eine hohe optische Drehung, die auf den β -1:4-Bindungstyp hinwies. Die *Cyanophyceae Oscillatoria* enthielt ein Amylopektin und Glykogen ähnliches Polyglucosan, das eine durchschnittliche Kettenlänge von 23–26 Glucose-Einheiten aufwies. Die *Cyanophyceae Nostoc* lieferte bei der Extraktion mit heißem Wasser ein komplexes, schleimiges Polysaccharid, das aus mindestens fünf neutralen Zuckern sowie Uronsäuren bestand. Der gereinigte Schleim enthielt ca. 30 % Hexuronsäuren, 60 % leicht abspaltbare Monosaccharide. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 3393). —Ma. (793)

Zur Behandlung des Mäuse-Asclites-Tumors wurde Hexamethylmelamin („Cilag 61“) von O. Eichler und W. Plewa geeignet gefunden. Das Triazin-Derivat schmilzt bei 135/139 °C. Da es in



saurer Lösung zur Bildung unwirksamer Polymerisate neigt, muß es injiziert werden, am besten als 1,4- bis 2-proz. Lösung in bidestilliertem Wasser. Die Substanz ist mit der DL_{50} von 0,8 g/kg Maus relativ wenig toxisch. 0,1 g/kg werden lange Zeit gut vertragen. Die cytostatische Wirkung in dieser Dosierung konnte bereits auch beim Menschen bestätigt werden, so daß es zur Behandlung Krebskranker empfohlen wird. (Arzneimittelforsch. 2, 359 [1952]). —J. (733)

Die krebserregenden Eigenschaften hochsiedender Petroleumfraktionen untersuchten W. A. Dietz und Mitarbeiter. Das Maß für die Stärke des cancerogenen Effekts ist die „Tumor-Wirksamkeit“. Diese erhält man aus dem Prozentsatz der Tumorträger nach mehrmaligem Aufstreichen der einzelnen Fraktionen auf die Haut von Mäusen einer Population von 30 Tieren und Auftragen der korrigierten Werte gegen die Zeit auf log/log-Koordinaten. Die Zeit 50proz. Tumor-Ausbeute (t_{50}) wird aus der Kurve abgelesen. Die Tumor-Wirksamkeit $10000/t_{50}$ ist mit 10 bis 15 Einheiten reproduzierbar und gibt die Geschwindigkeit der Tumorbildung durch eine bestimmte Substanz an. Hochsiedende Fraktionen der katalytischen und der Dampf-Cracking sind stark carcinogen. Die unter 350° siedenden Anteile sind dagegen unschädlich. Die Wirksamkeit ist an die polycyclischen Aromaten gebunden, deren Anteil durch Nachcracking in einem Kreislauf-Verfahren sehr stark vermindert werden kann, so daß solche Brennstoffe völlig harmlos sind. (Ind. Engng. Chem. 44, 1818 [1952]). —J. (738)